

Abstrakt

Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitany, které představují katalytické materiály šetrné k životnímu prostředí díky své netoxicitě, velkému povrchu, vynikající tepelné stabilitě a možnosti měnit jejich vlastnosti a aktivní centra. Zeolity se hojně používají v petrochemii a dalších průmyslových procesech. V poslední době nachází uplatnění i v nově vznikajících odvětvích, např. odstraňování těkavých organických látek (VOC) či výroba chemických specialit. Pokročilé materiály založené na vrstevnatých a nanočásticových zeolitech vykazují rovněž další zajímavé vlastnosti (vysoká plocha vnějšího povrchu, možnost cíleně upravovat jejich strukturu a morfologii), a byly použity v různých aplikacích. Chybí však vztah mezi klíčovými parametry syntézy zeolitů s jejich vlastnostmi (struktura, textura, kyselost) a také s katalytickými vlastnostmi, zejména u nových vrstevnatých a nanočásticových zeolitů, což brání využití a vývoji a zeolitových katalyzátorů.

Tato práce byla zaměřena na přípravu několika konkrétních typů zeolitových katalyzátorů, umožňujících pochopit vztah mezi důležitými vlastnostmi zeolitů (struktura, morfologie, chemické složení, přístupnost kyselých míst či jiných funkčních skupin, uspořádání vrstev atd.) a jejich katalytickou aktivitou, případně jejich využitím jako nosičů pro jiné aktivní fáze nebo nanočásticové složky koloidních systémů.

Struktura, morfologie a texturní vlastnosti připravených materiálů byly charakterizovány pomocí XRD, elektronové mikroskopie a adsorpce N_2 . Povaha, množství a umístění působením aktivní fáze byly zkoumány pomocí ICP-OES, ^{27}Al NMR, FTIR s různými molekulami, difúzní reflektancí UV/Vis, XPS, TG a TPD a dalšími technikami. Katalytická aktivita připravených katalyzátorů byla studována v reakcích probíhajících v plynné i kapalně fázi; jmenovitě dehydratace etanolu, alkylace toluenu, katalytické oxidace VOC, tetrahydropyranylace alkoholů a acylace p-xylenu.

Hlavní závěry z této práce jsou následující: (1) skupina izoretikulárních Al-IPC zeolitů charakterizovaných postupně se měnící velikostí mikropórů při stejné morfologii, obsahu Al a koncentraci kyselých míst byla připravena vhodným výběrem syntetických parametrů. Jako jedinečná modelová sada katalyzátorů (parametry mřížky lze upravit nezávisle na většině vlastností), izoretikulární zeolity Al-IPC ukázaly jasný vztah mezi velikostí pórů a katalytické aktivity při dehydrataci etanolu a tetrahydropyranylačních reakcích. (2) srovnání texturních a

katalytických vlastností zeolitů s jednorozměrnými póry připravených pomocí přímé a postsyntetické aluminace umožnilo optimalizovat začlenění hliníku do zeolitových struktur chudých na hliník (např. typ **AFI**). (3) odolnost nanočásticových zeolitů vůči agregaci připravené povrchovou modifikací příslušných nanokrystalů byly korelovány s vlastnostmi (denticita, polarita, velikost) funkcionalizačního činidla. Ve srovnání s nemodifikovanými nanokrystaly, vzorek obsahující optimalizované skupiny chránící povrch vykazoval zřetelně lepší stabilitu proti agregaci v suspenzi i za tvrdých katalytických podmínek. (4) využití zeolitů **MWW** s různým uspořádáním vrstev (MCM-22/36/56) a chemickým složením ($\text{Si}/\text{Al} = 12 - 50$) umožnilo pochopit roli zeolitů jako nosičů při eliminaci VOC. Zejména obsah hliníku v nosiči má významný vliv na disperzi a redukovatelnost aktivní fáze (oxid kobaltu), a tím i na katalytickou aktivitu v oxidaci toluenu a propanu. Materiál MCM-22 s minimálním vnějším povrchem a vhodným složením ($\text{Si}/\text{Al} = 50$) vykazoval nejvyšší katalytickou aktivitu pro oxidaci toluenu a propanu (90% konverze při teplotě 307 °C a 295 °C), což otevírá možnosti pro využití při odstraňování VOC.

Celkově (1) studie katalytické aktivity u zeolitů Al-IPC-n ukázaly, že dehydratace ethanolu i tetrahydropyranylace alkoholů se úměrně zvyšovala s velikostí pórů a koncentrací vnějších kyselých míst, což demonstruje potenciál izoretikulárních zeolitů odvozených od UTL jako modelových katalyzátorů k dalšímu pochopení vztahů mezi velikostí a aktivitou pórů katalyzátoru. Kromě toho (2) výsledky alkylace toluenu prokázaly, že post-syntetická izomorfní substituce jednorozměrného zeolitu s velkými póry chudými na Al může být použita k účinnému vyladění chemického složení jednorozměrných zeolitů s velkými póry, čímž se vytvoří Al-obohacené zeolitové materiály vhodné pro katalytické aplikace. Dále, (3) povrchová silylace nano-zeolitů **MFI** omezila jejich agregaci a zlepšila jejich katalytickou aktivitu, čímž částečně vyřešila své základní problémy s aktivitou a stabilitou a umožnila jejich aplikaci na širší škálu katalytických procesů. A konečně (4) katalytická aktivita oxidů kobaltu s nosiči na bázi **MWW** v toluenových a propanových oxidačních reakcích se zvyšuje se Si/Al nosiče zeolitů **MWW** a následně s disperzí a redukovatelností kobaltových látek. Hodnocení účinků specifických vlastností zeolitů jako nosičů na disperzi a redukovatelnost katalytické aktivní fáze a na odpovídající katalytickou aktivitu je tedy zásadní pro vývoj katalyzátorů na zeolitech s vysokou aktivitou při eliminaci VOC.