

**Univerzita Karlova  
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie



**Ondřej Veselý**

Příprava a charakterizace hierarchických zeolitů pro katalytické reakce  
Synthesis and characterization of hierarchical zeolites for catalytic applications

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

Mgr. Pavla Eliášová, Ph.D.

Praha, 2017

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje. Dále prohlašuji, že tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne:

Podpis:

**Poděkování:**

Rád bych tímto poděkoval své školitelce Mgr. Pavle Eliášové, Ph.D., za pomoc a vedení při řešení této práce. Rovněž bych chtěl poděkovat prof. Ing. Jiřímu Čejkovi, DrSc., za konzultace, cenné rady a připomínky při tvorbě práce, a dále všem z Oddělení syntézy a katalýzy na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, za podporu a pomoc při experimentech.

## **Obsah:**

|          |                                |    |
|----------|--------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>Úvod</b>                    | 5  |
| <b>2</b> | <b>Teoretická část</b>         | 6  |
| 2.1      | Historie                       | 6  |
| 2.2      | Struktura zeolitů              | 6  |
| 2.2.1    | MFI                            | 8  |
| 2.2.2    | MTW                            | 9  |
| 2.3      | Syntéza                        | 9  |
| 2.3.1    | Syntéza hierarchických zeolitů | 12 |
| 2.3.1.1  | Přímá syntéza                  | 12 |
| 2.3.1.2  | Dealuminace                    | 13 |
| 2.3.1.3  | Desilikace                     | 13 |
| 2.4      | Využití                        | 14 |
| 2.5      | Metody charakterizace          | 14 |
| 2.5.1    | XRD                            | 15 |
| 2.5.2    | FTIR                           | 15 |
| 2.5.3    | Adsorpce plynů                 | 16 |
| 2.5.4    | SEM                            | 17 |
| 2.5.5    | ICP-OES                        | 18 |
| 2.5.6    | NMR                            | 18 |
| <b>3</b> | <b>Experimentální část</b>     | 19 |
| 3.1      | Použité chemikálie             | 19 |
| 3.2      | Syntézy organických SDA        | 19 |
| 3.3      | Syntézy zeolitů                | 21 |
| 3.4      | Desilikace vzorků              | 23 |
| 3.5      | Instrumentace                  | 23 |
| <b>4</b> | <b>Výsledky a diskuze</b>      | 24 |
| 4.1      | Charakterizace organických SDA | 24 |
| 4.2      | Charakterizace zeolitů         | 28 |
| <b>5</b> | <b>Shrnutí</b>                 | 41 |
| <b>6</b> | <b>Literatura</b>              | 42 |

## 1 Úvod

Náplní této bakalářské práce je porovnat vlastnosti několika vybraných struktur zeolitů, mikroporézních hlinitokřemičitanů, které jsou významné mimo jiné svými katalytickými a adsorpčními vlastnostmi. Zkoumán je zejména povrch a přístupnost kyselých katalytických center hierarchických zeolitů. Jde o zeolity, jejichž struktura obsahuje kromě vlastního systému mikropórů také mesopóry. Takové zeolity mohou být připraveny několika rozdílnými způsoby a jejich vlastnosti se mohou lišit v závislosti na konkrétním způsobu syntézy.

Zkoumanými vzorky v této bakalářské práci jsou zeolit MFI, který je tvořen trojrozměrným systémem desetičetných kanálů a je rovněž významný svým využitím v průmyslu, a zeolit MTW s jednorozměrným systémem dvanáctičetných kanálů. Oba zeolity byly připraveny ve formách bez mesopórů, s mesopóry vytvořenými desilikací a s mesopóry vzniklými během syntézy. Od každého typu byly vždy připraveny dva vzorky s odlišnými molárními poměry křemíku a hliníku, Si/Al = 50 a 100.

Cílem práce bylo:

- Syntetizovat zeolity MFI a MTW v klasické mikroporézní formě bez hierarchické struktury
- Vytvořit hierarchickou strukturu aplikováním procesu desilikace na tyto vzorky
- Syntetizovat zeolity MFI a MTW v hierarchické formě „nanosponge“
- Charakterizovat všechny připravené vzorky:
  - Práškovou rentgenovou difrakcí
  - Stanovením texturních vlastností metodou adsorpce argonu
  - Měřením množství přístupných kyselých center metodou infračervené spektroskopie s využitím adsorpce pyridinu
  - Řádkovací elektronovou mikroskopií
  - Analýzou prvkového složení pomocí optické emisní spektrometrie

## 2 Teoretická část

Zeolity jsou skupinou krystalických hlinitokřemičitanů, jejichž struktura obsahuje periodicky se opakující systém pórů o stálé velikosti. V přírodě můžeme nalézt řadu zástupců zeolitů, jako například minerály stilbit, mordenit nebo chabazit. Po praktické stránce ale nejsou tyto minerály příliš zajímavé, jelikož přirozeně obsahují množství nečistot, což je zejména pro katalytické využití činí zcela nevhodnými. Z tohoto důvodu jsou upřednostňovány zeolity vyráběné uměle, u nichž kromě vyšší čistoty můžeme syntetizovat přesně definovanou strukturu, která je vhodná pro katalýzu konkrétní reakce.

### 2.1 Historie

Název „zeolit“ pochází z řeckých slov *zeo*, což znamená vřít, a *lithos*, kámen. Výraz lze tedy volně přeložit jako „vroucí kámen“. Tento název poprvé použil švédský mineralog Axel Cronstedt v roce 1756 poté, co jím zkoumaný minerál stilbit začal účinkem plamene uvolňovat vodní páru. [1] Prvotní snahy syntetizovat zeolity se potýkaly s problémy kvůli nedostačujícím metodám jejich charakterizace, jakými je dnes například běžně používaná prášková rentgenová difrakce, nebo adsorpce plynu. Z tohoto důvodu nebylo možné řádně popsat či rozlišit připravené struktury.

O významný pokrok v syntéze zeolitů se zasloužil Richard M. Barrer, který ke konci první poloviny minulého století úspěšně připravil řadu zeolitů hydrotermální syntézou, krystalizací ze směsi oxidů křemíku, hliníku a alkalického kovu ve vodném prostředí za zvýšené teploty [2]. Systematickým obměňováním poměrů jednotlivých složek, druhů alkalických iontů a reakčních podmínek navrhl postupy syntéz některých významných typů zeolitů a položil základ pro další výzkum. V šedesátých letech byla tato syntéza zdokonalena o použití organických bází, což umožnilo připravit nové struktury zeolitů a zeolity s vyšším obsahem křemíku. V roce 1978 byl úspěšně syntetizován silikalit-1, první čisté křemičitanový zeolit bez obsahu hliníku, který byl průlomovým objevem, především díky jeho hydrofobním vlastnostem. [3]

Dalším pokrokem pak byly v osmdesátých letech objevy hlinitofosforečnanů, jejichž struktura má iontovější charakter než struktura hlinitokřemičitanů [4], a titanosilikátů, jejichž přínosem je možnost provedení selektivních reakcí vyžadujících i jiná než kyselá aktivní centra. [2]

V současné době se výzkum zaměřuje zejména na studium hierarchických materiálů se systémem mikropórů i mesopórů, které umožňují provádět reakce větších molekul. Další oblastí zájmu jsou deriváty zeolitů obsahující organické komponenty, k nimž lze připojit různé funkční skupiny, které mohou být využity pro redoxní nebo bazickou katalýzu. [5]

### 2.2 Struktura zeolitů

Struktura zeolitů je tvořena tetraedry křemíku a hliníku,  $TO_4$  ( $T = Si$  nebo  $Al$ ), vzájemně propojenými přes atomy kyslíku ve vrcholech. Dva sousední tetraedry jsou spojeny vždy jen jedním atomem kyslíku. Tetraedr tvoří primární stavební jednotku. Propojením několika tetraedrů vznikají sekundární stavební jednotky (např. D4R...). Propojení těchto jednotek pak dává vzniknout složitějším strukturám obsahující systém pórů. Složení struktury se rovněž řídí Loewensteinovým pravidlem, které říká, že dva atomy hliníku nemohou navzájem sdílet

stejný atom kyslíku a být tak přímo propojeny. [6] Z této skutečnosti tedy vyplývá, že nejvyšší možný molární poměr křemíku a hliníku je 1:1.

Tabulka 1: Výběr několika struktur zeolitů, rozměrnost jejich porézních systémů (jedno-, dvou-, třírozměrný) a velikost pórů (dle počtu tetraedrů tvořících vstup)

| Typ struktury      | BEA         | LTA         | MEL         | MFI                      | MOR                      | MTW         |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------|-------------|
| Rozměrnost systému | 3R          | 3R          | 3R          | 3R                       | 1R                       | 1R          |
| Velikost pórů (nm) | 0,66 x 0,67 | 0,41 x 0,41 | 0,53 x 0,54 | 0,51 x 0,55; 0,53 x 0,56 | 0,65 x 0,70; 0,26 x 0,57 | 0,56 x 0,60 |
| Četnost pórů       | 12          | 8           | 10          | 10                       | 12; 8                    | 12          |

Velikost pórů může být různá pro odlišné strukturální typy zeolitů, nicméně počet tetraedrů tvořící kruh bývá obvykle sudý (Tabulka 1). Rovněž prostorová orientace se různí. Kanály mohou být orientovány ve směru jedné osy, pak mluvíme o jednorozměrném systému, nebo i ve směru dvou nebo tří os, tedy dvou a třírozměrné systémy. Kanály se také mohou uvnitř struktury křížit a případně vytvářet kavity. Tato skutečnost je velmi významná pro adsorpční vlastnosti a katalytické využití zeolitů, jelikož velikost pórů určuje, které molekuly mohou proniknout dovnitř kanálů a rovněž jaké izomery produktu mohou uvnitř kanálů vzniknout nebo ho opustit. Tento jev se nazývá tvarová selektivita a dělá ze zeolitů vysoce selektivní katalyzátory. [7]

Důležitou skutečností je fakt, že charakter vazby Si-O (případně Al-O) není čistě kovalentní ale má částečně iontovou povahu. Díky tomu jsou vazby více flexibilní a dávají tak vzniknout různorodějším strukturám. [8]

Na rozdíl od křemíku s oxidačním číslem IV je hliník ve struktuře přítomen v oxidačním čísle III, a tudíž vnáší do krystalové mřížky záporný náboj, který musí být kompenzován nějakým kationtem umístěným mimo mřížku. Tím může být proton, kation alkalického kovu, amonný kation nebo organický kation. Zeolity proto mohou sloužit jako iontoměniče nebo kyselé či bazické katalyzátory. Jelikož kationty nejsou přímo součástí mřížky a nachází se uvnitř mikropórů, mohou být snadno vyměněny. V praxi ale nejsou zeolity využívány jako iontoměniče příliš často, protože při extrémních hodnotách pH jejich účinnost klesá. Iontová výměna je ale důležitá pro použití zeolitů jako kyselých katalyzátorů, protože výměnou mimomřížkových kationtů za protony se tvoří kyselá aktivní centra.

Ačkoliv pro výměnu iontů dle očekávání platí, že čím vyšší je obsah hliníku, tím je daný zeolit jako iontoměnič účinnější, pro katalytické účely mohou být vhodnější zeolity s nižším obsahem hliníku, kde jsou aktivní centra lépe oddělena, což zvyšuje kyselost přítomných protonů. Struktura s vyšším obsahem křemíku je rovněž odolnější vůči vysokým teplotám a kyselému prostředí. [9] Obsah hliníku ve struktuře je tedy významným údajem řídícím vlastnosti daného zeolitu. Jeho obsah se obvykle udává ve formě molárního poměru křemíku a hliníku (dále jen „Si/Al“).

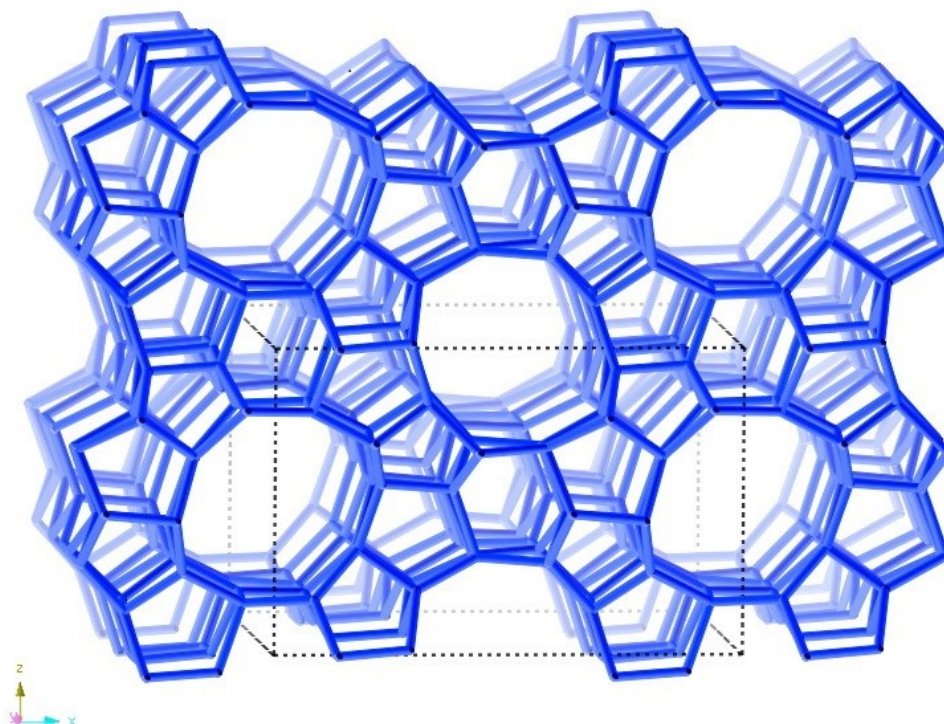
Mikroporézní struktura činí zeolity velmi selektivními katalyzátory, ale zároveň představuje jisté omezení, jelikož dovnitř systému mikropórů mohou vstoupit pouze menší

molekuly, jako například jednoduché aromatické molekuly. Velká část kyselých center uvnitř krystalů tak může zůstat nevyužita. U většiny katalytických reakcí rychlost difuze reaktantu k aktivnímu centru katalyzátoru významně ovlivňuje rychlost celé reakce. Nabízí se několik řešení tohoto problému. Jedním může být syntéza zeolitů s velkým průměrem mikropórů, jakým je například ITQ-44, jehož struktura obsahuje osmnáctičetné póry. [10] Ovšem takové struktury nejsou vždy zcela stabilní a rovněž se tím snižuje jejich selektivita. Jako nejslibnější řešení se ukazuje syntéza hierarchických zeolitů, které obsahují kromě mikropórů (o velikosti do 2 nm) rovněž systém mesopórů, tedy pórů o velikosti v rozmezí 2-50 nm. Tím se urychlí transport molekul, zpřístupní větší množství aktivních center a také umožní i reakce větších molekul. [11]

### 2.2.1 MFI

Struktura MFI patří mezi nejvýznamnější typy zeolitů. Je tvořena řadou opakujících se pentasilových řetězců vytvářející třírozměrný systém křížících se desetičetných kanálů o rozměrech 0,51 nm a 0,53 nm, přičemž kanály ve směru dvou prostorových os nejsou přímé ale tzv. zig-zag.

Objev tohoto zeolitu se stal mezníkem v syntéze zeolitů. Díky jeho dobrým sorpčním a katalytickým vlastnostem našel uplatnění především v petrochemickém průmyslu. Rovněž byl také prvním zeolitem s vysokým obsahem křemíku syntetizovaným bez použití organických templátů. [12]

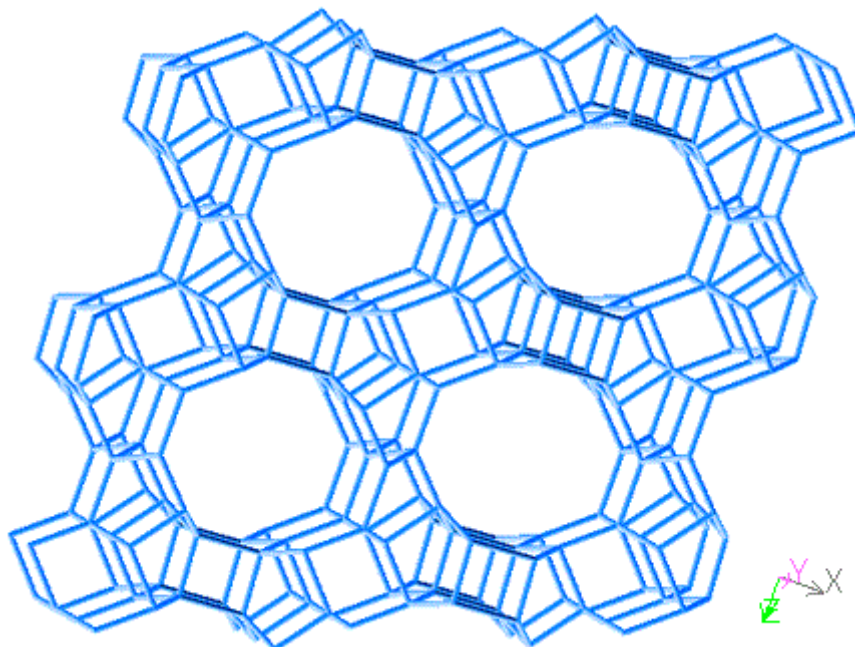


Obrázek 1: Model struktury MFI [10]



### 2.2.2 MTW

MTW je zeolit s jednorozměrnou kanálovou strukturou tvořenou dvanáctičetnými póry o velikosti 0,56 nm. Tento zeolit byl poprvé syntetizován v roce 1974 za použití tetraalkylamonného kationtu jako templátu. [13]



Obrázek 2: Model struktury MTW [10]

Struktura MTW si získala mnoho pozornosti především díky svým výtečným katalytickým vlastnostem například při krakování uhlovodíků. Zeolit MTW může být rovněž syntetizován bez nutnosti použití organických templátů, a to dokonce s neobvykle vysokými výtěžky (až 47 %). [14]

### 2.3 Syntéza

Nejčastějším postupem přípravy zeolitů je hydrotermální syntéza, pomocí které lze získat většinu známých zeolitů. Základem této metody je krystalizace zeolitu z vodného roztoku zdrojů křemíku a hliníku prováděné v autoklávu za zvýšené teploty a tlaku. Za těchto podmínek se mění některé fyzikálně-chemické vlastnosti složek ve směsi. Při vyšší teplotě roste reaktivita složek, mění se rozpustnost jednotlivých látek a také klesá viskozita vody, v důsledku čehož se zvyšuje pohyblivost iontů. [15] Požadovaného zvýšeného tlaku (běžně v řádu jednotek bar), který vzniká v důsledku zahřátí reakční směsi, se dosahuje vhodným plněním autoklávů syntézní směsí, většinou do 50 – 80 % objemu autoklávu. Tyto nádoby musí být schopné takovým tlakům odolat. Obvykle se proto používají ocelové autoklávy s teflonovou vložkou, která zabraňuje korozi, ulpívání produktu na stěnách a přitom odolává vysokým teplotám a nereaguje s reakční směsí.

Proces tvorby struktury zeolitů v syntézní směsi je komplikovaným souhrnem soustavného rozpouštění, srážení, polymerizace, depolymerizace, nukleace a krystalizace, který stále není zcela vysvětlen. Nicméně na formování každé specifické struktury má zjevně vliv několik faktorů:

- Zdroje křemíku a hliníku

Látky, které ve směsi slouží jako zdroje základních stavebních jednotek, ovlivňují nejen typ vznikající struktury, ale mimo jiné také morfologii. Tato skutečnost je dána odlišnou reaktivitou a rozpustností těchto látek. Mají-li kupříkladu velký povrch, snáze se rozpustí, čímž se roztok rychleji nasytí a rychleji tak vznikají zárodečná krystalizační centra. Velikost výsledných krystalů produktu je pak menší, než při použití hůře rozpustné látky. [16]

Mezi nejčastější zdroje křemíku patří například tetraethoxysilan (TEOS), koloidní oxid křemičitý nebo vodní sklo (roztok křemičitanu sodného). Jako zdroj hliníku se nejčastěji používají hlinitan sodný, dusičnan hlinitý nebo síran hlinitý.

- Si/Al

Ačkoli zeolity mohou obsahovat stejné množství hliníku jako křemíku, nebo naopak být hliníku zcela prosté, není obvykle možné připravit jeden konkrétní typ struktury v celém tomto rozmezí. Mnohé zeolity přednostně vznikají ve formách s vyšším obsahem hliníku, například FAU, LTA nebo SOD, jiné naopak upřednostňují nižší množství hliníku ve své struktuře, například MFI, MEL nebo BEA. Obvykle však neplatí, že molární poměr Si/Al v syntézní směsi je zcela stejný jako skutečný molární poměr Si/Al produktu a tyto hodnoty se mohou i významně lišit. [17]

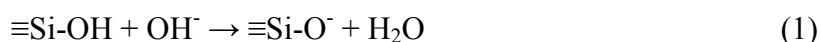
- Obsah vody

Voda plní v syntézní směsi hned několik funkcí; v první řadě jako rozpouštědlo. S vyšším obsahem vody ve směsi klesá koncentrace reaktantů, díky tomu vzniká méně zárodečných center a výsledný produkt je většinou tvořen většími krystaly.

Další funkcí vody jsou interakce s dalšími anorganickými či organickými látkami ve směsi, které společně pomáhají stabilizovat vznikající strukturu a nasměrovat reakce požadovaným směrem.

- Mineralizační médium a pH

Jako mineralizační médium se označuje látka, která napomáhá rozpouštět méně stabilní složky směsi a umožňuje tak jejich přeměnu ve stabilnější látky. Obvykle se pro tento účel používají hydroxylové anionty, které se do syntézní směsi vnášejí v podobě hydroxidů alkalických kovů. Hydroxylové anionty ionizují silanolové skupiny (1) a rozdělují siloxanové vazby (2), čímž zvyšují rozpustnost látek, které plní funkci zdroje křemíku.



Rozpustnost křemičitých látek roste s narůstajícím pH, zatímco rozpustnost zdrojů hliníku zůstává přibližně konstantní. Tudiž s hodnotou pH bude rovněž růst i obsah hliníku ve výsledném produktu.

Jelikož některé typy struktur upřednostňují menší množství hliníku v krystalové mřížce, není pro jejich syntézu vysoké pH vhodné. V takových případech lze jako mineralizační

médium použít fluoridové ionty, které dokáží rozpustit křemičitany substitucí jejich hydroxylových skupin (3). pH syntézní směsi je pak nižší než při použití hydroxidů.



Organické molekuly přítomné ve směsi jsou při nižším pH stabilnější. Zatímco v silně zásaditém prostředí a zároveň za vysoké syntézní teploty může docházet k rozkladu těchto látek Hoffmanovou degradací.

- Anorganické kationty

Většina syntéz zeolitů se provádí v bazickém prostředí, kterého se dosahuje přidáním některého z hydroxidů alkalických kovů do reakční směsi. Nicméně kromě hydroxylových skupin také jejich kationty plní svůj účel při formování strukturních jednotek. Předpokládá se, že okolo kationtů se vytváří solvatační obal z molekul vody. Část těchto molekul pak může být nahrazena křemičitanovými nebo hlinitanovými tetraedry, ze kterých dále vznikají větší stavební jednotky. [18]

Volba alkalického kationtu je neméně důležitá. Některé struktury vznikají výhradně v přítomnosti sodných kationtů, například FAU, LTA nebo MTW, jiné naopak upřednostňují ionty draselné, TON nebo KFI. Další vznikají v prostředí obsahujícím oba typy kationtů, těmi jsou například BEA nebo OFF.

- Organické molekuly

Organické kationty, templáty, jsou významnou složkou syntézní směsi obzvláště při syntéze zeolitů s vysokým obsahem křemíku. Typickými příklady jsou tetraalkylamonné halogenidy či hydroxidy. Tyto molekuly okolo sebe slabými mezi-molekulovými interakcemi organizují křemičitanové tetraedry a dávají vzniknout určitým stavebním jednotkám. [19] Není pravidlem, aby tvar molekuly templátu přesně odpovídal tvaru a orientaci pórů. Běžně se stává, že za různých podmínek může být stejná struktura připravena za použití různých organických molekul, a rovněž jedna molekula může být použita k syntéze několika odlišných struktur. Proto jsou tyto organické složky častěji nazývány méně zavádějícím označením „Structure Directing Agent (SDA)“.

Organické molekuly zůstávají zachycené uvnitř struktury i po ukončení syntézy a musí být po ukončení syntézy odstraněny. Toho je docíleno kalcinací tenké vrstvy syntetizovaného zeolitu za vysokých teplot (>500°C) v proudu vzduchu, kdy dochází k jejich rozkladu a oxidaci.

- Teplota a čas

Zeolity krystalizují ze směsi jako metastabilní fáze. Vznik konkrétní struktury je tedy možné pozorovat pouze v určitém rozmezí teplot a časovém intervalu, než dojde k tvorbě fází stabilnějších, mezi které patří například křemen.

Obecně platí, že s rostoucí teplotou se zvyšuje rychlost růstu krystalů na úkor tvorby zárodečných center a vznikají tak větší krystaly zeolitu. [20]

- Zrání

Jako zrání (v angličtině „aging“) se označuje časová prodleva mezi smísením složek a samotnou krystalizací za zvýšené teploty. Podmínky zrání mohou být pro syntézy různých zeolitů odlišné. Syntézní směs může být míchána nebo jen ponechána stát. K míchání může docházet v uzavřené nebo otevřené nádobě, při laboratorní nebo mírně zvýšené teplotě a po různě dlouhou dobu v řádu několika hodin.

Proces zrání není stále zcela vysvětlen. Předpokládá se, že se během míchání utváří zárodečná krystalizační jádra, ale samotná krystalizace neprobíhá až do doby, kdy je směs vystavena vysokým teplotám. Ověřenou skutečností ovšem je, že zrání zkracuje čas potřebný ke krystalizaci a zvyšuje množství zárodečných jader, díky čemuž je výsledný produkt tvořen menšími krystaly.

- Očkování

Do hotové syntézní směsi je možné přidat malé množství již připraveného zeolitu požadované struktury, obvykle 5 až 10 procent hmotnosti zdroje křemíku. Po jeho přidání pak směs obsahuje základní stavební jednotky pro danou strukturu a krystalizace je tím nasměrována k žádanému produktu. [21] Tato metoda nicméně pouze usnadňuje syntézu zeolitu, ale neumožňuje jeho krystalizaci, pokud podmínky nejsou vhodné.

- Míchání

Významným faktorem syntézy zeolitů je míchání syntézní směsi během krystalizace. Nejčastěji je toho docíleno rotací uzavřených autoklávů uvnitř pece. Mícháním směsi se urychluje přenos hmoty napříč jejím objemem, čímž je roztok rychleji nasycen a vzniká více zárodečných center. Přesto však některé zeolity, jako například zeolit MTW, lépe krystalizují za statických podmínek.

### 2.3.1 Syntéza hierarchických zeolitů

#### 2.3.1.1 Přímá syntéza

Jedním ze způsobů přípravy hierarchických zeolitů je hydrotermální syntéza za použití speciálně navržených organických molekul. Tyto molekuly obsahují propojené kvarterní amonné ionty, podobné obvyklým SDA, a uhlovodíkové řetězce o délce 12 až 22 atomů uhlíku na jednom či obou koncích. Během syntézy se tyto řetězce díky své hydrofobní povaze shlukují, čímž vytvářejí překážky pro krystalizaci struktury v daném směru. Vznikají tak několik nanometrů tenké ploché krystaly daného zeolitu, které mohou zaujímat různá uspořádání v závislosti na podmínkách syntézy. Prvním případem je „multilamelární“ uspořádání, kdy jsou destičky zeolitu navzájem rovnoběžně uspořádány. Za těchto okolností

závisí vzdálenost mezi nimi na délce uhlovodíkových řetězců molekul SDA a velikost takto vytvořených mesopórů je v ideálním případě jednotná. Při kalcinaci jsou ovšem tyto organické řetězce odstraněny a dochází k částečné kondenzaci vrstev, a tím ke ztrátě mesopórů. Druhý typ uspořádání je „unilamelární“ struktura, která tímto nedostatkem netrpí. Lamely zeolitu jsou zde orientovány nahodile a během krystalizace může docházet i k jejich prorůstání, díky čemuž si zachovávají své uspořádání a systém mesopórů i po odstranění organických templátů. Velikost jejich mesopórů ale není jednotná. Velký vnější povrch je činí velmi účinnými katalyzátory. Rovněž mají také vyšší životnost, jelikož jejich otevřená struktura umožňuje snazší reaktivaci a odstranění nečistot, jako například zbytků SDA po syntéze, zachycených uvnitř mikropórů. Dalším typem je struktura „nanosponge“, která se podobá „unilamelární“ struktuře. Distribuce velikosti jejich mesopórů je ale díky vhodné nastaveným podmínkám syntézy (pH a teplota) užší. Jako katalyzátor je tak selektivnější a rovněž je stabilnější při vyšších teplotách. [22]

Hierarchické zeolity mohou být dále připraveny z jejich nehierarchických protějšků pomocí post-syntetických modifikací, například dealuminací (2.4.2) či desilikací (2.4.3).

#### 2.3.1.2 Dealuminace

Struktura hlinitokřemičitanů s nízkým obsahem křemíku v silně kyselém prostředí není stabilní. Naopak zeolity s vyšším poměrem Si/Al si svou strukturu zachovávají a dochází u nich pouze k postupnému odstraňování hliníku, což se označuje jako dealuminace. [23] U zeolitů s vysokým obsahem hliníku lze tuto metodu uplatnit pro tvorbu mesopórů. Nicméně s ubývajícím hliníkem ve struktuře rovněž klesá množství Lewisovských kyselých center. Na druhou stranu s klesajícím obsahem hliníku se zeolit stává odolnějším vůči vysokým teplotám. Po odstranění atomů hliníku mohou uvnitř krystalů vznikat izolované kavity, které nejsou součástí systému mesopórů a při odstranění příliš velkého množství hliníku může struktura zcela zkolabovat.

Alternativou může být nahrazení silných minerálních kyselin chloridem křemičitým, nebo jinými podobnými látkami. V takovém případě je odstraněný hliník okamžitě nahrazován atomy křemíku a struktura pak zůstává neporušená. [24]

#### 2.3.1.3 Desilikace

Selektivní odstraňování křemíku ze struktury zeolitu se označuje jako desilikace. Nejsnazším způsobem uskutečnění tohoto procesu je vystavení zeolitu působení koncentrovaného vodného roztoku alkalického hydroxidu za zvýšené teploty. Výhodou této metody je, že vhodnou volbou teploty, koncentrace hydroxidu a doby působení lze proces velmi dobře kontrolovat. [25]

Desilikací lze dosáhnout tvorby systému mesopórů v krystalech zeolitu, aniž by byla narušena jejich mikroporózní struktura. Vznikají tak hierarchické zeolity, které mají větší povrch, více přístupných kyselých center a tudíž vyšší katalytickou aktivitu.

Distribuce velikosti mesopórů vzniklých působením čistého roztoku hydroxidu sodného je ovšem velmi široká, protože křemík je ze struktury odstraňován nahodile. Přidáním malého množství hydroxidu tetrapropyl- či tetrabutylamonného do roztoku hydroxidu sodného před desilikací lze velikost vznikajících pórů částečně ovlivnit. [26] Tyto kationty chrání povrch

krystalů zeolitu a zpomalují tak růst mesopórů. Tento jev nebyl pozorován u kationtů, které jsou schopné pronikat do mikropórů, jakými jsou například tetramethylamonné kationty.

Kritickou vlastností desilikovaného zeolitu je jeho Si/Al. Bylo pozorováno, že křemičitanové tetraedry, které se přímo váží k hliníku, jsou odolné vůči působení báze. Desilikace zeolitů s Si/Al nižším než 20 tak téměř neprobíhá. Na druhou stranu pokud je obsah křemíku příliš vysoký, Si/Al větší než 50, dochází k nekontrolovatelnému rozpouštění struktury. Tím pak může ve vzorku vznikat vedlejší amorfni fáze, již je obtížné odstranit. [26]

## 2.4 Využití

Přestože bylo popsáno již více než 200 různých struktur zeolitů, jen asi 10 % z nich nachází skutečné využití v průmyslu. Důvody jsou převážně ekonomické. Tyto vybrané struktury, mezi které patří například MFI, BEA nebo LTA, stačí na pokrytí velkého rozmezí požadovaných fyzikálně-chemických vlastností, a ačkoliv pro konkrétní použití známe vhodnější struktury, jejich produkce by byla příliš nákladná v porovnání s již používanými zeolity, pro které byly vyvinuty levné metody syntézy, často i bez použití organických templátů.

Synteticky vyráběné zeolity našly významné uplatnění mimo jiné jako katalyzátory v petrochemii, kde nahradily méně selektivní katalyzátory, které byly také škodlivé pro životní prostředí. Dalším příkladem může být fluidní katalytické krakování, které se díky neustálé poptávce po pohonných hmotách a monomerech pro výrobu polymerních materiálů, stalo klíčovou technologií ve zpracování ropných produktů.

Kromě katalýzy nacházejí syntetické zeolity také uplatnění jako adsorbenty nebo změkčovače vody v pracích práscích.

Přírodní zeolity nelze kvůli obsahu nečistot využít pro katalýzu. Nicméně i přesto nachází uplatnění především v oboru ochrany životního prostředí a v zemědělství. Výhodou je zde především jejich nízká cena. Příkladem konkrétních použití přírodních zeolitů může být odstraňování amonných iontů z odpadních vod, likvidace radioaktivního odpadu absorpcí cesných kationtů, nebo udržování vlhkosti a pH půdy.

## 2.5 Metody charakterizace

Zeolity mohou být využity mnoha rozličnými způsoby, například v katalýze, adsorpci nebo jako iontoměniče. Pro každý z nich jsou ale klíčové jiné vlastnosti zeolitu, které je třeba analyzovat jinou, pro ně vhodnou, metodou. Úplná charakterizace dané struktury je pak kombinací několika analytických metod, které se vzájemně doplňují.

### 2.5.1 XRD

Zcela nepostradatelnou metodou charakterizace zeolitů je rentgenová difrakční metoda (v angličtině „X-Ray Diffraction“). Principem této metody je difrakce monochromatického rentgenového záření na rovinách krystalického vzorku. K difrakci dochází pouze při ozařování vzorku při určitých úhlech, které splňují Braggovu rovnici (4), v níž  $n$  je libovolné celé číslo,  $\lambda$  vlnová délka záření,  $d$  vzdálenost rovin krystalu a  $2\theta$  úhel mezi dopadajícím a difraktovaným zářením.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Jelikož velikost krystalů syntetických zeolitů obvykle není dostačující pro v krystalografii běžně používanou difrakci monokrystalů, používá se pro studium zeolitů prášková difrakční metoda. Její podstatou je měření vzorku ve formě prášku, který je složen z mnoha malých krystalů o náhodné prostorové orientaci. Jejich difrakční obrazce zaznamenáváme pouze jako intenzitu difraktovaného záření v závislosti na úhlu. Protože je vzorek složen z mnoha krystalků, jsou data získaná touto metodou po statistické stránce reprezentativnější, než při zkoumání jediného krystalu. Nicméně kvůli náhodné prostorové orientaci těchto krystalků může docházet k překryvům některých difrakčních bodů, což může být nevýhodou při zkoumání struktury neznámého vzorku.

Ačkoli difraktogram poskytuje všechny informace potřebné k popisu krystalické mřížky zeolitu, v praxi zde narážíme na řadu problémů. Komplikovanost některých struktur může vést k překryvům některých difrakčních linií, jiné méně intenzivní body mohou být skryté v šumu. Proto se nejčastěji difrakční metoda používá pro identifikaci struktury porovnáním difraktogramu s databází známých struktur. Pokud difraktogram obsahuje přebytečné signály, lze předpokládat přítomnost nějaké vedlejší nežádoucí fáze. V případě, že však nenacházíme shodu s databází, lze k vyřešení struktury použít Rietveldovu metodu, které předpokládá, že kterýkoli signál může být součtem několika překrývajících se menších signálů. [27]

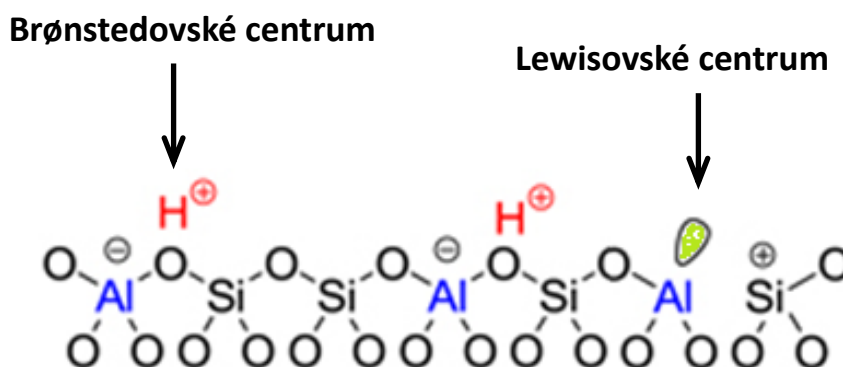
### 2.5.2 FTIR

Infračervená spektroskopie umožňuje sledovat změny vibračních stavů molekul, což zahrnuje prodlužování a zkracování vazeb a změny úhlu mezi vazbami, při nichž dochází ke změně dipólového momentu molekuly. Absorpcí záření o energii odpovídající rozdílu energií dvou vibračních stavů přechází studovaná molekula z nižšího do vyššího vibračního stavu. Ze závislosti transmitance, tedy poměru intenzity záření prošlého vzorkem a záření, jímž je vzorek ozařován, na vlnočtu záření získáváme údaje o struktuře látky a přítomných funkčních skupinách.

V dnešní době se obvykle používá nedisperzní metoda infračervené spektroskopie, při které je vzorek ozařován zářením o širokém rozpětí vlnových délek, které poté vstupuje do Michelsonova interferometru, kde dochází k rozdělení paprsku a vzájemnou interferencí k postupnému zesílení jednotlivých vlnových délek. Tím získáváme interferogram, který je použitím Fourierovy transformace převeden na výsledné spektrum.

Struktury zeolitů obsahují mnoho vazeb mezi kyslíkovými atomy a atomy křemíku či hliníku, které se vzájemně ovlivňují a jejich vibrace jsou velmi podobné. Proto data získaná infračervenou spektroskopií nejsou ideální pro studium struktury. Nicméně, můžeme tuto metodu využít ke sledování aktivních a to především kyselých center.

Kyselá centra můžeme rozdělit do dvou skupin; Brønstedovská, tvořená kyselými hydroxylovými skupinami (Si-OH-Al), a Lewisovská, v podobě volného orbitalu hliníku (obrázek 3). Brønstedovská centra je možné pozorovat přímo, ale obvykle se ke zkoumání kyselých center používá adsorpce některé bazické molekuly, nejčastěji pyridinu. Po adsorpci báze na kyselá centra se její vibrace projeví jako nové signály ve spektru. Z nich lze určit množství kyselých center ve vzorku a rovněž rozlišit oba typy center (Brønstedovská a Lewisovská), jelikož vibrace pozorované molekuly je ovlivněna také odlišným typem interakce. Vibrace pyridinu adsorbovaného na Brønstedovských centrech pozorujeme okolo  $1540\text{ cm}^{-1}$ , zatímco signál náležící interakci pyridinu s Lewisovskými centry leží okolo  $1450\text{ cm}^{-1}$ . [4]



Obrázek 3: Schématické zobrazení typů kyselých center

Pro měření je vzorek třeba připravit ve formě tenké destičky, která se získá slisováním malého množství práškového vzorku (přibližně  $10\text{ mg/cm}^3$ ). To také představuje úskalí této metody, jelikož manipulace se vzorky pak může být obtížná. Poté je vzorek umístěn do skleněné kyvety a evakuován za teploty  $300\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ , aby se odstranila voda a organické nečistoty adsorbované na vzorku. K adsorpci pyridinu dochází za zvýšené teploty ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 2.5.3 Adsorpce plynů

Jednou z nejdůležitějších předností zeolitů je jejich velký vnější povrch a objem pórů. Souhrnně se označují jako texturní vlastnosti. Pro měření těchto vlastností se používá nejčastěji adsorpce plynů, které se na povrch vzorku váží pomocí slabých interakcí, což se označuje jako fyzikální sorpce (nebo zkráceně fyzisorpce). Množství plynu, který se adsorbuje na jednotku hmotnosti vzorku, závisí na tlaku, teplotě a charakteru adsorbentu. Probíhá-li adsorpce za konstantní teploty, která je nižší, než kritická teplota adsorbovaného plynu, vyjádřením závislosti množství adsorbované látky, které se určuje volumetricky, na tlaku získáme izotermu, která obsahuje informace o velikosti povrchu a porositě vzorku.

Před samotným měřením je nutné nejprve ze vzorku odstranit veškeré adsorbované nečistoty, jako například vzdušnou vlhkost. Toho lze dosáhnout umístěním vzorku do vakua, nebo nečistoty odstranit za zvýšené teploty pomocí přísunu inertního plynu (např. helium). Měření se provádí při teplotě varu adsorbovaného plynu, nejčastěji dusíku nebo argonu, v evakuované aparatuře.

Chování adsorbovaných molekul se liší podle velikosti pórů, v nichž jsou adsorbovány. Na makropóry, větší než  $50\text{ nm}$ , lze nahlížet přibližně jako na rovný povrch. Oproti tomu



v mikropórech, které jsou menší než 2 nm, výrazně převažují interakce mezi adsorbovanými molekulami a stěnami pórů a k jejich zaplňování dochází již při nízkém tlaku. V mesopórech se projevují již také vzájemné interakce adsorbovaných molekul, které se tak adsorbují ve více vrstvách a dochází ke kapilární kondenzaci. Z Kelvinovy rovnice (5), kde  $p/p_0$  je relativní tlak,  $\gamma$  povrchové napětí zkondenzované kapaliny,  $\bar{V}$  molární objem zkondenzované kapaliny,  $r$  poloměr menisku kapaliny,  $R$  univerzální plynová konstanta a  $T$  je teplota, je zřejmé, že relativní tlak, při kterém dochází ke kondenzaci, závisí na šířce pórů. Z tvaru izotermy tak lze vypočítat distribuci šířek pórů podle objemu v nich zkondenzované kapaliny. Nejčastěji se pro výpočet používá metoda BJH (Barrett- Joyner-Halenda). [28]

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma\bar{V}}{rRT} \quad (5)$$

Často se jako plyn pro adsorpci používá dusík, který je velmi málo reaktivní a snadno dostupný. Jeho biatomární molekuly ale mohou snížit přesnost měření, jelikož vrstva adsorbovaného dusíku je tak dvakrát silnější než u plynu atomárního. Jako téměř ideální plyn se pak ukazuje argon, který má podobný kinetický průměr jako dusík, adsorbuje se slabšími silami a nepodléhá interakcím s funkčními skupinami nebo ionty zkoumaného materiálu. Argon zaplňuje mikropóry při tlacích o něco vyšších než dusík, díky čemuž má získaná izoterma lepší rozlišení a umožňuje získat detailnější informace o povrchu vzorku. [29]

#### 2.5.4 SEM

Zkoumání zeolitů za použití elektronové mikroskopie patří mezi běžné způsoby jejich charakterizace. Jednou z nejvýraznějších předností této metody je možnost vidět zkoumané vzorky. Elektronová mikroskopie umožňuje studovat morfologii krystalů různých strukturních typů zeolitů, krystalů stejného zeolitu vzniklého při různých podmínkách syntézy, poruchy a prorůstání krystalů, nebo například tvar a velikost mesopórů hierarchických zeolitů.

Oblíbenou metodou je řádkovací elektronová mikroskopie (v angličtině „Scanning Electron Microscopy“), jejíž rozlišovací schopnost končí přibližně při 5 nm, což je dostačující pro pozorování jednotlivých krystalů vzorku zeolitu. Svazek elektronů je pomocí cívek zostřen do malé plošky, která se po řádcích postupně přesouvá po povrchu zkoumaného vzorku. Atakující elektrony interagují s elektrostatickým potenciálem jeho atomů, část z nich je tak rozptýlena nebo odražena a tyto elektrony jsou zaznamenány detektorem. Vyhodnocením intenzit detekovaných signálů a úhlů, pod nimiž byly elektrony odraženy, vzniká výsledný obrázek povrchu vzorku. [30]

### 2.5.5 ICP-OES

Jak bylo dříve zmíněno (2.3), molární poměr Si/Al syntetizovaného zeolitu nemusí být shodné s Si/Al v syntézní směsi. Abychom tedy zjistili skutečný obsah hliníku ve struktuře, můžeme vzorek například podrobit prvkové analýze. V takovém případě je asi nejvýhodnější metodou optická emisní spektroskopie (v angličtině „Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry“). K analýze může být rovněž použita i hmotnostní spektrometrie, nicméně její provoz je nákladnější.

Pro uskutečnění této metody je třeba vzorek zkoumaného zeolitu nejprve mineralizovat, tedy převést do roztoku. Jelikož zeolity jsou obtížně rozpustné, provádí se jejich rozpouštění za zvýšené teploty ve směsi koncentrované kyseliny chlorovodíkové, kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové. Nadbytečný fluorovodík je poté navázán do komplexu, který vzniká přidáním kyseliny borité. Takto připravený roztok je ve formě aerosolu veden do plasmového hořáku, kde dochází k atomizaci vzorku. Plasmou vyzářené spektrum nám umožňuje podle intenzity a polohy spektrálních čar určit zastoupení a koncentrace jednotlivých prvků ve vzorku. Metoda ovšem není absolutní a je tedy třeba nejprve provést kalibraci. [31]

### 2.5.6 NMR

Při syntéze zeolitů se obvykle používají organické molekuly, které napomáhají vzniku určité zeolitické struktury. Aby však syntéza probíhala správně, je důležité, aby tato látka neobsahovala příliš mnoho nečistot, které by mohly zapříčinit tvorbu vedlejší nežádoucí fáze. Proto je třeba čistotu těchto organických látek nejprve ověřit.

Nukleární magnetická rezonance je jednou z nejrozšířenějších metod analýzy organických látek. Obsahuje-li zkoumaná látka atomy s nenulovým jaderným spinem, například atomy vodíku, dochází v silném magnetickém poli k orientaci magnetických momentů těchto jader rovnoběžně ke směru magnetické indukce. Elektromagnetickým radiofrekvenčním pulsem dojde k odklonění vektorů magnetických momentů od jejich rovnovážné polohy. Během relaxace, návratu do rovnovážné polohy, vektory magnetického momentu vykonávají precesní pohyb okolo osy, který můžeme zaznamenat jako proud indukovaný v měřící cívice. Frekvence této precese závisí jednak na gyromagnetickém poměru, který je charakteristickou vlastností sledovaného typu jádra, a rovněž na elektronové hustotě okolo jádra, která do určité míry stíní vnější magnetické pole. Přítomnost elektronegativních prvků či násobných vazeb tak mění rezonanční frekvenci konkrétního jádra. Rozdíly rezonančních frekvencí zkoumaných jader se vyjadřují pomocí chemického posunu  $\delta$  (6), kde  $\nu$  je rezonanční frekvence jádra a  $\nu_0$  rezonanční frekvence standardu.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad (6)$$

Vzorky organických látek jsou obvykle zkoumány v roztoku. Je třeba, aby použité rozpouštědlo neovlivňovalo naměřené spektrum překryv signálů vzorku a rozpouštědla. Pro tyto účely se používají deuterovaná organická rozpouštědla, jakými jsou například metanol  $d_4$ , nebo deuterovaný chloroform.

### 3 Experimentální část

Všechny zeolity byly připraveny hydrotermální syntézou. U vzorků zeolitů, které neobsahovaly systém mesopórů, byly jako SDA použity běžně dostupné chemikálie. Tyto vzorky byly následně desilikovány za účelem tvorby mesopórů. Jako SDA pro syntézu vzorků ve formě „nanosponge“, jejichž struktura mesopóry obsahuje, byly použity složitější organické molekuly, které bylo nejprve třeba připravit z dostupných chemikálií.

#### 3.1 Použité chemikálie

Pro přípravu organických SDA i pro syntézy zeolitů byly použity komerčně dostupné chemikálie, jejichž seznam je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2: Seznam použitých chemikálií

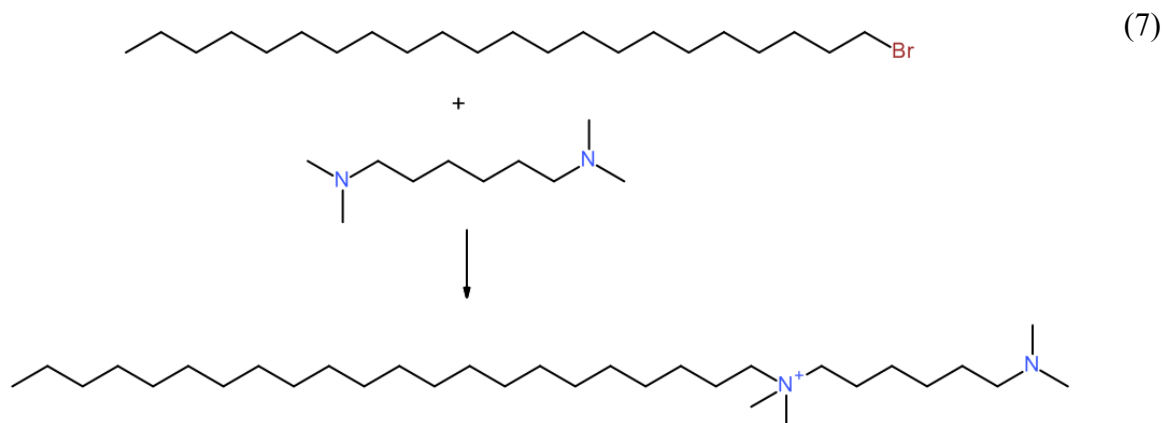
| Chemikálie                      | Čistota                     | Výrobce          |
|---------------------------------|-----------------------------|------------------|
| hydroxid tetraethylamonný       | 40 % hm. v H <sub>2</sub> O | Sigma-Aldrich    |
| Ludox HS-40                     | 40 % hm. v H <sub>2</sub> O | Sigma-Aldrich    |
| tetraethoxysilan                | 98 %                        | Sigma-Aldrich    |
| 1-bromhexan                     | 98 %                        | Sigma-Aldrich    |
| vodní sklo (křemičitan sodný)   | 55 % hm. v H <sub>2</sub> O | Sigma-Aldrich    |
| 1,4-bis(chloromethyl)benzen     | 98 %                        | Sigma-Aldrich    |
| 1-bromodokosan                  | 98 %                        | TCI              |
| N,N,N,N-tetramethyldiaminohexan | 98 %                        | TCI              |
| bromid tetrapropylamonný        | 98 %                        | Acros organics   |
| hydroxid tetrapropylamonný      | 25 % hm. v H <sub>2</sub> O | Acros organics   |
| hydroxid tetrabutylamonný       | 40 % hm. v H <sub>2</sub> O | Fluka Analytical |
| síran hlinitý, hexadekahydrát   | 95 %                        | Fluka Analytical |
| hlinitan sodný                  | 80 - 90 %                   | Riedel-de Haën   |
| kyselina sírová                 | 98 %                        | Lachema          |
| hydroxid sodný                  | 99.2 %                      | Lachner          |
| hydroxid draselný               | 89.6 %                      | Lachner          |
| dusičnan hlinitý, nonahydrát    | 99.4 %                      | Lachner          |
| dusičnan amonný                 | 99.3 %                      | Lachner          |
| toluen                          | 99.8 %                      | Lachner          |
| acetonitril                     | 99.96 %                     | Lachner          |
| chloroform                      | 99.92 %                     | Lachner          |
| diethylether                    | 99.95 %                     | Lachner          |
| aceton                          | 99.97 %                     | Lachner          |
| iontoměnič Ambersep 900 (OH)    | -                           | Alfa Aesar       |

#### 3.2 Syntézy organických SDA

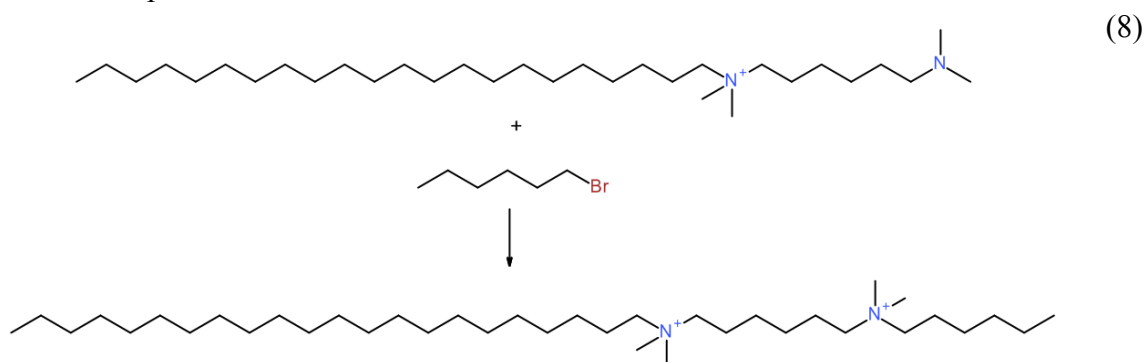
K syntéze mikroporézních zeolitů MFI a MTW byly jako SDA použity komerčně dostupné chemikálie; bromid tetrapropylamonný a hydroxid tetraethylamonný. Pro syntézu zeolitů ve formě „nanosponge“ ale bylo třeba syntetizovat speciálně navržené SDA pro každý zeolit zvlášť.

Prvním krokem přípravy obou SDA pro zeolity ve formě „nanosponge“ byla reakce 1-bromodokosanu s N,N,N,N-tetramethyl-1,6-diaminohexanem (7). Reakce probíhala při šestinásobném stechiometrickém nadbytku N,N,N,N-tetramethyl-1,6-diaminohexanu, čímž se omezila pravděpodobnost reakce 1-bromodokosanu s oběma konci molekuly. 1-Bromodokosan byl rozpuštěn ve směsi toluenu a acetonitrilu (v objemovém poměru 1:1), přičemž na rozpuštění 1 g 1-bromodokosanu bylo použito 25 ml této směsi. Do roztoku byl

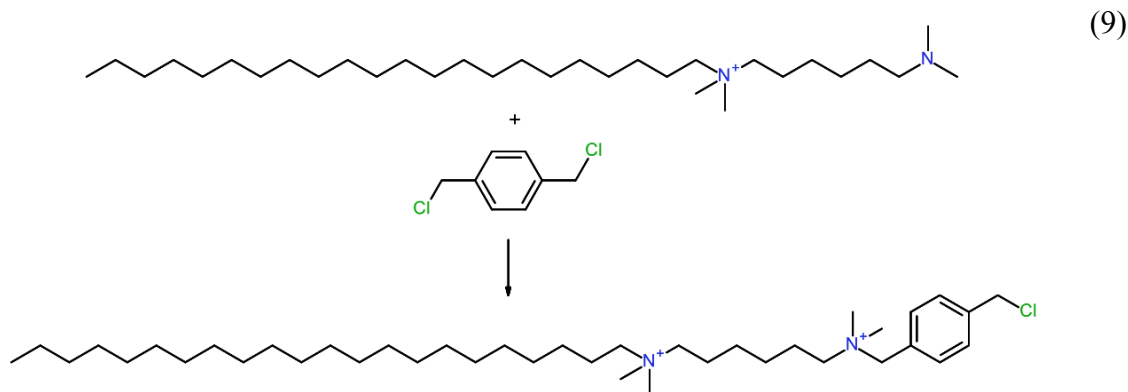
naráz přidán N,N,N,N-tetramethyl-1,6-diaminohexan a směs byla za stálého míchání zahřívána pod zpětným chladičem v olejové lázni při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin. Rozpouštědla byla poté odpařena na vakuové odparce a produkt byl promyt velkým množstvím diethyletheru, aby došlo k odstranění nezreagovaných výchozích látek. Pevná bílá látka byla sušena při laboratorní teplotě. Produkt je pro zjednodušení dále nazýván C<sub>22-6</sub>.



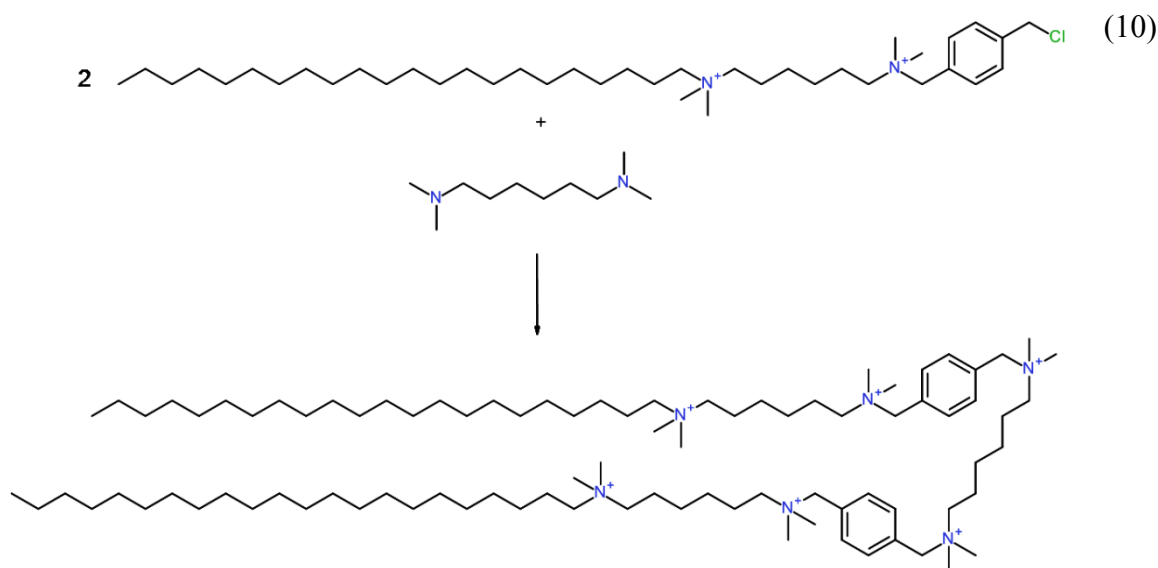
SDA pro syntézu nanosponge MFI (dále označován jako C<sub>22-6-6</sub>) byl připraven reakcí C<sub>22-6</sub> s trojnásobným molárním nadbytkem 1-bromhexanu (8). V chloroformu byl rozpuštěn C<sub>22-6</sub> v poměru 8,5 ml chloroformu na 1 g C<sub>22-6</sub>. Byl přidán 1-bromhexan a směs byla za stálého míchání zahřívána pod zpětným chladičem v olejové lázni při teplotě 80 °C po dobu 24 hodin. Chloroform byl poté odpařen na vakuové odparce, produkt byl promyt diethyletherem a sušen při laboratorní teplotě.



Syntéza nanosponge MTW vyžaduje složitější SDA. První krok pro přípravu C<sub>22-6</sub> je identický s předchozím postupem. Druhým krokem syntézy je reakce C<sub>22-6</sub> s desetinásobným molárním nadbytkem 1,4-bis(chloromethyl)benzenu (9). C<sub>22-6</sub> byl rozpuštěn ve směsi chloroformu a acetonitrilu v objemovém poměru 2:1, přičemž na 1 g C<sub>22-6</sub> bylo použito 36 ml směsi. Současně byl odděleně ve stejné směsi rozpouštědel rozpouštěn 1,4-bis(chloromethyl)benzen. Po úplném rozpuštění byly oba roztoky smíseny a za stálého míchání zahřívány pod zpětným chladičem v olejové lázni při teplotě 65 °C po dobu 24 hodin. Rozpouštědla byla poté odpařena na vakuové odparce, produkt (dále označen jako C<sub>22-6</sub>pXyl) promyt diethyletherem a acetonem a sušen při laboratorní teplotě.



Posledním krokem pak byla reakce C<sub>22-6</sub>-pXyl s N,N,N,N-tetramethyl-1,6-diaminohexanem v molárním poměru 2:1 (10). C<sub>22-6</sub>-pXyl byl rozpuštěn v chloroformu v poměru 6,3 ml chloroformu na 1 g C<sub>22-6</sub>-pXyl. Do roztoku byl přidán N,N,N,N-tetramethyl-1,6-diaminohexan a směs byla za stálého míchání zahřívána pod zpětným chladičem v olejové lázni při teplotě 80 °C po dobu 24 hodin. Rozpouštědla byla poté odpařena na vakuové odparce, produkt (dále nazýván jako C<sub>22</sub>N<sub>6</sub>) promyt diethyletherem a sušen při laboratorní teplotě.



### 3.3 Syntézy zeolitů

Mikroporézní zeolit MFI (dále označen jako „MFI/50“ nebo „MFI/100“, dle Si/Al syntézní směsi) byl připraven s použitím tetraethoxysilanu jako zdroje křemíku a bromidu tetrapropylamonného jako SDA. [32] V destilované vodě byl rozpuštěn hydroxid draselný a poté byl do tohoto roztoku přidán nonahydrát dusičnanu hlinitého. Po jeho rozpuštění byl dále přidán bromid tetrapropylamonný. Na závěr byl přilít tetraethoxysilan a směs byla míchána po dobu 5 hodin. Krystalizace probíhala v rotujícím 1000 ml autoklávu při teplotě 175 °C po dobu 2 dní. Po vyjmutí z pece byl autokláv ochlazen tekoucí vodou. Produkt byl odfiltrován na Büchnerově nálevce, důkladně promyt destilovanou vodou a sušen při teplotě 65 °C. Organické látky byly odstraněny kalcinací v proudu vzduchu při teplotě 540 °C po dobu 8 hodin s nárůstem teploty 1 °C/min.

Tabulka 3: Molární poměry složek syntézních směsí zeolitů

| Zeolit  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SDA  | H <sub>2</sub> O |
|---------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------|------------------|
| MFI/50  | 100              | 1                              | 31               | -                 | 37,5 | 24000            |
| MFI/100 | 100              | 0,5                            | 31               | -                 | 37,5 | 24000            |
| MTW/50  | 100              | 1                              | -                | 1,46              | 25   | 1330             |
| MTW/100 | 100              | 0,5                            | -                | 1,46              | 25   | 1330             |

Pro přípravu zeolitu MTW (dále označen jako „MTW/50“ nebo „MTW/100“, dle Si/Al syntézní směsi) byl jako SDA použit hydroxid tetraethylamonný. [33] Hlinitan sodný byl rozpuštěn v destilované vodě a poté byl přilít 40 % roztok hydroxidu tetraethylamonného. Současně byl ve druhé kádince naředěn 40 % roztok koloidního oxidu křemičitého destilovanou vodou na 30 % a poté byl za stálého míchání přilít do prvního roztoku. Směs byla přelita do 90 ml autoklávu a krystalizace probíhala za statických podmínek při teplotě 160 °C po dobu 6 dní. Autokláv byl po vyjmutí z pece urychleně ochlazen pod proudem vody. Produkt byl odfiltrován na Büchnerově nálevce, důkladně promyt destilovanou vodou a sušen při teplotě 65 °C. Kalcinace proběhla pod proudem vzduchu, při teplotě 550 °C, po dobu 6 hodin s nárůstem teploty 2 °C/min.

Tabulka 4: Molární poměry složek syntézních směsí zeolitů ve formě nanosponge

| Zeolit    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | SDA  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O |
|-----------|------------------|--------------------------------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|
| nsMFI/50  | 100              | 1                              | 28                | 7,5  | 16,6                           | 6000             |
| nsMFI/100 | 100              | 0,5                            | 28                | 7,5  | 16,6                           | 6000             |
| nsMTW/50  | 100              | 1                              | 13                | 3,33 | -                              | 4500             |
| nsMTW/100 | 100              | 0,5                            | 13                | 3,33 | -                              | 4500             |

Zeolit MFI ve formě nanosponge (dále označen jako „nsMFI/50“ nebo „nsMFI/100“, dle Si/Al syntézní směsi) byl připraven za použití C<sub>22-6-6</sub> jako SDA. [11] V destilované vodě byl rozpuštěn C<sub>22-6-6</sub> a poté byl přilít 55 % roztoku křemičitanu sodného. V oddělené nádobě byl rozpuštěn hexadekahydrát síranu hlinitého ve stejném množství destilované vody, a poté byly oba roztoky slity do uzavíratelné plastové nádoby, řádně protřepány a míchány 2 hodiny. Dále byla ke směsi po kapkách přidána naředěná 12,2 % kyselina sírová. Směs byla v uzavřené nádobě umístěna do olejové lázně, kde za stálého míchání probíhalo zrání při teplotě 60 °C po dobu 5 hodin. Krystalizace probíhala v rotujících 90 ml autoklávech při teplotě 150 °C po dobu 6 dní. Po vyjmutí z pece byly autoklávy ochlazeny pod proudem vody. Produkt byl odfiltrován na Büchnerově nálevce, promyt destilovanou vodou a sušen při teplotě 65 °C. Kalcinace produktu proběhla v proudu vzduchu při teplotě 550 °C po dobu 6 hodin s nárůstem teploty 2 °C/min.

K syntéze MTW ve formě nanosponge (dále označen jako „nsMTW/50“ nebo „nsMTW/100“, dle Si/Al syntézní směsi) bylo použito SDA C<sub>22</sub>N<sub>6</sub>. [34] V destilované vodě byl rozpuštěn hydroxid sodný, do tohoto roztoku byl dále přidán hlinitan sodný a po jeho rozpuštění byl přidán C<sub>22</sub>N<sub>6</sub>. Pro jeho snazší rozpuštění byla směs pomalu zahřívána na 60 °C. Po rozpuštění SDA byla směs přelita do uzavíratelné plastové nádoby, byl přilít 95 % roztok tetraethoxysilanu a směs řádně protřepána. Následně byla nádoba se směsí přemístěna do olejové lázně, kde při teplotě 60 °C za stálého míchání probíhalo zrání po dobu 20 hodin. Krystalizace probíhala v rotujícím 90 ml autoklávu při teplotě 150 °C po dobu 6 dní. Po vyjmutí z pece byl autokláv ochlazen tekoucí vodou. Produkt byl odfiltrován, promyt

destilovanou vodou a sušen při teplotě 65 °C. Organické látky byly odstraněny kalcinací v proudu vzduchu při teplotě 580 °C po dobu 8 hodin s nárůstem teploty 2 °C/min.

### 3.4 Desilikace vzorků

Zeolity MFI/50, MFI/100, MTW/50 a MTW/100 byly podrobeny desilikaci za účelem tvorby mesopórů. Desilikace byla provedena při 65°C po dobu 30 minut několika způsoby lišícími se použitým roztokem:

- i) 0,05 M roztok hydroxidu tetrapropylamonného (TPAOH) v 0,2 M roztoku hydroxidu sodného (tyto vzorky jsou dále označeny předponou „DeSi1“)
- ii) 0,05 M roztok hydroxidu tetrabutylamonného (TBAOH) v 0,2 M roztoku hydroxidu sodného (tyto vzorky jsou dále označeny předponou „DeSi2“)
- iii) 0,2 molární roztok hydroxidu sodného (tyto vzorky jsou dále označeny předponou „DeSi3“)

Na 1 g vzorku bylo použito 30 ml roztoku hydroxidu/hydroxidů. Baňky s roztoky byly zahřáty a po dosažení teploty 65 °C byl přisypán vzorek zeolitu. Ihned po provedení desilikace byly baňky se vzorky ochlazeny pod proudem vody. Vzorky byly urychleně odsáty na Büchnerově nálevce, důkladně promyty destilovanou vodou do neutrálního pH a sušeny při teplotě 65 °C. Organické kationty ze vzorků DeSi1 a DeSi2 byly odstraněny kalcinací při teplotě 550 °C po dobu 5 hodin s nárůstem teploty 5 °C/min.

V případě zeolitu MFI, který se rozpouštěl pomaleji, byla navíc provedena desilikace vzorků MFI/50 a MFI/100 v 0,2 molárním roztoku hydroxidu sodného při 65°C po dobu 60 minut (označena předponou „DeSi4“).

### 3.5 Instrumentace

Pro práškovou rentgenovou difrakční analýzu byl použit difraktometr D8 Advance od firmy Bruker. Všechny vzorky byly měřeny pod úhly od 3° do 40°.

Infračervená spektra byla změřena pomocí detektoru typu DTGS (deuterated triglycine sulfates) od firmy Thermo Scientific. Aby se mohl pyridin adsorbovat na kyselá centra vzorku, bylo třeba před měřením infračervených spekter provést u všech vzorků iontovou výměnu do kyselé, formy. Každý vzorek byl ve zkumavce míchán s 1 M roztokem dusičnanu amonného (v poměru na 1 g vzorku 100 ml roztoku) po dobu 4 hodin. Poté byl pevný vzorek oddělen na centrifuze, použitý roztok byl dekantován a nahrazen novým čistým roztokem o stejném složení. Tento postup byl u každého vzorku čtyřikrát opakován, čímž byly zeolity převedeny do amonné formy. Kalcinací při teplotě 480 °C po dobu 6 hodin s nárůstem teploty 5 °C/min, byl odstraněn amoniak a vzorky tak byly převedeny do protonované formy.

Ke zkoumání texturních vlastností adsorpcí argonu byl použit přístroj ASAP 2020 od firmy Micrometrics. Adsorbované nečistoty a vlhkost byly ze vzorků před měřením odstraněny pod vakuem při teplotě 250° C po dobu 8 hodin.

Prvkové složení vzorků bylo změřeno za použití přístroje iCAP 7000 series od firmy Thermo scientific. 50 mg vzorku bylo rozpuštěno ve směsi 4 ml 36 % kyseliny chlorovodíkové, 4 ml 67 % kyseliny dusičné a 2 ml 48 % kyseliny fluorovodíkové. Směs byla zahřáta na 200° C v mikrovlnném zařízení M WS-3+ Speedwave po dobu 5 minut.

Přebytečná kyselina fluorovodíková byla navázána do komplexu přidáním 15 ml kyseliny borité. Získaný roztok byl naředěn na 250 ml ultra čistou vodou.

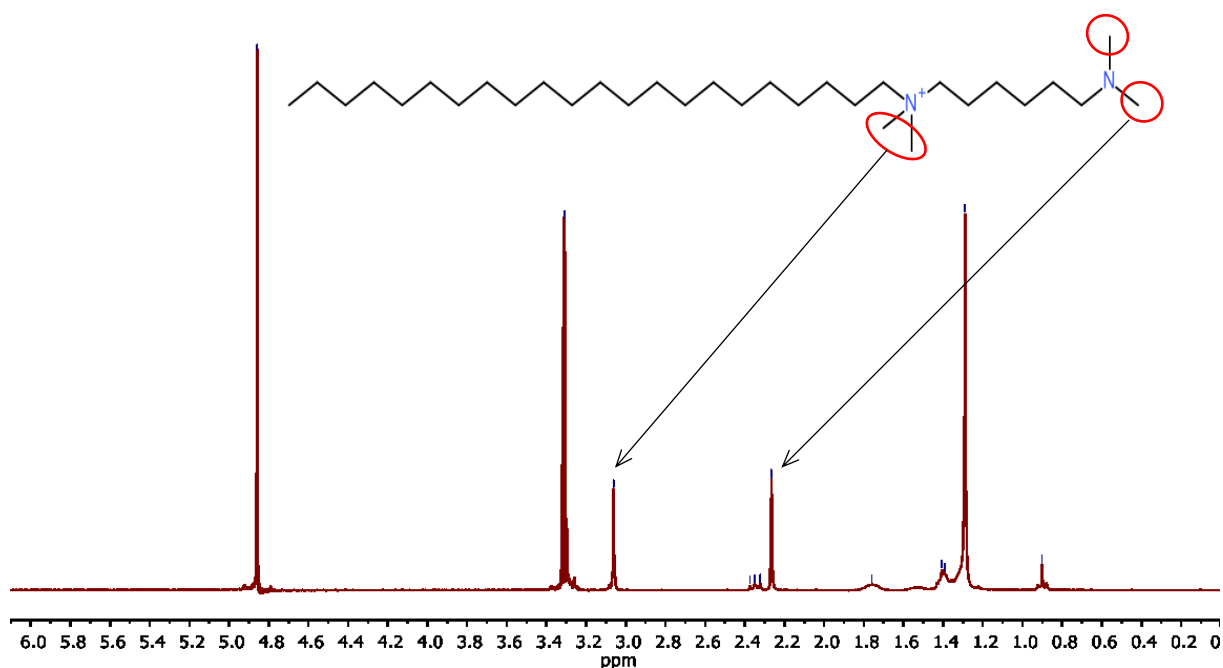
Obrázky vzorků byly pořízeny na elektronovém mikroskopu JSM-5500LV od firmy JEOL. Před měřením byly krystaly vzorků ve vakuu poprášeny platinou pomocí přístroje BAL-TEC-SCD-050.

Čistota organických SDA byla ověřena změřením  $^1\text{H}$  NMR spekter na spektrometru Varian Mercury 300 MHz. Jako rozpouštědlo byl použit metanol  $\text{d}_4$ .

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Charakterizace organických SDA

Obrázky 4 až 7 představují naměřená  $^1\text{H}$  NMR spektra připravených SDA. Signály s chemickým posunem 4,86 ppm a 3,31 ppm náleží metanolu  $\text{d}_4$ , který byl použit jako rozpouštědlo.

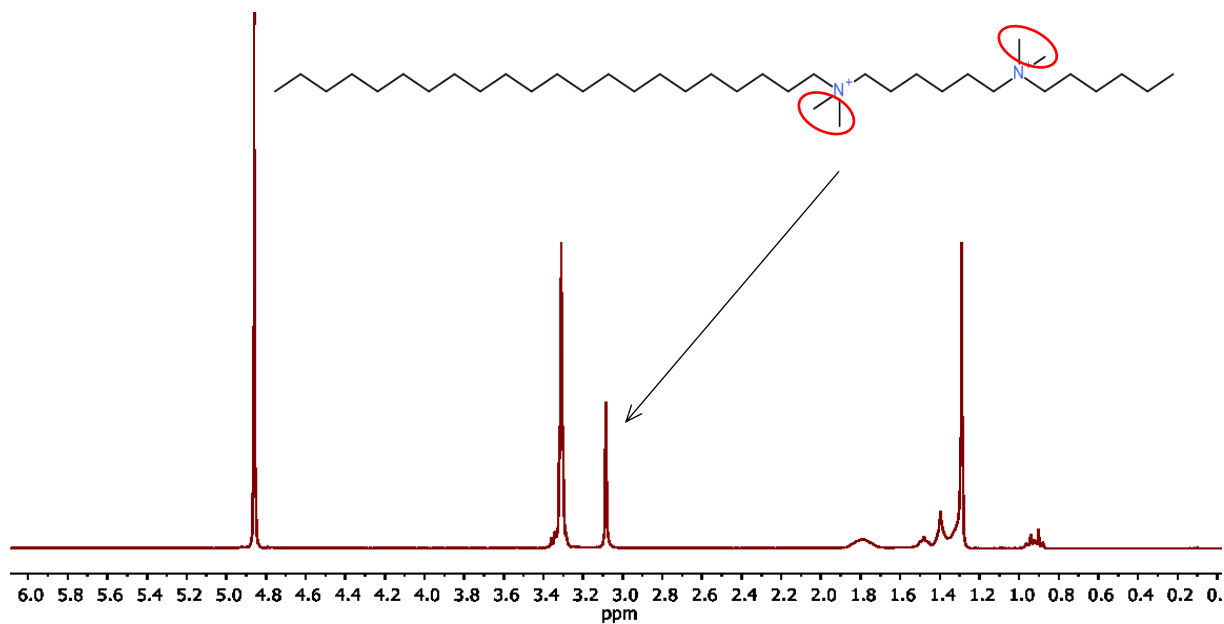


Obrázek 4:  $^1\text{H}$  NMR spektrum látky  $\text{C}_{22-6}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  0.90 (t, 3H,  $\text{RCH}_3$ ),  $\delta$  1.29 (m, 54H,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  2.27 (s, 6H,  $\text{RNCH}_3$ ),  $\delta$  3.06 (s, 6H,  $\text{RN}^+\text{CH}_3$ )

Na obrázku 4 můžeme vidět spektrum látky  $\text{C}_{22-6}$ , která je prvním krokem k přípravě obou SDA. Pro určení čistoty je nejpodstatnější signál při chemickém posunu 2,27 ppm, který přísluší protonům na koncové dimethylaminové skupině. Pokud by byl v reakční směsi stále přítomen nezreagovaný  $\text{N,N,N,N}$ -tetramethyl-1,6-diaminohexan, byl by v této oblasti přítomný další výrazný singlet. Pokud by alkylace proběhla i na druhém konci řetězce, vznikal by vedlejší produkt  $\text{C}_{22-6-22}$ . Pak by v oblasti kolem 3 ppm byl přítomný další singlet odpovídající protonům v methylových skupinách na kvartérním amonném centru. Přítomnost jen jednoho signálu při 3,06 ppm odpovídá protonům na kvartérním amonném centru v  $\text{C}_{22-6}$ , a proto lze vznik vedlejšího produktu vyloučit.

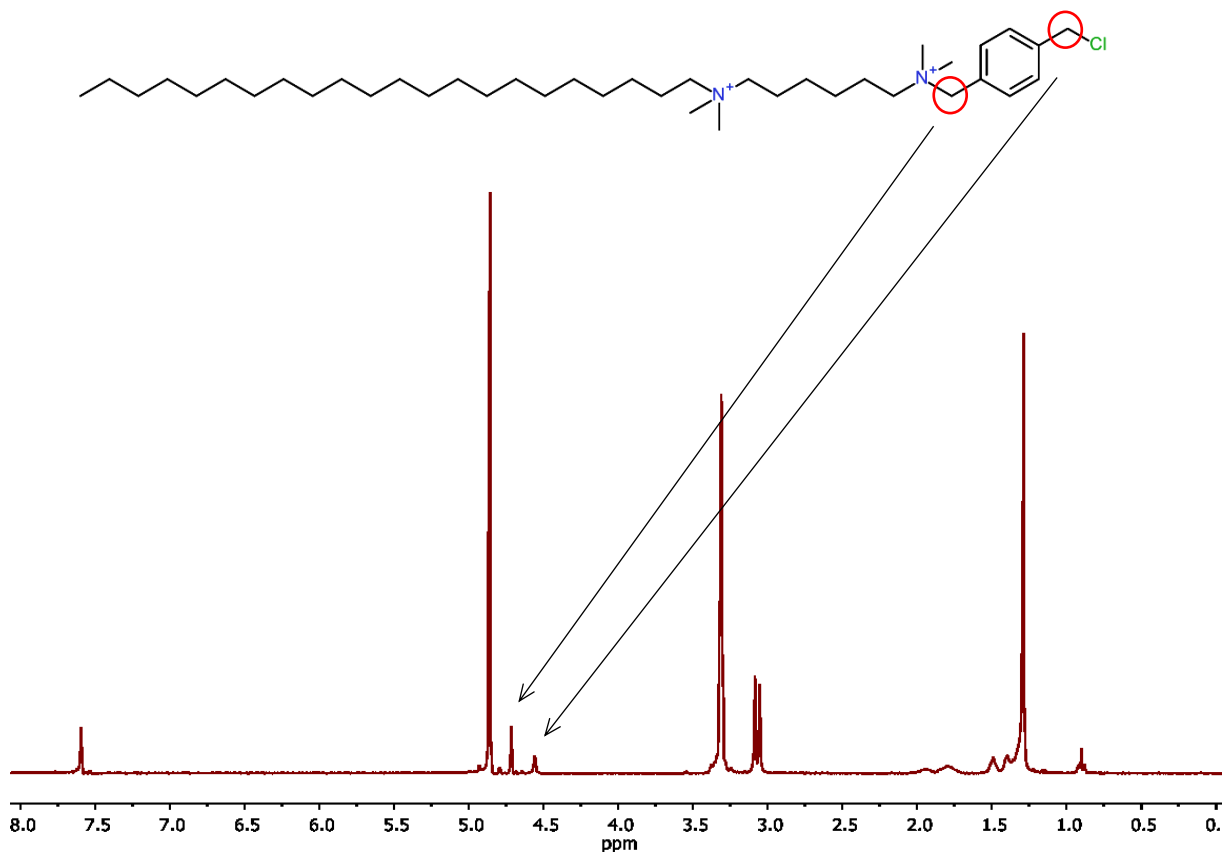




Obrázek 5:  $^1\text{H}$  NMR spektrum látky  $\text{C}_{22-6-6}$

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  0.90 (m, 6H,  $\text{RCH}_3$ ),  $\delta$  1.29 (m, 64H,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  3.06 (m, 12H,  $\text{RN}^+\text{CH}_3$ )

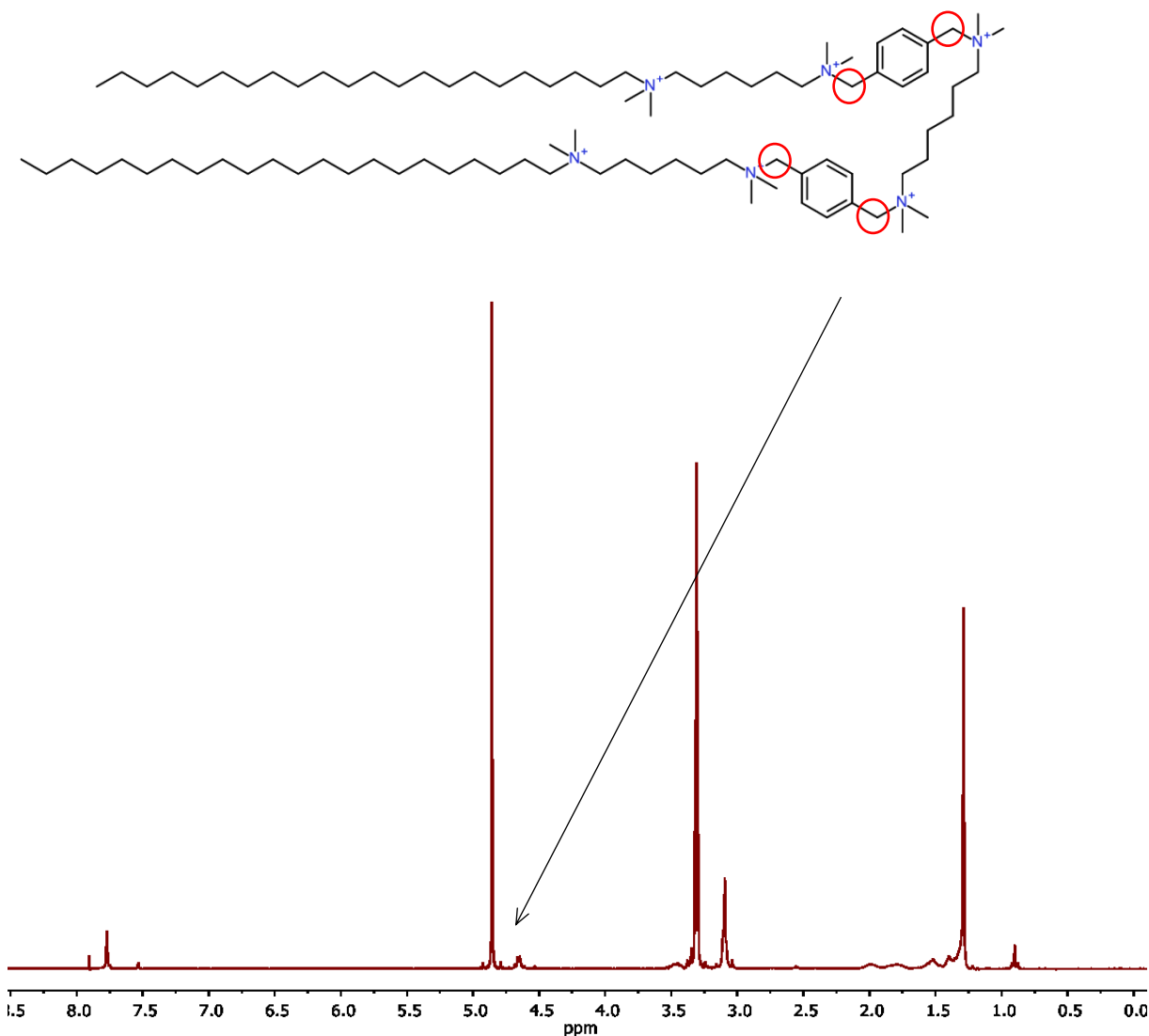
V případě přípravy SDA  $\text{C}_{22-6-6}$  dochází k vymizení signálu při 2,27 ppm v důsledku alkylace dimethylaminové skupiny na konci řetězce. Jelikož na spektrum (Obrázek 5) žádný signál v této oblasti není přítomen, veškerá látka  $\text{C}_{22-6}$  zreagovala na požadovaný produkt  $\text{C}_{22-6-6}$ .



Obrázek 6: <sup>1</sup>H NMR spektrum látky C<sub>22-6pXyl</sub>

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ 0.90 (t, 3H, RCH<sub>3</sub>), δ 1.29 (m, 54H, CH<sub>2</sub>), δ 3.06 (s, 6H, RN+CH<sub>3</sub>), δ 3.09 (s, 6H, ArCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>), δ 4.55 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>Cl), δ 4.70 (s, 2H, N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>Ar), δ 7.59 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Pro určení čistoty látky C<sub>22-6pXyl</sub> (obrázek 6) je rovněž podstatné ztráta signálu při 2,27 ppm. Důležitější je však oblast mezi 4,5 a 4,7 ppm, kde se nachází signály protonů na CH<sub>2</sub> skupinách u aromatického kruhu. Zde jsou nejvýraznější dva signály: 4,55 ppm náležící protonům koncové chlormethylové skupiny a 4,70 ppm od protonů CH<sub>2</sub> skupiny na opačném konci aromatického kruhu. Čistému 1,4-bis(chlormethyl)benzenu přísluší signál při 4,62 ppm, který po promytí diethyletherem a acetonem již téměř není pozorovatelný.



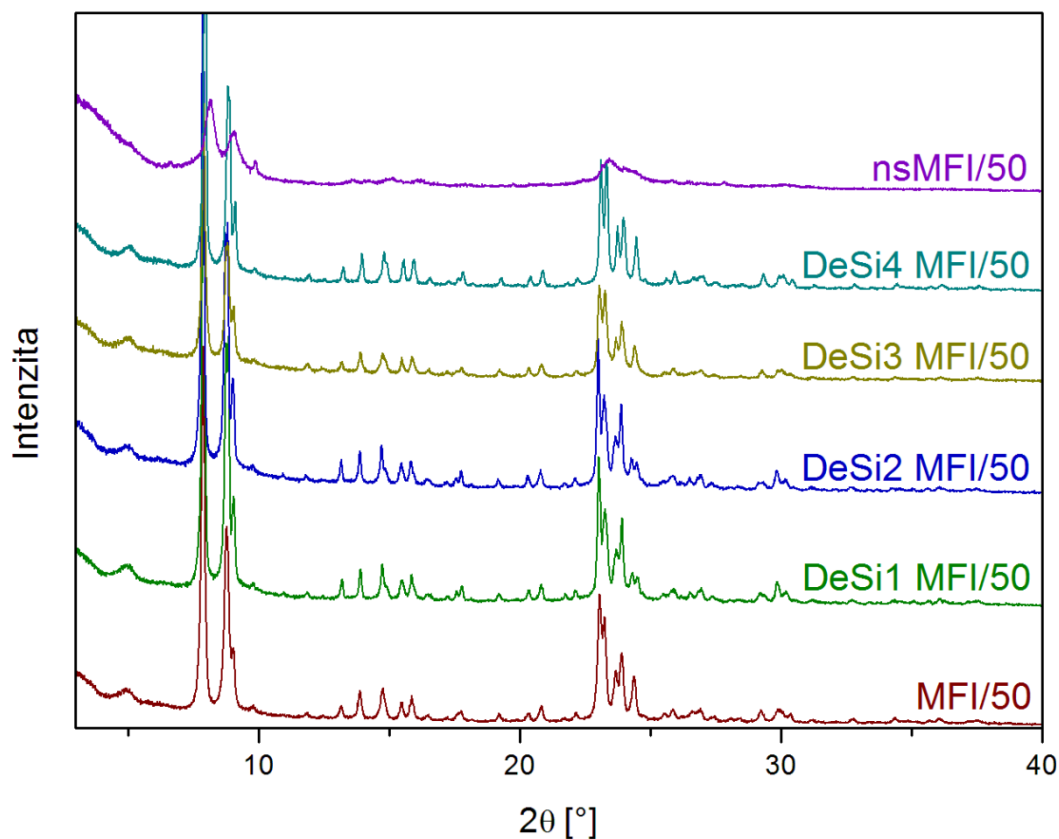
Obrázek 7:  $^1\text{H}$  NMR spektrum látky C<sub>22</sub>N<sub>6</sub>

$^1\text{H}$  NMR(CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  0.90 (t, 6H, RCH<sub>3</sub>),  $\delta$  1.29 (m, 108H, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  3.09 (m, 36H, RN<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>),  $\delta$  4.70 (s, 8H, N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>Ar),  $\delta$  7.80 (m, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

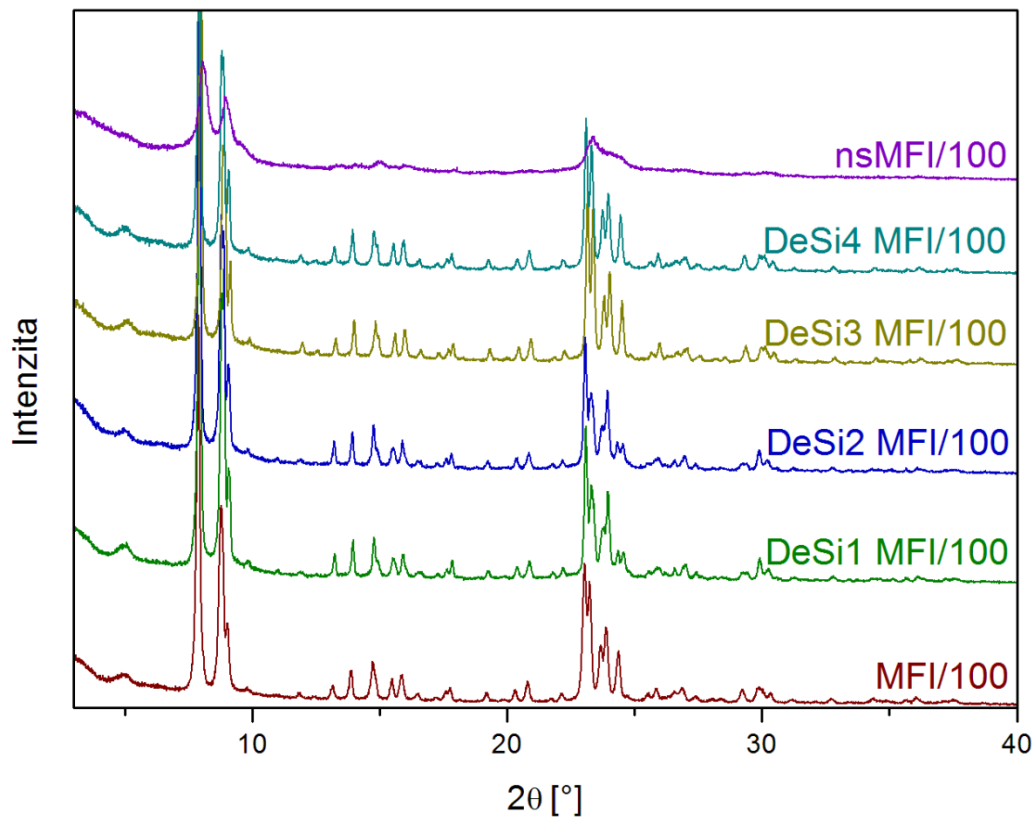
Spektrum látky C<sub>22</sub>N<sub>6</sub> na obrázku 7 neobsahuje signál protonů na koncové chlormethylové skupině na aromatickém kruhu, který byl pozorovatelný při chemickém posunu 4,55 ppm. Z toho lze usuzovat, že reakční směs neobsahuje nezreagovanou látku C<sub>22-6</sub>pXyl.

#### 4.2 Charakterizace zeolitů

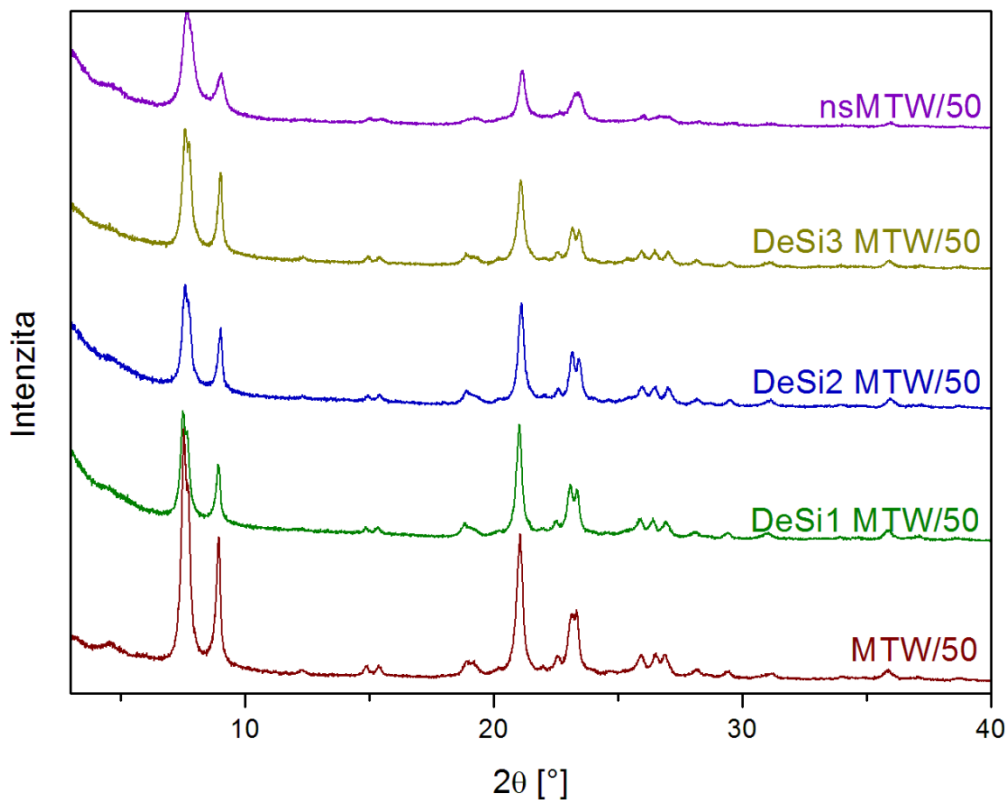
Na obrázcích 8 a 9 jsou naměřené difraktogramy vzorků zeolitu MFI, které lze snadno identifikovat pomocí výrazných difrakčních linií při úhlech  $7,9^\circ$ ,  $8,9^\circ$  a  $9,2^\circ$   $2\theta$ . Obzvláště u těchto signálů je patrný pokles intenzit mezi desilikovanými vzorky a jejich mateřským, mikroporézním vzorkem. To platí pro vzorky s Si/Al 50 i 100. Vzorek v hierarchické formě nanosponge vykazuje ještě výraznější pokles intenzit, který je důsledkem odlišné morfologie vzorků. Zatímco mikroporézní MFI krystalizuje ve formě velkých krystalů (v řádech několika  $\mu\text{m}$ ), nanosponge tvoří drobné shluky šupinkovitých krystalků. Mesopóry v hierarchických vzorcích představují prázdný prostor, v němž není žádná struktura, na níž by mohlo docházet k difrakci záření. Stejný objemu vzorku tedy obsahuje méně krystalické fáze, čímž se vysvětluje celkový pokles intenzity všech difrakčních linií.



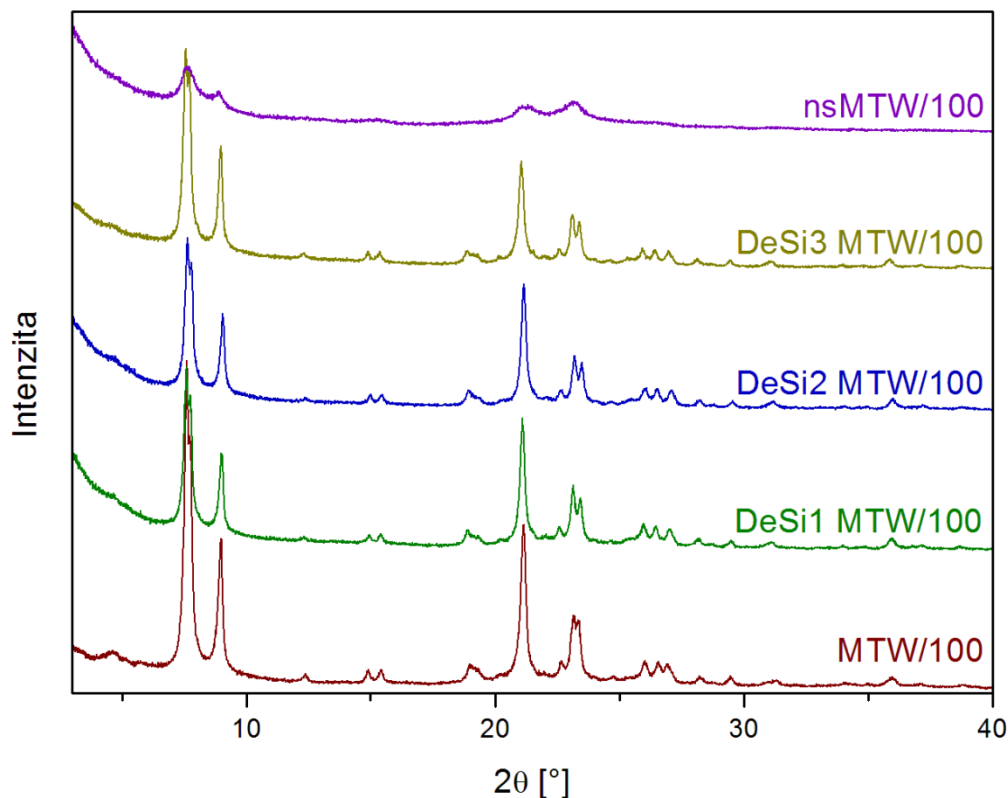
Obrázek 8: Rentgenové práškové difraktogramy vzorků MFI s Si/Al = 50



Obrázek 9: Rentgenové práškové difraktogramy vzorků MFI s Si/Al = 100



Obrázek 10: Rentgenové práškové difraktogramy vzorků MTW s Si/Al = 50



Obrázek 11: Rentgenové práškové difraktogramy vzorků MTW s Si/Al = 100

Zeolit MTW, jehož difraktogramy jsou zobrazeny na obrázcích 10 a 11, můžeme identifikovat pomocí výrazných signálů při úhlech 7,6° a 8,9° a dále 20,8°, 23,1° a 23,8°. I u těchto vzorků je dobře pozorovatelný trend v poklesu intenzit desilikovaných vzorků u obou sad s Si/Al 50 a 100. Pokles je zde výraznější než u zeolitu MFI, což může být důsledkem rychlejší desilikace zapříčiněné přítomností větších, dvanáctičetných pórů. Tuto skutečnost potvrzují i výrazně vyšší úbytky hmotnosti zeolitu MTW při desilikaci (Tabulka 5).

Tabulka 5: Procentuální úbytky hmotností vzorků po desilikaci

|              | MFI/50  | MFI/100 | MTW/50   | MTW/100 |
|--------------|---------|---------|----------|---------|
| <b>DeSi1</b> | 24,58 % | 29,50 % | 59,36 %  | 46,56 % |
| <b>DeSi2</b> | 18,63 % | 25,70 % | 74,79 %* | 50,60 % |
| <b>DeSi3</b> | 19,22 % | 21,31 % | 65,69 %  | 49,62 % |
| <b>DeSi4</b> | 31,70 % | 36,00 % | -        | -       |

\*ztráta části vzorku během promývání

DeSi1 – 0,05 M TPAOH v 0,2 M NaOH, 30 min, 65 °C; DeSi2 – 0,05 M TBAOH v 0,2 M NaOH, 30 min, 65 °C; DeSi3 – 0,2 M NaOH, 30 min, 65 °C; DeSi4 – 0,2 M NaOH, 60 min, 65 °C

U zeolitu MFI je dobře patrné, že rychlost desilikace se zvyšuje s klesajícím obsahem hliníku. Rovněž můžeme pozorovat rozdíl v rychlosti desilikace při použití menšího tetrapropylamonného kationtu (DeSi1), kdy je rychlost vyšší než při použití objemnějšího tetrabutylamonného kationtu (DeSi2). K pomalejšímu rozpouštění struktury v roztoku hydroxidu sodného (DeSi3) dochází zřejmě kvůli nižšímu pH způsobenému nepřítomností části hydroxidových iontů pocházejících z tetraalkylamonného hydroxidu. Z rozdílů mezi

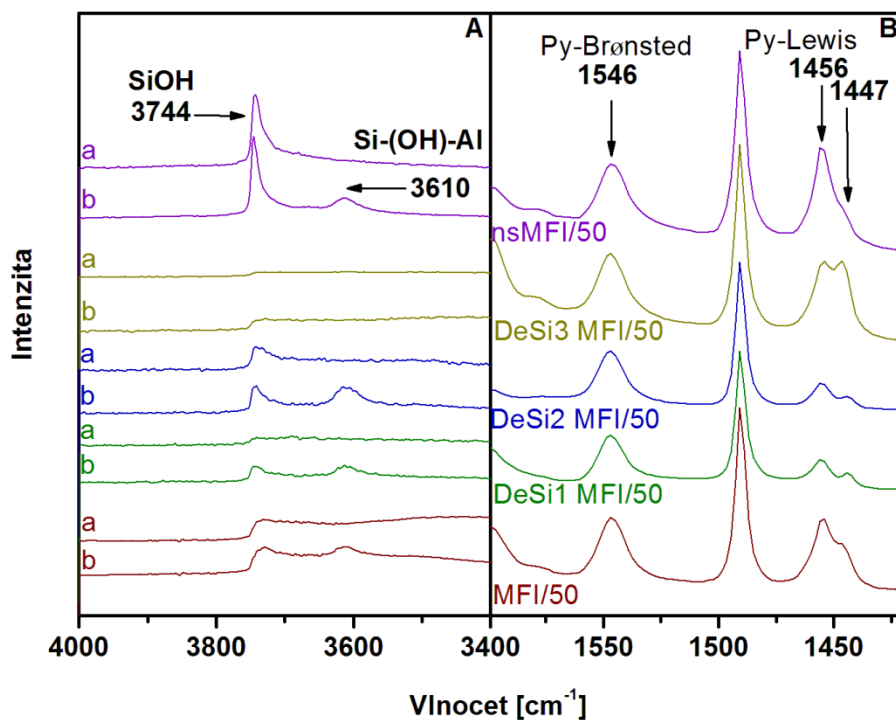
úbytky hmotnosti vzorků DeSi3 a DeSi4 je patrné, že při dvojnásobné době desilikace, tedy 60 minut namísto 30, je úbytek vyšší, ovšem menší než dvojnásobný. Z tabulky 5 je zřejmé, úbytky hmotnosti zeolitu MTW jsou vyšší než u zeolitu MFI, a desilikace tudíž probíhá rychleji. Jsou ale rovněž zatíženy větší experimentální chybou a rozdíly v úbytcích jednotlivých vzorků tak nejsou zcela spolehlivé. Nicméně i přesto můžeme s určitostí říct, že větší velikost pórů zvyšuje rychlost rozpouštění struktury.

K nejdůležitějším oblastem infračerveného absorpčního spektra zeolitů patří signál s vlnočtem  $3744\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá vibraci koncových silanolových Si-OH skupin (obrázky 12 až 15; vlevo). Jedním z důsledků desilikace je nárůst vnějšího povrchu vzorku a tedy i množství koncových silanolových skupin, který můžeme pozorovat jako nárůst tohoto signálu. V případě struktury „nanosponge“ je díky jejímu velkému vnějšímu povrchu tento signál ještě intenzivnější. Další signál s vlnočtem  $3610\text{ cm}^{-1}$  náleží kyselým hydroxylovým skupinám na Si-OH-Al. Tento signál je intenzivnější u vzorků s poměrem Si/Al = 50, tedy s vyšším obsahem hliníku.

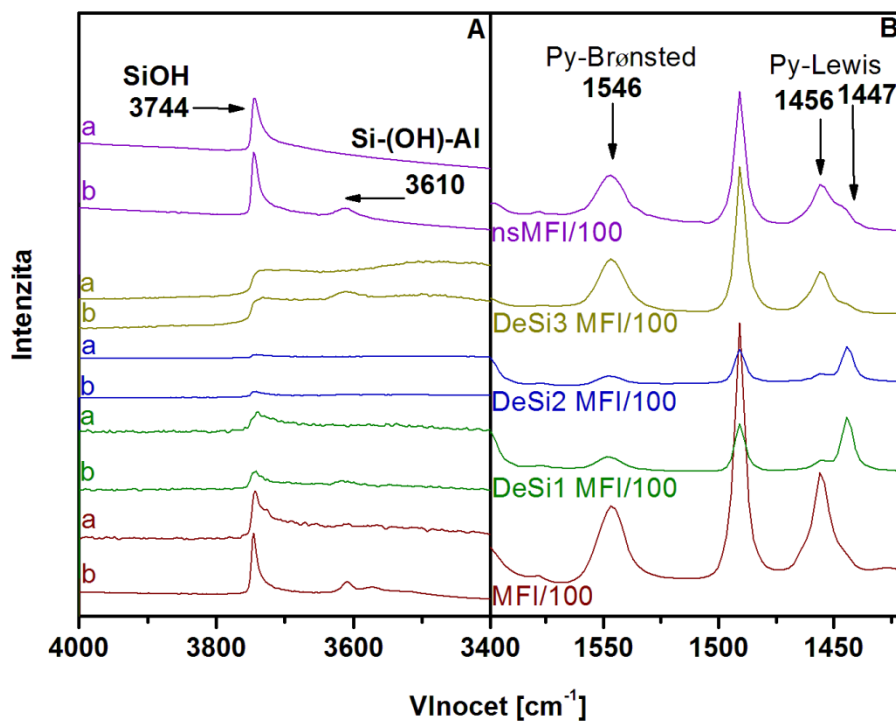
Druhá důležitá oblast leží mezi  $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Zde se po adsorpci pyridinu na zeolit objeví několik nových signálů, které odpovídají interakci aromatického kruhu pyridinu s kyselými centry zeolitu. Díky odlišným formám interakce s pyridinem můžeme rozlišit signál Brønstedovských kyselých center s vlnočtem  $1546\text{ cm}^{-1}$  a Lewisovských center s vlnočtem  $1456\text{ cm}^{-1}$ . Obzvláště v případě Lewisovských center můžeme někdy pozorovat více blízkých signálů, což je způsobeno odlišným umístěním těchto center v rámci struktury. S tvorbou mesopórů při desilikaci se zvyšuje množství přístupných Lewisovských center, což se projevuje jako nárůst jejich intenzity signálu ( $1456\text{ cm}^{-1}$ ) oproti signálu center Brønstedovských ( $1546\text{ cm}^{-1}$ ).

Úbytky hmotnosti při desilikaci zeolitu MFI byly výrazně nižší než u zeolitu MTW a tudíž není výrazný ani objem vzniklých mesopórů. Proto je mezi jednotlivými vzorky jen obtížně pozorovatelný rozdíl v množství přístupných kyselých center.

Vzorky desilikovaného zeolitu MFI se kvůli jejich špatné soudržnosti ukázaly jako nevhodné pro analýzu infračervenou spektroskopií. Pro tvorbu měřených destiček bylo třeba použít větší množství vzorku, čímž se zvýšila absorbance těchto destiček a tím snížil poměr signálu a šumu, především v oblastech s vysokým vlnočtem. V důsledku toho jsou intenzity naměřených signálů, zejména v oblasti  $3000 - 4000\text{ cm}^{-1}$ , nízké a špatně zřetelné.

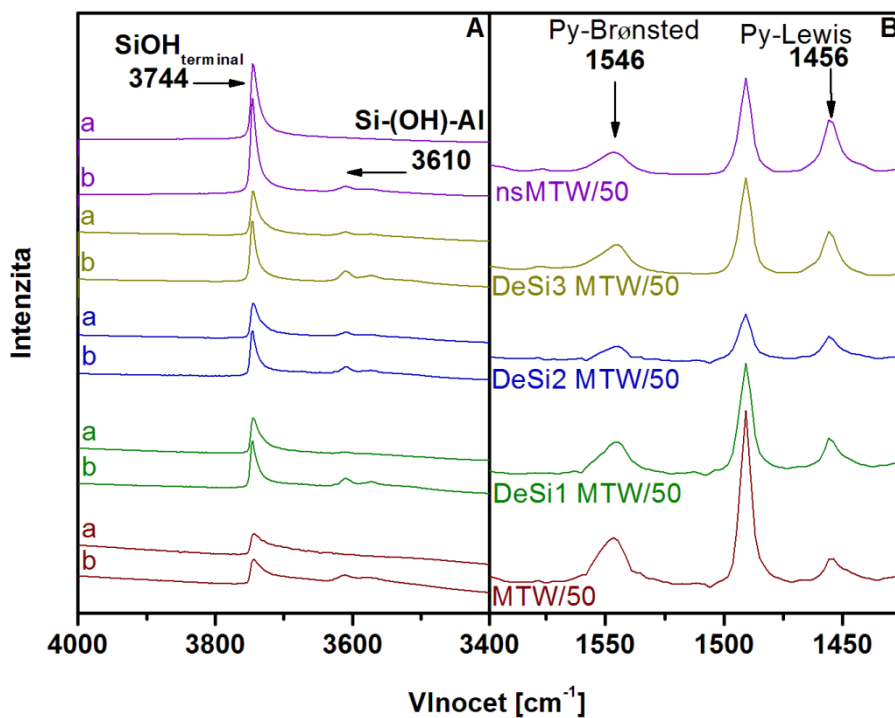


Obrázek 12: Infračervená spektra vzorků MTW s Si/Al = 50;  
 A - vibrace Si-OH a Si-(OH)-Al skupin před (b) a po (a) adsorpci pyridinu;  
 B - vibrace adsorbovaného pyridinu na různých typech kyselých center

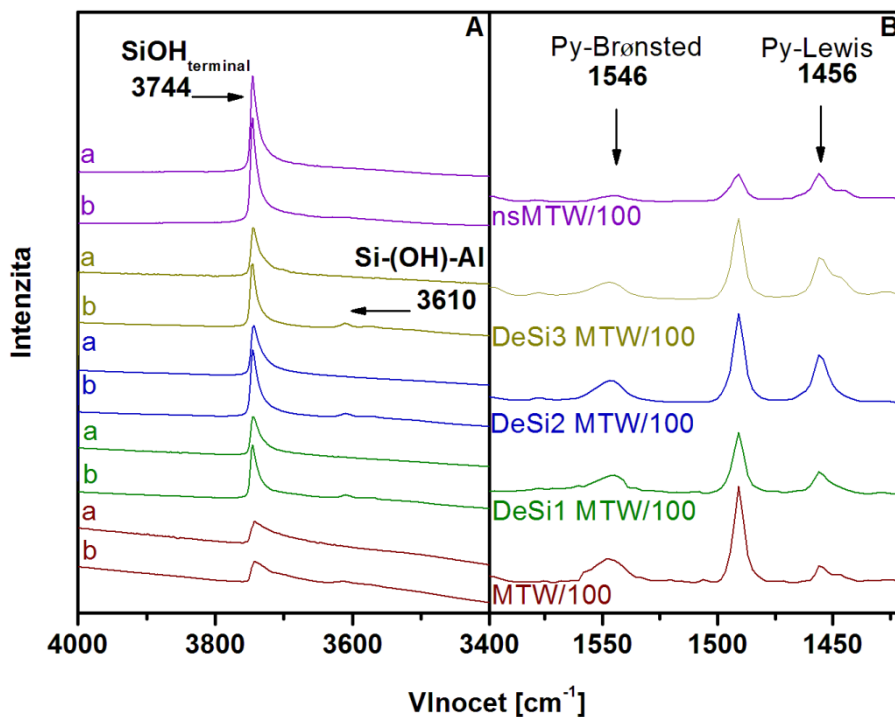


Obrázek 13: Infračervená spektra vzorků MTW s Si/Al = 100;  
 A - vibrace Si-OH a Si-(OH)-Al skupin před (b) a po (a) adsorpci pyridinu;  
 B - vibrace adsorbovaného pyridinu na různých typech kyselých center

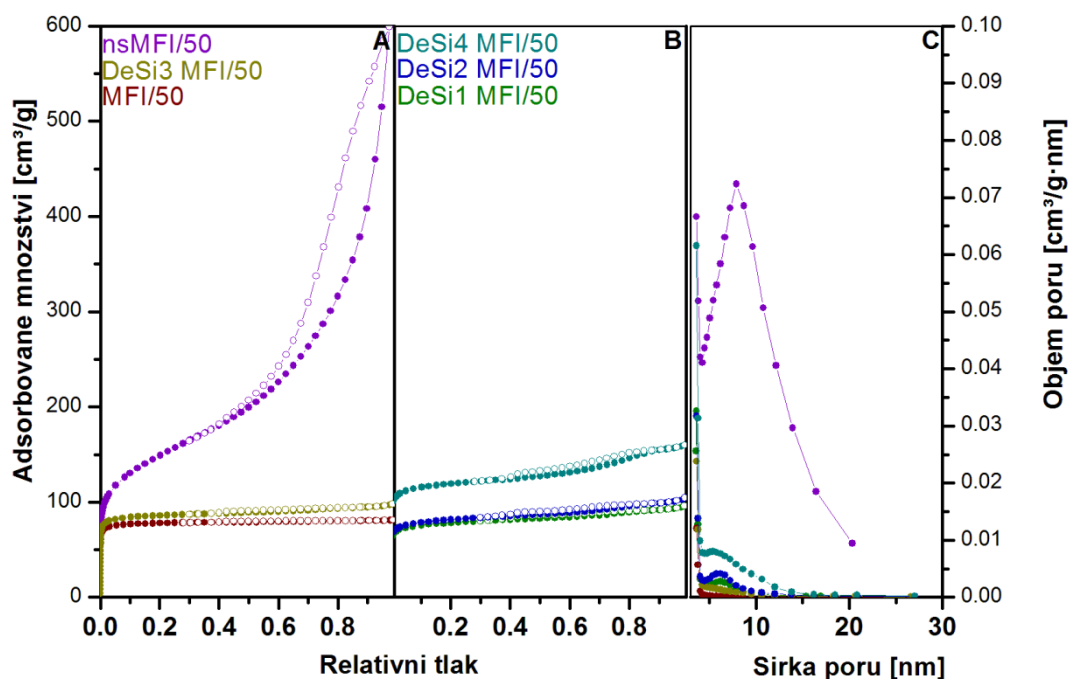




Obrázek 14: Infračervená spektra vzorků MFI s Si/Al = 50;  
 A - vibrace Si-OH a Si-(OH)-Al skupin před (b) a po (a) adsorpci pyridinu;  
 B - vibrace adsorbovaného pyridinu na různých typech kyselých center



Obrázek 15: Infračervená spektra vzorků MFI s Si/Al = 100;  
 A - vibrace Si-OH a Si-(OH)-Al skupin před (b) a po (a) adsorpci pyridinu;  
 B - vibrace adsorbovaného pyridinu na různých typech kyselých center



Obrázek 16: Adsorpční izotermy argonu pro vzorky MFI s Si/Al = 50; A, B - Adsorpční izotermy vzorků; C - distribuce pórů vzorků dle BJH

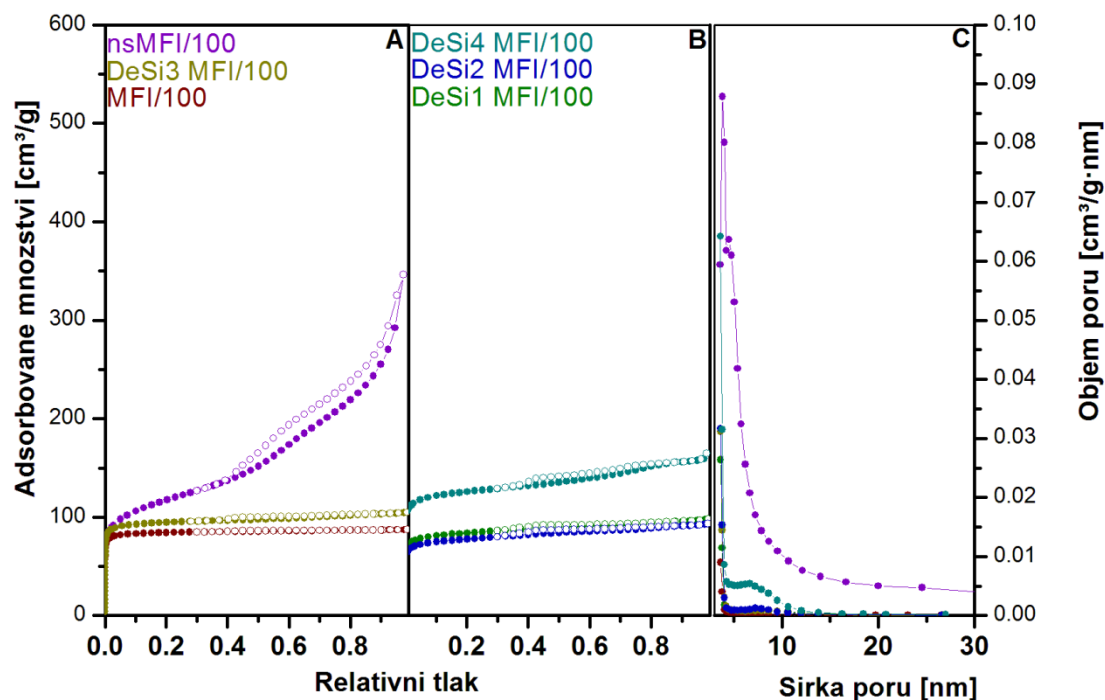
Tabulka 6: Souhrn texturních vlastností vzorků MFI s Si/Al = 50

|          | BET (m <sup>2</sup> /g) | S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g) |
|----------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| MFI/50   | 247                     | 5,4 (2,2 %)                          | 0,104                                 | 0,100 (96 %)                          |
| DeSi1    | 248                     | 21 (8,5 %)                           | 0,123                                 | 0,104 (85 %)                          |
| DeSi2    | 259                     | 28 (11 %)                            | 0,134                                 | 0,108 (81 %)                          |
| DeSi3    | 275                     | 16 (5,8 %)                           | 0,125                                 | 0,111 (89 %)                          |
| DeSi4    | 377                     | 56 (15 %)                            | 0,255                                 | 0,194 (76 %)                          |
| nsMFI/50 | 466                     | 312 (67 %)                           | 0,767                                 | 0,141 (18 %)                          |

BET - celkový povrch dle BET; S<sub>ext</sub> – celkový vnější povrch a jeho podíl na celkovém povrchu; V<sub>tot</sub> – celkový objem pórů; V<sub>mic</sub> – objem mikropórů a jeho podíl na celkovém objemu pórů

Na adsorpčních izotermách vzorků MFI s Si/Al 50 (obrázky 16 A a B), nejlépe pak u vzorku nsMFI/50, můžeme pozorovat rychlé zaplnění mikropórů adsorbovaným plynem při nízkých relativních tlacích. U vzorku MFI/50, který neobsahuje žádné mesopóry, zůstává množství adsorbovaného plynu s narůstajícím tlakem po zaplnění mikropórů téměř konstantní. Pokud však vzorek mesopóry obsahuje, jako v případě nsMFI/50, začne izoterma při vyšších tlacích opět narůstat a při desorpci může vytvářet hysterezní smyčku.

V důsledku nízkých úbytků hmotnosti desilikací (tabulka 5) vzorků MFI s Si/Al = 50 nepřesahuje objem nově vzniklých mesopórů 20 % celkového objemu pórů a adsorpční izotermy těchto vzorků jsou tvarem velmi podobné mateřskému vzorku MFI/50. Nicméně i přesto můžeme na distribuční křivce pórů vidět nové maximum odpovídající mesopórům, které je nejzřetelnější u vzorku DeSi2 (přibližně okolo 6 nm). Vzorek DeSi3 naopak vykazuje velmi širokou distribuci velikosti mesopórů, patrně v důsledku absence tetraalkylamonných kationtů, které částečně chrání povrch krystalů při desilikaci. Vzorek DeSi4 ukazuje, že objem vznikajících mesopórů závisí na době desilikace.



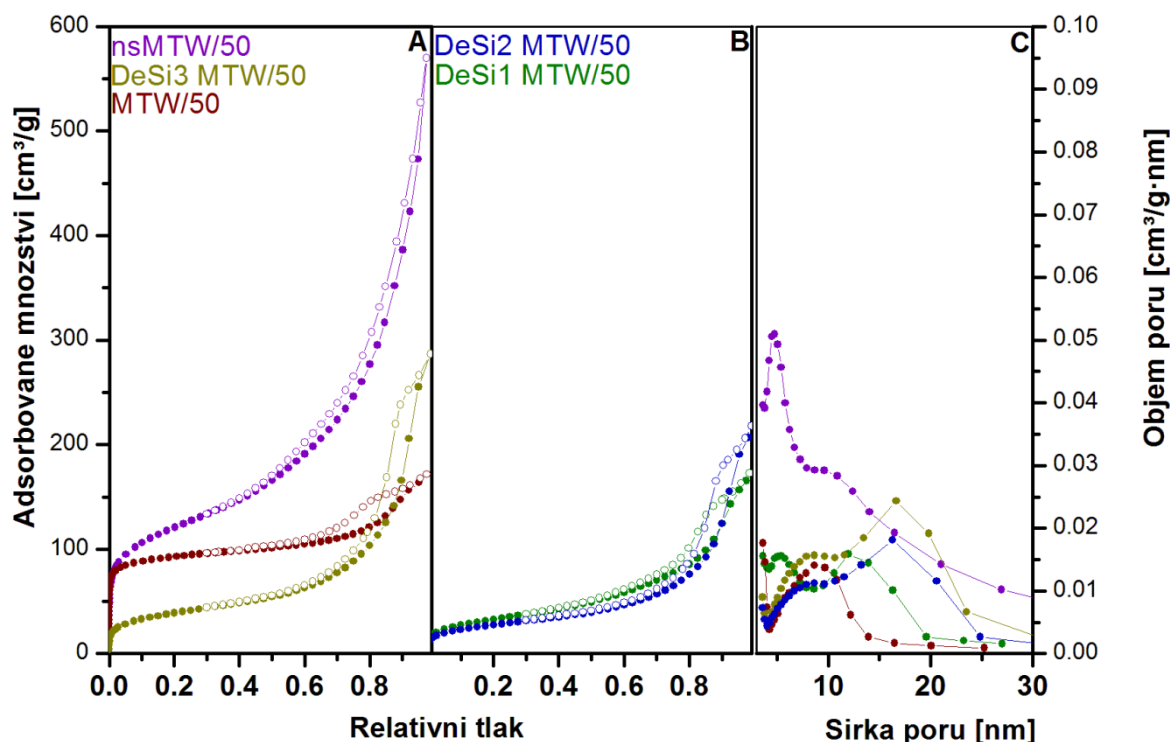
Obrázek 17: Adsorpční izotermy argonu pro vzorky MFI s Si/Al = 100; A, B - Adsorpční izotermy vzorků; C - distribuce pórů vzorků dle BJH

Tabulka 7: Souhrn texturních vlastností vzorků MFI s Si/Al = 100

|           | BET (m <sup>2</sup> /g) | S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g) |
|-----------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| MFI/100   | 270                     | 6,0 (2,2 %)                          | 0,112                                 | 0,108 (96 %)                          |
| DeSi1     | 267                     | 18 (6,7 %)                           | 0,126                                 | 0,114 (90 %)                          |
| DeSi2     | 247                     | 20 (8,1 %)                           | 0,119                                 | 0,104 (87 %)                          |
| DeSi3     | 302                     | 15 (5,0 %)                           | 0,134                                 | 0,121 (90 %)                          |
| DeSi4     | 399                     | 56 (14 %)                            | 0,248                                 | 0,203 (82 %)                          |
| nsMFI/100 | 364                     | 202 (55 %)                           | 0,443                                 | 0,098 (22 %)                          |

BET - celkový povrch dle BET; S<sub>ext</sub> – celkový vnější povrch a jeho podíl na celkovém povrchu; V<sub>tot</sub> – celkový objem pórů; V<sub>mic</sub> – objem mikropórů a jeho podíl na celkovém objemu pórů

U desilikovaných vzorků zeolitu MFI/100 (obrázky 17 A a B) pozorujeme podobné změny texturních vlastností jako u vzorků zeolitu MFI s Si/Al = 50. Objem vytvořených mesopórů zde ale dosahuje nanejvýš 13 % z celkového objemu pórů (tabulka 7). Dalším výrazným rozdílem je výrazně širší distribuce šířky vzniklých pórů (obrázek 17 C), která může být důsledkem vyššího obsahu křemíku ve struktuře a tím jejího rychlejšího a hůře kontrolovatelného rozpouštění. Vzorek nsMFI/100 má větší celkový objem pórů (0,443 cm<sup>3</sup>/g) než všechny ostatní vzorky z řady Si/Al 100. Přesto je to ale nižší hodnota než u vzorku nsMFI/50, jehož celkový objem pórů je 0,767 cm<sup>3</sup>/g. Oproti tomu objemy pórů ostatních vzorků MFI/50 a MFI/100 se pohybují v rozmezí 0,100 až 0,140 cm<sup>3</sup>/g. Důvodem může být skutečnost, že je vzorek nsMFI/100 méně krystalický než jeho nsMFI/50 analog. Objem mesopórů vzorku DeSi4, který činí 0,248 cm<sup>3</sup>/g, je opět vyšší, než u vzorků DeSi1-3.



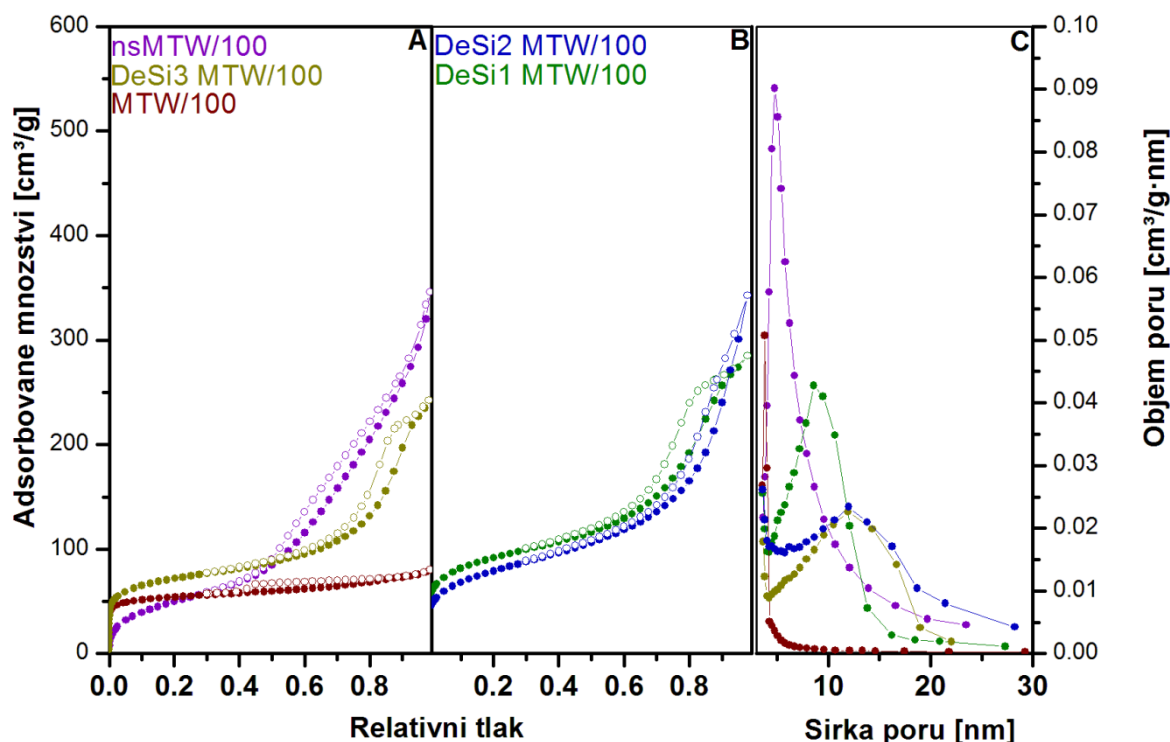
Obrázek 18: Adsorpční izotermny argonu pro vzorky MTW s Si/Al = 50; A, B - Adsorpční izotermny vzorků; C - distribuce pórů vzorků dle BJH

Tabulka 8: Souhrn texturních vlastností vzorků MTW s Si/Al = 50

|          | BET (m <sup>2</sup> /g) | S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g) |
|----------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| MTW/50   | 292                     | 57 (20 %)                            | 0,220                                 | 0,094 (43 %)                          |
| DeSi1    | 105                     | 100 (95 %)                           | 0,221                                 | 0,018 (8,1 %)                         |
| DeSi2    | 88                      | 80 (91 %)                            | 0,279                                 | 0,016 (5,7 %)                         |
| DeSi3    | 124                     | 95 (77 %)                            | 0,367                                 | 0,016 (4,4 %)                         |
| nsMTW/50 | 379                     | 266 (70 %)                           | 0,729                                 | 0,038 (5,2 %)                         |

BET - celkový povrch dle BET; S<sub>ext</sub> – celkový vnější povrch a jeho podíl na celkovém povrchu; V<sub>tot</sub> – celkový objem pórů; V<sub>mic</sub> – objem mikropórů a jeho podíl na celkovém objemu pórů

Z tvaru izotermny (obrázek 18 A), která při vyšších tlacích opět mírně roste, lze soudit, že povrch vzorku MTW/50 obsahuje nerovnosti, což potvrzují i obrázky pořízené SEM. To vysvětluje jeho vyšší úbytky hmotnosti při desilikaci (tabulka 5) oproti vzorku MTW/100. V mezičásticových prostorách vzniklých těmito nerovnostmi pak dochází ke kondenzaci adsorbovaného plynu při adsorpci. Ve srovnání s výchozím vzorkem je u desilikovaných vzorků patrný nárůst objemu adsorbovaného plynu při vyšších relativních tlacích způsobený přítomností nových mesopórů, které jsou nejvýraznější u vzorku DeSi3. U vzorku nsMTW/50 pozorujeme strmý růst jeho izotermny s rostoucím relativním tlakem a vzorek vykazuje celkový objem pórů 0,729 cm<sup>3</sup>/g převyšující ostatní vzorky s objemem pórů v rozmezí 0,220 až 0,367 cm<sup>3</sup>/g.



Obrázek 19: Adsorpční izotermy argonu pro vzorky MTW s Si/Al = 100; A, B - Adsorpční izotermy vzorků; C - distribuce pórů vzorků dle BJH

Tabulka 9: Souhrn texturních vlastností vzorků MTW s Si/Al = 100

|           | BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $V_{\text{tot}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | $V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) |
|-----------|-------------------------------|--|---|---|
| MTW/100   | 171                           | 31 (18 %)                                  | 0,103                                       | 0,083 (81 %)                                |
| DeSi1     | 288                           | 153 (53 %)                                 | 0,365                                       | 0,078 (21 %)                                |
| DeSi2     | 250                           | 166 (66 %)                                 | 0,438                                       | 0,059 (13 %)                                |
| DeSi3     | 224                           | 101 (45 %)                                 | 0,310                                       | 0,085 (27 %)                                |
| nsMTW/100 | 165                           | 125 (76 %)                                 | 0,443                                       | 0,011 (2,5 %)                               |

BET - celkový povrch dle BET;  $S_{\text{ext}}$  – celkový vnější povrch a jeho podíl na celkovém povrchu;  $V_{\text{tot}}$  – celkový objem pórů;  $V_{\text{mic}}$  – objem mikropórů a jeho podíl na celkovém objemu pórů

Mateřský vzorek MTW/100 již neobsahuje nerovnosti povrchu krystalů, které byly pozorovatelné u vzorku MTW/50, a proto během desilikace dochází k nižšímu úbytku hmotnosti (tabulka 5). U desilikovaných vzorků je opět patrná hysterezní smyčka (obrázky 19 A a B) související s přítomností mesoporézního systému, přičemž nejvýraznější nárůst objemu mesopórů vykazuje vzorek DeSi2. Distribuce vzniklých mesopórů u vzorku DeSi1 je výrazně užší než u ostatních desilikovaných vzorků (obrázek 19 C). Vzorek nsMTW/100 nejspíš není plně krystalický, a proto je jeho celkový objem pórů pouze 0,443  $\text{cm}^3/\text{g}$ , zatímco objem pórů vzorku nsMTW/50 dosahuje 0,729  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

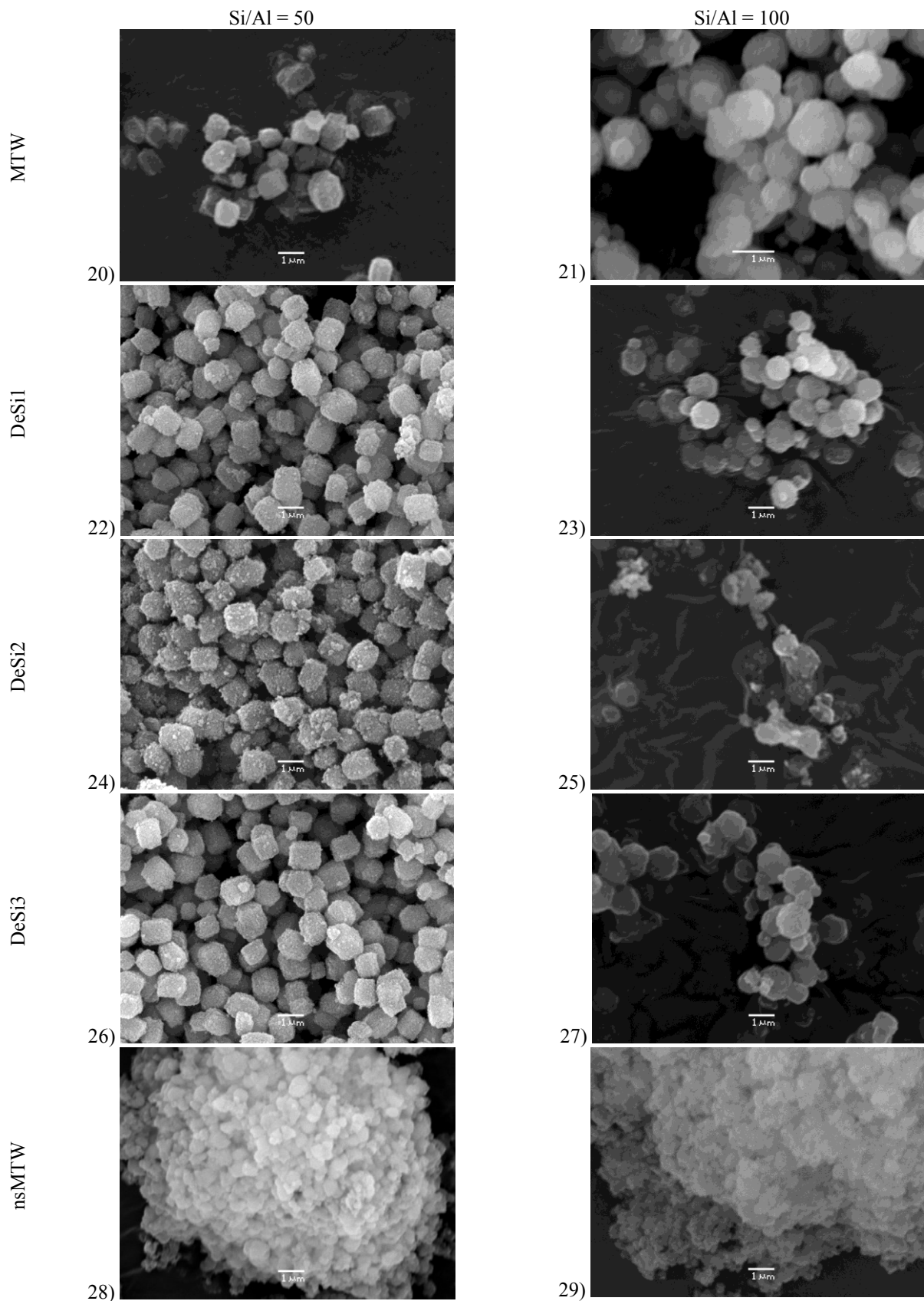
Ze získaných hodnot Si/Al (tabulka 10) je patrné, že zatímco zeolit MTW krystalizuje s obsahem hliníku velmi blízkým syntézní směsi, zeolit MFI naproti tomu krystalizuje s obsahem hliníku přibližně o 60 % vyšším, než odpovídá složení syntézní směsi. Stejný jev vykazují i vzorky ve formě „nanosponge“. Tato skutečnost vysvětluje mimo jiné vyšší intenzity signálů Lewisovských kyselých center v infračervených spektrech vzorků a rovněž může být dalším důvodem výraznějších úbytků hmotnosti při desilikaci u vzorků zeolitu MTW, jehož obsah křemíku je vyšší, než u jeho protějšku se strukturou MFI.

Tabulka 10: Si/Al vzorků změřené metodou ICP-OES

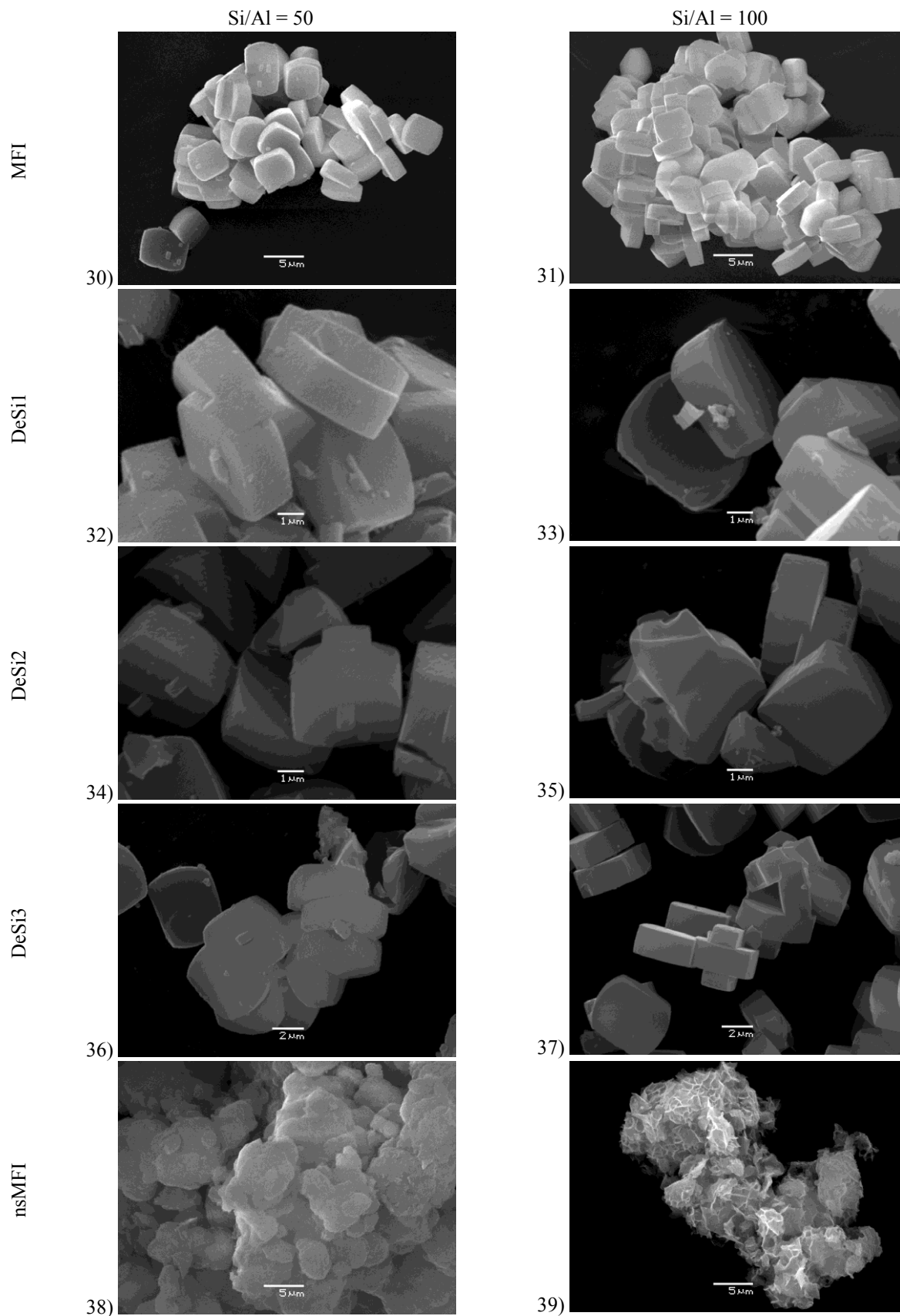
|       | MFI/50   | MFI/100   | MTW/50   | MTW/100   |
|-------|----------|-----------|----------|-----------|
| Si/Al | 29.8     | 58.6      | 52.0     | 101.9     |
|       |          |           |          |           |
|       | nsMFI/50 | nsMFI/100 | nsMTW/50 | nsMTW/100 |
| Si/Al | 36.4     | 59.0      | 46.8     | 99.1      |

Řádkovací elektronová mikroskopie nám umožňuje pozorovat rozdíl v morfologii krystalů jednotlivých vzorků. Dobře patrný je u zeolitu MTW rozdíl mezi hladkým povrchem krystalů vzorku před desilikací (obrázky 20 a 21) a po provedení desilikace (obrázky 22 až 27), kdy je povrch krystalů zvrásněn nově vzniklými mesopóry. Velikost těchto pórů se mírně liší pro všechny tři použité techniky desilikace. Nicméně vizuálně nejvýraznější systém mesopórů pozorujeme u vzorků DeSi2, tedy vzorků vystavených působení roztoku hydroxidu tetrabutylamonného v roztoku hydroxidu sodného. Vzorky ve formě „nanosponge“ (obrázky 28 a 29) jsou v porovnání s ostatními vzorky zcela odlišné. Jejich struktura je tvořena drobnými vzájemně prorůstajícími krystalky, které pak tvoří větší celky.

Jelikož jsou úbytky hmotnosti při desilikaci zeolitu MFI nižší než u zeolitu MTW, jsou méně patrné i změny jeho morfologie a velikost pórů (obrázky 32 až 37). Nicméně povrch desilikovaných vzorků je mírně zvrásněný a viditelně matnější. Zvrásnění je nejlépe patrné u vzorků DeSi3, zejména pak s Si/Al = 50. Méně výrazné zvrásnění můžeme pozorovat u vzorků DeSi1, kde byla desilikace provedena za přítomnosti tetrapropylamonných kationtů. Oproti tomu vzorky DeSi2, desilikované za přítomnosti objemnějších tetrabutylamonných kationtů, nemají téměř žádné viditelné mesopóry. Vzorky ve formě „nanosponge“ mají opět zcela odlišnou morfologii tvořenou mnoha drobnými prorostlými šupinami, kterou můžeme demonstrovat na vzorku nsMFI/100 (obrázek 39). Vzorek nsMFI/50 (obrázek 38) je oproti svému protějšku s Si/Al = 100 méně krystalický. Nicméně i zde je patrná podobná šupinovitá struktura.



Obrázky 20 – 29 Fotografie krystalů vzorků zeolite typu MTW pořízené řádkovací elektronovou mikroskopií.



Obrázky 30 – 39: Fotografie krystalů vzorků zeolite typu MFI pořízené řádkovací elektronovou mikroskopií.



## 5 Shrnutí

Hydrotermální syntézou byly připraveny mikroporézní zeolity MFI a MTW s Si/Al 50 a 100 a jejich struktura byla ověřena pomocí práškové rentgenové difrakce. Tyto vzorky neobsahovaly mesopóry a byly dále podrobeny desilikaci v roztoku hydroxidu tetrapropylamonného a hydroxidu sodného (DeSi1), roztok hydroxidu tetrabutylamonného a hydroxidu sodného (DeSi2) a v roztoku hydroxidu sodného (DeSi3) při teplotě 65 ° C a době desilikace 30 minut. Vzorky zeolitu MFI byly rovněž desilikovány v roztoku hydroxidu sodného po dobu 1 hodiny a teplotě 65 ° C (DeSi4). Zeolity MFI a MTW, rovněž s Si/Al 50 a 100, byly také připraveny přímou metodou v hierarchické formě nanosponge za použití speciálních organických molekul.

Prvkovou analýzou vzorků bylo zjištěno, že zeolit MFI krystalizuje s obsahem hliníku přibližně o 60 % vyšším, než odpovídá molárnímu složení syntézní směsi. Zeolit MTW si oproti tomu poměr Si/Al ze syntézní směsi zachovává.

Z úbytků hmotností je patrné, že desilikace zeolitu MTW, jehož struktura je tvořena dvanáctičetnými kanály, probíhá rychleji než desilikace zeolitu MFI, který obsahuje kanály desetičetné. U MFI je desilikace pomalejší i kvůli vyššímu obsahu hliníku ve struktuře. U zeolitu MFI můžeme rovněž dobře pozorovat vyšší rychlost desilikace u vzorků s vyšším obsahem křemíku. V případě zeolitu MTW tento jev není patrný zřejmě kvůli nerovnostem na povrchu krystalů mateřských vzorků. Tyto nerovnosti mají také vliv na rychlost desilikace. Dále bylo srovnáním úbytků hmotností vzorků DeSi3 MFI a DeSi4 MFI zjištěno, že rychlost desilikace není konstantní, ale s časem mírně klesá.

Data získaná infračervenou spektroskopií ukazují nárůst signálu koncových silanolových skupin ( $3744\text{ cm}^{-1}$ ) u zeolitu MTW po desilikaci vzorků a ještě výraznější signál u vzorků ve formě nanosponge. Kvůli povaze vzorků zeolitu MFI, která způsobila značné množství šumu ve spektrech, nelze stejný jev povrdit pro tuto řadu zeolitů. Dále můžeme u desilikovaných vzorků při adsorpci pyridinu pozorovat nárůst poměru koncentrací Lewisovských kyselých center oproti centrům Brønstedovským v porovnání s mateřským vzorkem. Nejvýraznější rozdíl je patrný u vzorků ve formě nanosponge, dále DeSi3 a nejméně u vzorků DeSi2 a DeSi1, jejichž signály po adsorpci jsou srovnatelně intenzivní.

Srovnáním podílu vnějšího povrchu krystalů vzorků a jejich celkového povrchu vypočítaného podle teorie BET (Brunauer–Emmett–Teller) je zřetelný nárůst mezi vzorky před a po desilikaci (tabulky 6 až 9). Současně klesá podíl objemu mikropórů na celkovém objemu pórů vzorku. Z tabulky je dále zřejmé, že nejvýraznější je nárůst objemu mesopórů především u vzorků DeSi2, tedy vzorků desilikovaných směsí roztoků hydroxidu sodného a tetrabutylamonného. Na druhou stranu nejmenší nárůst vykazují vzorky desilikované čistým hydroxidem sodným, tedy DeSi3, kde patrně dochází k nahodilému rozpouštění struktury. Při prodloužení doby desilikace se zvyšuje i objem vzniklých mesopórů. Příkladem jsou vzorky DeSi4. Vzorky připravené ve formě nanosponge svým povrchem a objemem pórů zřetelně převyšují jak základní tak i desilikované vzorky. Tato skutečnost je výraznější u zeolitů MFI.

Fotografie pořízené pomocí řádkovací elektronové mikroskopie v případě zeolitu MTW potvrzují data ze sorpce argonu. Nejvýraznější mesopóry mají krystaly vzorků DeSi2 a vzorky DeSi1 a DeSi3 mají póry srovnatelně výrazné. U vzorků zeolitu MFI v důsledku nízkého objemu vytvořených mesopórů nemůžeme tytéž údaje potvrdit, nicméně matněší povrch a méně ostré hrany krystalů napovídají, že k vzniku mesopórů při desilikaci dochází. Ve všech

případech je patrná odlišná struktura zeolitů ve formě nanosponge, jejichž hodnota vnějšího povrchu často výrazně převyšuje ostatní vzorky.

V budoucnu by bylo vhodné vyzkoušet účinnost připravených vzorků při katalýze.

Rovněž by mohlo být užitečné aplikovat stejné postupy na zeolit MRE, s jednorozměrným systémem desetičetných kanálů, a zeolit BEA, tvořený trojrozměrným systémem dvanáctičetných kanálů, čímž by bylo možné porovnat vliv šířky kanálů a rozměrnosti kanálového systému na průběh desilikace.

Dalším krokem by také mohla být optimalizace podmínek desilikace pro tyto struktury, aby bylo možné následně porovnat velikost a distribuci vznikajících mesopórů.

## 6 Literatura

- [1] A. F. Cronstedt; Akad. Handl. Stockholm 18 (1756) 120
- [2] T. Maesen, v: *Introduction to zeolite science and practice 3rd revised edition* (J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier, 2007
- [3] J. L. Guth, H. Kessler, v: *Catalysis & Zeolites* (J. Weitkamp), 4, Springer, 1999
- [4] H. G. Karge, M. Hunger, H. K. Beyer, v: *Catalysis & Zeolites* (J. Weitkamp), 201, Springer, 1999
- [5] D. de Vos, P. A. Jacobs: *Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials*, Elsevier, 2004
- [6] H. van Bekkum, H. W. Kouwenhoven: *Zeolite manual for the organic chemist*, Mijnbestseller, 2012
- [7] J. Weitkamp, S. Ernst, L. Puppe, v: *Catalysis & Zeolites* (J. Weitkamp), 327, Springer, 1999
- [8] W. A. Tiller: *The science of crystallization: macroscopic phenomena and defect generation*, Academy press, London, 1991
- [9] A. Corma; J.Catal 216 (2003) 298
- [10] [iza-structure.org/databases](http://iza-structure.org/databases)
- [11] Ch. Jo, K. Cho, J. Kim, R. Ryoo; Chem. Commun. 50 (2014) 4175
- [12] R. W. Grose, E. M. Flanigen: *Novel zeolite compositions and processes for preparing and using same*, Belgium patent 851,066, 1977
- [13] E. J. Rosinski, M. K. Rubin: *Crystalline zeolite ZSM-12*, US patent 3,832,449, 1974
- [14] Y. Kamimura, K. Jyoki; Chem. Lett. 39 (2010) 730
- [15] K. Byreppe, M. Yoshimura: *Handbook of Hydrothermal technology*, 13, Noyes Publications, 2001

- [16] W. Meise, F. E. Schwocho; *Adv. Chem. Ser* 121 (1973) 169
- [17] A. Corma, F. Roy; *Nature* 431(2004) 287
- [18] J. P. Gilson: *Zeolite microporous solids: Synthesis, structure and reactivity*, 19, Springer, 1992
- [19] B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina; *Zeolite* 3 (1983) 282
- [20] J. Yu, v: *Introduction to zeolite science and practice 3rd revised edition* (J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), 48, Elsevier, 2007
- [21] F. di Renzo; *Catal. Today* 41 (1998) 37
- [22] K. Na, M. Choi, R. Ryoo; *Micropor. Mesopor. Mat.* 166 (2013) 3
- [23] M. K. Rubin, V. J. Frilette; *J. Catal* 4 (1965) 310
- [24] H. K. Beyer, I. M. Belenykaja; *J. Chem. Soc., Far. Trans.* 81 (1985) 2889
- [25] M. Kubů, M. Opanasenko, M. Shamzy; *Catal. Today* 227 (2014) 26
- [26] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad; *Chem. Soc. Rev* 37 (2008) 2530
- [27] R. E. Morris, P. S. Wheatley, v: *Introduction to zeolite science and practice 3rd revised edition* (J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), 375, Elsevier, 2007
- [28] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul; *Pure apl. Chem.* 57 (1985) 603
- [29] K. S. W. Sing, R. T. Williams; *Part. Part. Syst. Charact.* 21 (2004) 71
- [30] R. Panek, M. Wdowin and W. Franus, v: *International multidisciplinary microscopy congress* (E. K. Polychroniadis, A. Y. Oral, M. Ozer), 45, Springer, 2013
- [31] W. Zamechek, R. G. Pankhurst, v: *Proceedings of the International ICP Winter Conference*, 121, Heyden Press, 1980
- [32] G. Bonilla, I. Díaz, Z. Lai, O. Terasaki; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004) 1160
- [33] S. Gopal, K. Yoo, P. G. Smirniotis; *Micropor. Mesopor. Mat.* 49 (2001) 149
- [34] W. Kim, J. C. Kim, J. Kim, Y. Seo, R. Ryoo; *ACS Catal.* 3 (2013) 192