

Abstrakt

Zeolity se řadí mezi významné heterogenní katalyzátory. Jejich charakteristické texturní vlastnosti a upravitelná kyselost jim umožňuje efektivně katalyzovat značné množství chemických reakcí. Použití germania k syntéze zeolitů vedlo k významnému zvýšení jejich strukturní rozmanitosti a k úspěšné přípravě mnoha jedinečných struktur s velkými a extra velkými póry. Méně stabilní vazby Ge-O lze jednoduše hydrolyzovat, což lze využít při: i) „top-down“ syntéze nových struktur zeolitů inovativní metodou ADOR (Assembly-Disassembly-Organization-Reassembly), ii) izomorfní substituci germania jinými kovy, jako je hliník (Al), gallium (Ga), titan (Ti) a cín (Sn) k vytvoření různých kyselých funkcí ve struktuře zeolitu. Teoreticky lze metodu ADOR použít pro různé struktury zeolitů k rozšíření jejich strukturní a chemické rozmanitosti. V praxi však byla tato syntetická strategie úspěšně implementována pouze u několika germanosilikátů a u titano- a hlinitokřemičitého UTL zeolitu. To omezilo katalytický potenciál ADORable zeolitů a množství chemických reakcí, které mohou být těmito kyselými materiály katalyzovány.

Hlavním cílem této práce je příprava série Lewisových zeolitových katalyzátorů ve dvou krocích. „Bottom-up“ syntéza germanosilikátových zeolitů s různou strukturou (UTL, IWR, IWW a UOV), a následná „top-down“ substituce germania jinými tetravalentními kovy. Dalším cílem je využití takto připravených zeolitů jako katalyzátorů ve vybraných chemických reakcích (epoxidace alkenů pro katalyzátory obsahující Ti a transformace citronellalu pro katalyzátory obsahující Sn) s cílem odhalit vztah mezi vlastnostmi připravených zeolitů a jejich katalytickou efektivitou. Posledním cílem je porozumět strukturní stabilizaci germanosilikátových zeolitů bez OSDA s nízkým poměrem Si/Ge. Použití UWY germanosilikátového zeolitu, který obsahuje D4R jednotky ve dvou rozměrech (2D), umožňuje pozorovat rozdíl rychlostí deinterkalace Ge a reinterkalace Si.

Hlavní úspěchy této práce lze shrnout následovně:

Izomorfní inkorporací tetravalentních prvků během „assembly“ kroku germanosilikátových zeolitů UTL (systém obsahující Ti), IWW, IWR, UOV (systémy obsahující Sn), a jejich následnou strukturní transformací metodou ADOR, byla připravena sada izoretikulárních zeolitů obsahujících Ti s různou velikostí pórů, a nových katalyzátorů obsahujících Sn s 12 a 8 atomárními póry.

ADOR transformace germanosilikátového zeolitu UTL obsahujícího Ti vedla k izoretikulárním zeolitům, označovaným jako Ti-IPC-n (n = 2, 4, 6, 7), které vykazovaly podobnost ve struktuře vrstev, ale s variacemi ve velikosti mikropórů v rozmezí mezi 0,4 a 0,9 nm. Alternativně byl Ti zaveden do již připravených IPC-n zeolitů po syntéze. Zkoumané katalyzátory měly podobnou koncentraci center Ti ve struktuře mezi 0,15 a 0,17 mmol/g. Došlo však k systematickému poklesu velikosti jejich mikropórů, a to v sekvenci: Ti-UTL > Ti-IPC-7 > Ti-IPC-2 > Ti-IPC-6 > Ti-IPC-4. V epoxidační reakci s použitím cyklohexenu a 1-hexenu byly katalyzátory obsahující Ti aktivní, na rozdíl od germanosilikátů bez Ti. Hodnota TOF se snižovala s klesajícím objemem mikropórů. Současně byl také pozorován pokles selektivity vůči oběma cílovým epoxidům.

Druhá část je věnována přípravě zeolitů obsahujících Sn. V této části byl Sn úspěšně inkorporován do zeolitů se strukturami UOV, IWW a IWR. Transformační metoda ADOR byla dále aplikována, což vedlo k příslušným Sn-IPC-12, Sn-IPC-18 a Sn-IPC-17. Strukturní, texturní, a kyselé vlastnosti takto připravených ADORable zeolitů byly charakterizovány metodami XRD, TEM, fyzisorpcí dusíku, a spektroskopickými technikami. Konfigurace kyselých míst Sn (otevřená/uzavřená) ve struktuře zeolitu závisela na ADOR transformaci. Například, u ADOR IPC-n zeolitů bylo pozorováno významné zvýšení podílu defektních Sn center s hydrolyzovanými vazbami Sn-O-Si ve srovnání s mateřskými germanosilikátovými zeolity obsahujícími Sn. Výsledky také ukázaly změny v textuře pórů, kde zeolity ADOR IPC-n obsahovaly rovnoběžné a protínající se póry s 12 a 8 atomárními póry, na rozdíl od mateřských germanosilikátových zeolitů obsahujících Sn, které se vyznačovaly protínajícími se póry s 12 a 10 atomárními póry. Katalytická efektivita zeolitů obsahujících Sn byla hodnocena při transformaci citronellalu. V důsledku změny konfigurace kyselých center Sn (zvýšení podílu defektních míst) po procesu ADOR a změny systému pórů byla pozorována změna selektivity během transformace citronellalu. Ve srovnání s referenčním katalyzátorem Sn-BEA s 12 atomárními póry a mateřskými zeolity Sn-UOV, Sn-IWW, Sn-IWR s protínajícími se 12 a 10 atomárními póry vykazovaly materiály ADOR výrazný sklon k selektivní redukci citronellalu v MPV reakci. Výsledná selektivita byla v rozmezí 55–60 % při 15% konverzi, na rozdíl od 2–5% selektivity s referenčními katalyzátory. Naopak zeolity Sn-BEA, Sn-UOV, Sn-IWW a Sn-IWR vykazovaly preferenci pro generaci izomerů isopulegolu cestou intramolekulární cyklizace a vykazovaly vyšší selektivitu v rozmezí 90–95 %.

Nestabilitu struktury germanosilikátových zeolitů lze kompenzovat izomorfní substitucí, při které jsou atomy Ge nahrazeny atomy Si. Komplexní výzkumy hydrolyzy germanosilikátových zeolitů, prováděné jak ve vodě, tak v kyselých roztocích, odhalily dvoustupňový mechanismus, který je společný pro oba případy. Tento proces zahrnuje deinterkalaci atomů Ge ze zeolitové struktury, což vede k vytvoření silanolových hnízd. Následně následuje proces reinterkalace Si, kde dochází k obsazení prázdných pozic kondenzací hydroxylových skupin přítomnými v silanolových hnízdech. Relativní rychlosti těchto dynamických procesů jsou ovlivněny několika faktory, včetně teploty, pH a poměru vody k zeolitu. V této souvislosti může dojít k jednomu ze dvou dějů. Může nastat strukturní kolaps, nebo k zachování struktury v závislosti na rozdílu v rychlostech mezi deinterkalací Ge ($r(\text{GeD})$) a opětovnou interkalací Si ($r(\text{SiR})$). Uvedená metoda stabilizace germanosilikátu UWY ve vodním prostředí úpravou výše uvedených faktorů zajistila rovnováhu mobility mezi odstraněním Ge a obsazením Si. Poznatky o XRD vzorcích a časově rozlišených spektrech ukázaly dynamické změny, ke kterým dochází ve stavu atomů zeolitové struktury během expozice vodnému prostředí při zachování strukturální integrity. Navrhovaný přístup pro řízenou deinterkalaci Ge a interkalaci Si je účinný pro UWY zeolit. Tento postup je kontrolovatelnou metodou pro strukturní stabilizaci germanosilikátových materiálů, které bývají ze své podstaty nestabilní.