

SOUČASNÉ ÚSPĚCHY V NÁVRHU ZEOLITOVÝCH KATALYZÁTORŮ

MARIYA SHAMZHY

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 8, 128 43 Praha 2, Česká republika
mariya.shamzhy@natur.cuni.cz

Došlo 27.2.23, přijato 12.6.23.

Zeolity jsou porézní krystalické kyselé katalyzátory, které se běžně využívají v různých procesech petrochemického průmyslu a mají vysoký potenciál pro nové katalytické aplikace. Tento článek přehledně popisuje nedávný pokrok v syntéze zeolitových katalyzátorů prostřednictvím chemické a strukturální modifikace germanokřemičitanů v kombinaci s IČ spektroskopickými studiemi, které se zabývají vztahem mezi syntézou, strukturou a vlastnostmi nových katalytických materiálů.

Klíčová slova: zeolitové katalyzátory, kyselá centra, germanokřemičitan, syntéza, struktura, *in situ* IČ spektroskopie

Obsah

1. Úvod
2. Návrh přípravy nových zeolitových katalyzátorů modifikací germanokřemičitanů
 - 2.1. Úprava chemického složení při zachování struktury zeolitu
 - 2.2. Úprava chemického složení a struktury zeolitu
 - 2.3. Recyklace germania
3. IČ spektroskopické *in situ* studie zeolitových katalyzátorů
4. Závěr a výhled do budoucna

1. Úvod

Katalýza je jev, při kterém dochází ke zvýšení rychlosti chemické reakce v přítomnosti látky zvané katalyzátor. Důležitým rozdílem mezi katalyzátorem a reaktantem je, že katalyzátor se při chemické reakci nespotřebovává a nemění. Zvláště důležitou skupinou průmyslově významných katalyzátorů jsou zeolity. Jsou to krystalické mikro-porézní materiály, které se mohou chovat jako kyseliny. Z chemického hlediska jsou zeolity elementokřemičitan, jejichž krystalické mřížky jsou tvořeny tetraedry TO_4 ($T = Si, Al, Ti$), které spolu navzájem sdílejí atom kyslíku (obr. 1, vlevo)¹. Prvky s oxidačním stavem +3, například Al, svou přítomností v zeolitové mřížce způsobují negativní náboj mřížky. Pokud je tento negativní náboj kompenzován navázáním protonu, vzniká Brønstedovo kyselé centrum (obr. 1, vpravo).

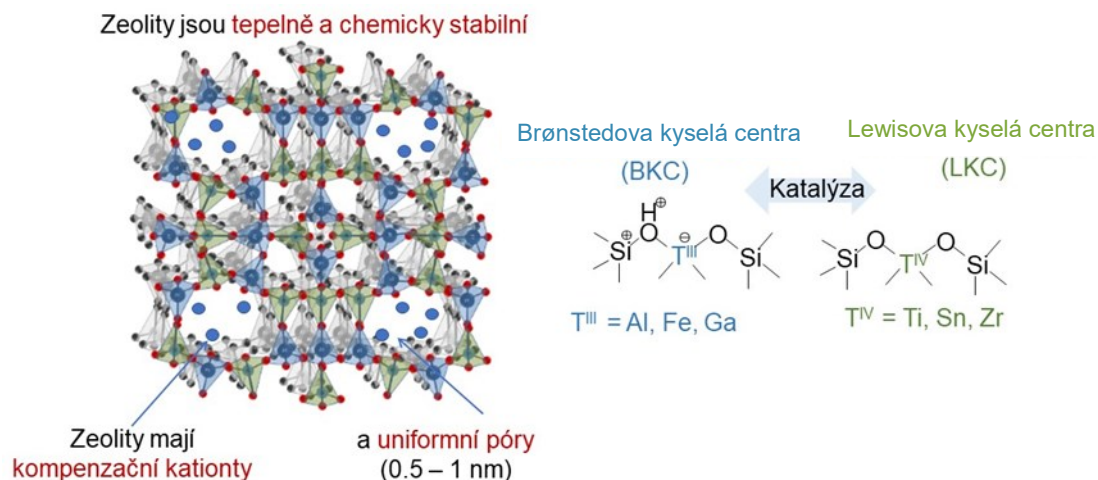
Přítomnost Brønstedových kyselých center (BKC) umožňuje zeolitům substituovaným hliníkem katalyzovat různé chemické reakce, jako je např. krakování, izomeriza-

ce, alkylace nebo acylace, které se používají v petrochemickém průmyslu. Na druhou stranu, přítomnost koordinačně nenasycených atomů čtyřmocných prvků, jako je například Ti nebo Sn, vede k tvorbě Lewisových kyselých center (LKC), které jsou aktivní v různých reakcích pro katalytické přeměny surovin pocházejících z biomasy (např. izomerizace glukosy na fruktosu, Baeyerova-Villigerova oxidace ketonů na estery, nebo Meerweinova-Ponndorfova-Verleyova (MPV) redukce karbonylových sloučenin na příslušné alkoholy)³.

Zeolity jsou velmi stabilní krystalické látky, a proto odolávají reakčním podmínkám, jež jsou problematické pro mnoho jiných materiálů⁴. Zejména hlinitokřemičitanové zeolity jsou stabilní při teplotách až 600–800 °C, nerozpouštějí se ve vodě ani v organických rozpouštědlech, a na vzduchu nedochází k jejich oxidaci. Nejzajímavější a unikátní vlastností zeolitových katalyzátorů je jejich



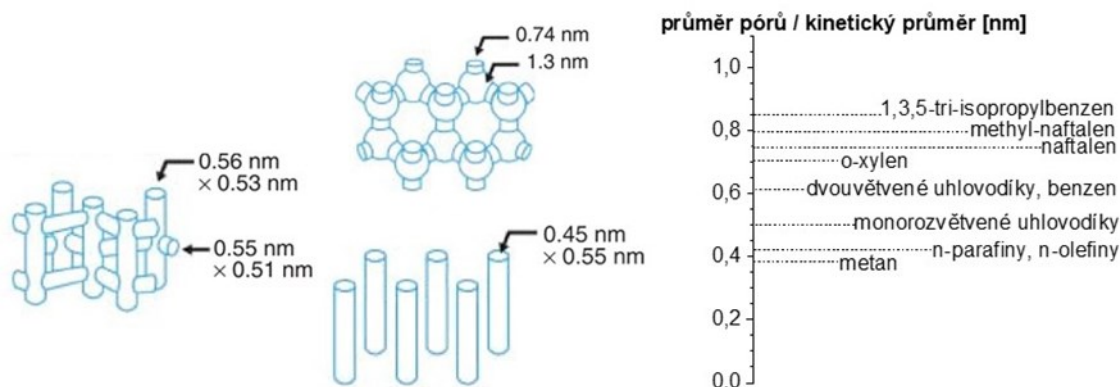
Mariya Shamzhy vystudovala Lomonosovovu univerzitu a doktorský titul získala na Ukrajinské akademii věd. Jeden rok strávila jako postdoktorandka v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského pod vedením profesora J. Čejky. Dnes Dr. Shamzhy pracuje jako docentka na Přírodovědecké fakultě UK, kde vede výzkumný tým zaměřený na design nového typu zeolitových katalyzátorů s jedním typem aktivního centra. Za svůj výzkum porézních materiálů získala Mariya Shamzhy „Cenu Neuron 2022 pro nadějně vědce v oblasti chemie“.



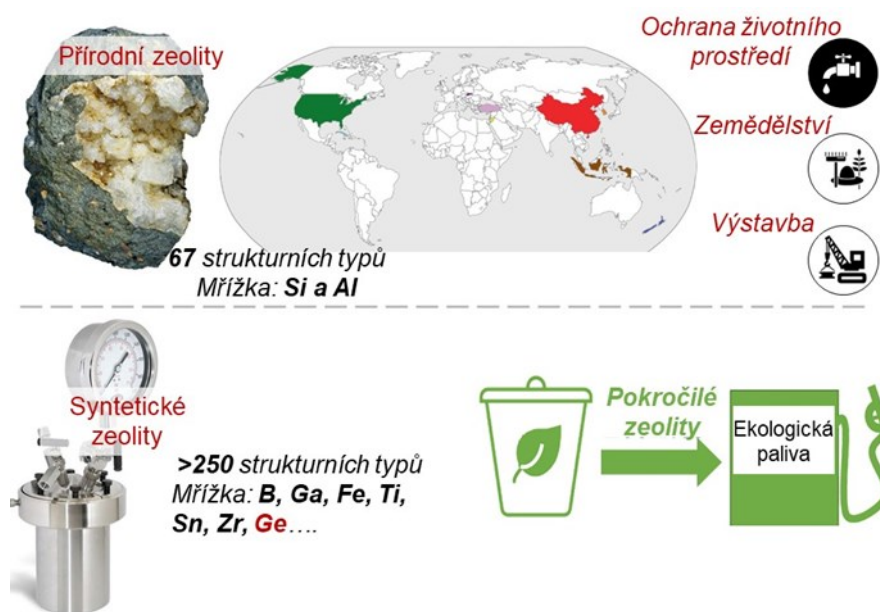
Obr. 1. Mřížka zeolitu (vlevo), Brønstedova a Lewisova kyselá centra v zeolitech (vpravo). Upraveno podle cit.²

mikroporézní struktura. Každý pór zeolitu je schopen pojmut molekuly, které se v něm mohou přeměnit. Nescetné množství takových mikropórů funguje jako miliony nanoreaktorů, v nichž probíhají chemické reakce na kyselých centrech. Protože póry zeolitů mají přesně definované rozměry, které se pohybují v měřítku kinetických průměrů malých organických molekul (obr. 2), může optimalizovaný katalyzátor selektivně interagovat pouze s molekulami vhodných rozměrů, a proto také selektivně vytvářet pouze požadovaný produkt⁵. Definujeme tři typy tzv. tvarové selektivity zeolitů. *Tvarová selektivita reaktantů* vylučuje z katalytického cyklu molekuly reaktantů, které jsou větší než póry zeolitu. *Selektivita vzhledem k produktům* zpomaluje difuzi objemných produktů, které vznikly v porézním zeolitovém systému. *Tvarová selektivita přechodných stavů* omezuje tvorbu meziproduktů, které jsou větší než rozměry pórů ve struktuře zeolitu.

Zeolity lze rozdělit na tři typy: (a) přírodní zeolity, (b) syntetické analogy přírodních zeolitů a (c) syntetické zeolity bez přírodních analogů. V současné době známe více než 250 typů zeolitových struktur⁷. Každý z těchto strukturálních typů je pojmenován třípísmenkovým kódem přiděleným Strukturální komisí Mezinárodní zeolitové asociace (SC-IZA)⁷. *Přírodní zeolity* se těží v různých částech světa a používají se k ochraně životního prostředí, zemědělství a stavebnictví (obr. 3, nahoře). Největší ložiska se nacházejí v Číně, Jižní Koreji, Novém Zélandu, ve Spojených státech a na Slovensku⁸. V přírodě se zeolity krystalizovaly za hydrotermálních podmínek převážně jako hliníkoželezité v důsledku ukládání sopečného popela v dávných alkalických jezerech. *Syntetické zeolity* se používají pro průmyslové aplikace v adsorpci a katalýze a vyrábějí se napodobením podmínek, za kterých zeolity vznikají v přírodě. Hydrotermální krystalizace zeolitu



Obr. 2. Kinetické průměry vybraných organických molekul v porovnání s velikostí pórů zeolitů. Upraveno podle cit.⁶



Obr. 3. Chemická a strukturální variabilita přírodních a syntetických zeolitů. Upraveno podle cit.¹¹

v chemické laboratoři vyžaduje několik dní, nikoli miliony let, jako v přírodních podmínkách. Pro úspěšnou hydrotermální krystalizaci syntetického zeolitu se používají vhodné zdroje stavebních prvků zeolitu (např. oxid křemičitý, dusičnan hlinitý, chlorid titaničitý, atd.), hydroxidy alkalických kovů nebo organické zásady (např. hydroxidy tetraalkylamonné) ve vodě a tato směs se nechá reagovat při teplotě 100–200 °C a autogenních tlacích⁹. Tímto způsobem mohou chemici syntetizovat nové zeolity se strukturálními a kompozičními vlastnostmi mnohem rozmanitějšími, než jsou vlastnosti přírodních minerálů (obr. 3, dole)^{3,10}. V současné době je velmi perspektivní úprava chemického složení zeolitu s cílem aplikovat tyto účinné katalyzátory na suroviny pocházející z biomasy.

Cílem této práce je seznámit čtenáře s nejnovějším vývojem v oblasti návrhu nových zeolitových katalyzátorů se zaměřením na zeolity syntetizované v České republice. Kapitola 2 se věnuje syntetickým postupům pro úpravu aktivních kyselých center v syntetických zeolitech obsahujících atomy germania. Použití infračervené spektroskopie (IČ spektroskopie) *in situ* pro objasnění vztahu mezi parametry syntézy, fyzikálně-chemickými vlastnostmi a katalytickým výkonem nových zeolitových katalyzátorů je diskutováno v kapitole 3. Na závěr jsou uvedeny možné perspektivní oblasti výzkumu zeolitových katalyzátorů.

2. Návrh přípravy nových zeolitových katalyzátorů modifikací germanokřemičitanů

Al a Si jsou nejvíce se vyskytující prvky vytvářející mřížku přírodních zeolitů. Tato mřížka má negativní náboj a tento náboj je kompenzován kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. V porovnání s přírodními zeolity mají syntetické materiály mnohem rozmanitější chemické složení, protože do mřížky zeolitu lze zabudovat různé kovy pomocí nejrůznějších komerčně dostupných anorganických sloučenin, zatímco mřížkový náboj lze kompenzovat organickými kationty¹². Zvláště zajímavou skupinou syntetických zeolitů jsou germanokřemičitanů. Z hlediska chemických vlastností (např. elektronegativita, koordinační číslo), je germanium prvek nejbližší křemíku, a proto je možné germanium izomorfně substituovat do různých zeolitových struktur, dříve známých jako křemičitanů nebo hlinitokřemičitanů^{13,14}. Na druhou stranu se germanium v některých vlastnostech výrazně liší od křemíku. Například délka vazby Si–O pro čtyřvázný křemík je obvykle v rozmezí 0,160–0,163 nm, zatímco délka vazby Ge–O je v rozmezí od 0,170 do 0,180 nm (cit.¹⁵). Úhly T–O–T v germanátech jsou mnohem menší (117–145°) než v křemičitanech (135–180°)¹⁵. Díky zmíněným vlastnostem germanium usnadňuje tvorbu dříve neznámých zeolitových struktur, které obsahují malé strukturální jednotky, jako např. krychle (D4R) nebo trojboký hranol (D3R)^{16–20}. Některé z těchto struktur mají mimořádně velké póry (0,85–1,2 nm), které jsou nezbytné pro tvarově selektivní

chemické reakce objemných molekul²¹. Germanokřemičitanové zeolity však obsahují velmi slabá kyselá centra, která nekatalyzují většinu reakcí průmyslového významu, jako je např. Friedelova-Craftsova acylace aromatických uhlovodíků a MPV redukce ketonů na alkoholy. Kromě toho, přítomnost germania ve struktuře snižuje hydrolytickou stabilitu zeolitu kvůli snadné hydrolyzovatelnosti vazeb Ge-O-Si a Ge-O-Ge. K překonání zmíněných nedostatků germanosilikátových zeolitů a vytvoření různých katalyticky aktivních center v těchto strukturně zajímavých zeolitech byla navržena a optimalizována substituce germania jinými kovy. V této části uvedeme několik příkladů využití nízké hydrolytické stability vazeb Ge-O-Si k úpravě kyselých vlastností germanokřemičitanových zeolitů, kterou lze buď realizovat se zachováním původní struktury zeolitu (oddíl 2.1), nebo kombinovat se strukturální přeměnou původní struktury na nový zeolit (oddíl 2.2). V souvislosti s problémem hospodárné výroby nových katalytických materiálů je v oddíle 2.3 diskutována recyklace drahého germania.

2.1. Úprava chemického složení při zachování struktury zeolitu

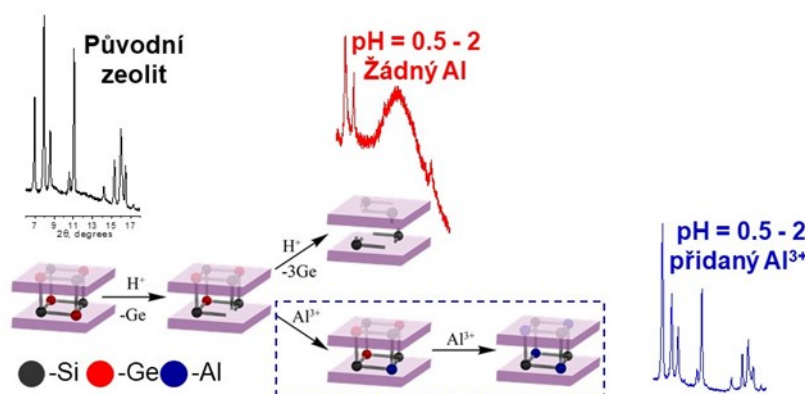
Germanokřemičitanové zeolity byly připraveny s různým molárním poměrem Si/Ge, s použitím oxidu germaničitého jako zdroje germania a s vhodným organickým činidlem pro stabilizaci specifické struktury zeolitu (tab. I). Na všechny uvedené struktury lze formálně nahlížet jako na vrstvy SiO₂ různé tloušťky (zobrazeny v tab. I černě), kovalentně vázané přes kubické jednotky D4R obohacené o germanium (zobrazeny v tab. I červeně). Molárním poměrem strukturálních atomů (Si/Ge) v zeolitu je určen počet vazeb Ge-O-Si a Ge-O-Ge, a tím je ovlivněna hydrolytická stabilita germanokřemičitanů. Zeolity s jednou až dvěma hydrolyticky nestabilními mezivrstevnými vazbami na D4R (např. zeolit pojmenovaný SC-IZA jako CTH s Si/Ge > 15) zachovávají strukturu ve vodném

prostředí. Na druhé straně, zeolity se čtyřmi hydrolyticky nestabilními mezivrstevnými vazbami na D4R (např. CTH s Si/Ge < 7) se ve vodném médiu rozkládají (tab. I).

Z výsledků rentgenové difrakce (XRD) bylo zjištěno, že v kyselém vodném roztoku (pH 0,5–2,0) může dojít k rozpadu struktury (obr. 4) germanokřemičitanů s vysokým obsahem germania (typické poměry Si/Ge se pohybují v rozmezí 1,0–6,4 v závislosti na struktuře zeolitu), nebo může dojít k rekonstrukci původního zeolitu způsobenou odstraněním atomů germania, čímž vzniknou vysoce uspořádané materiály složené z krystalických a relativně nezávislých vrstevnatých struktur^{22–30}.

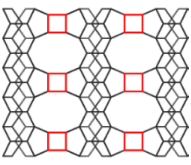
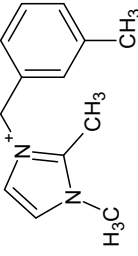
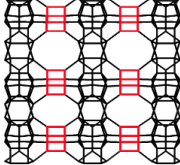
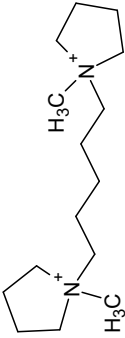
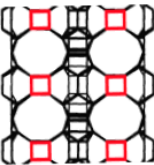
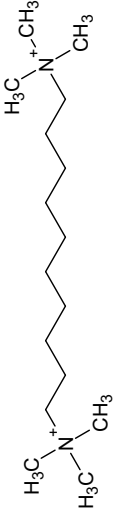
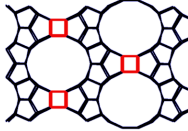
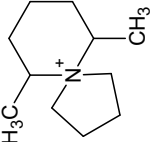
U těchto vrstev lze cíleně manipulovat s uspořádáním mezivrstevních jednotek a syntetizovat zeolity s novou strukturou (*vide infra*). Pokud ale provádíme takovou manipulaci za podobných podmínek v přítomnosti kationtů Al³⁺, zeolit si zachová stejné strukturální charakteristiky, které měl původní zeolit (obr. 4)^{31–33}. Toto pozorování bylo formálně vysvětleno (viz obr. 5) rychlým „hojením“ defektů (viz systém A na obr. 5), vzniklých při hydrolyze vazeb Ge-O-Si v původním germanokřemičitanu (viz systém B na obr. 5) v přítomnosti hliníku s tvorbou vazeb Al-O-Si uvedených v systému C na obr. 5.

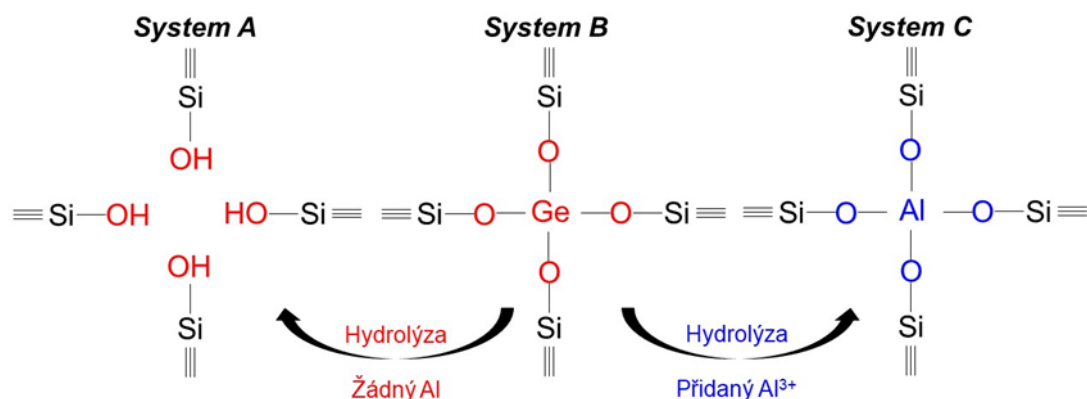
Pro podrobnější pochopení pozorovaného jevu byla provedena časově rozlišená *ex situ* charakterizace meziproduktů vzniklých hydrolyzou původního germanokřemičitanu. Za tímto účelem byla sledována přeměna zeolitu UOV s Si/Ge = 3,1 v závislosti na době hydrolyzy³³. Dle výsledků chemické analýzy byla většina atomů germania odstraněna ze struktury po 5 minutách, zatímco koncentrace hliníku dosáhla maxima po několika dnech. Analýza XRD ukázala, že odstranění germania vedlo k částečné rekonstrukci mřížky, která se projevila snížením mezivrstevní vzdálenosti. Naopak substituce hliníku zcela obnovila mřížku zeolitu, neboť mezivrstevní difrakční linie (100) se vrátila do původní polohy. Tyto výsledky ukazují, že proces nahrazení germania hliníkem v mřížce germanokřemičitanu začíná rychlým odstraněním germania ze



Obr. 4. XRD analýza chování germanokřemičitanů v kyselém prostředí obsahujícím Al a ve stejném prostředí bez Al

Tabulka I
Studované germanokřemičitanové zeolity

Třípísmenkový kód zeolitu přidělený SC-IZA	Mřížka	Organické činidlo pro syntézu	Molární poměr Si/Ge		
			V syntetizovaných materiálech	V hydrolyticky nestabilních zeolitech	V hydrolyticky stabilních zeolitech
CTH			3,8 – 6,4	<7	>15
IWW			1,0 – 5,0	<6	>13
UOV			1,3 – 3,3	<6	>13
UTL			3,7 – 6,0	<8	>18



Obr. 5. Lokální struktura systémů vzniklých při cílené manipulaci s uspořádáním mezivrstevních jednotek v germanokřemičitanových zeolitech při syntéze zeolitů s novou strukturou A – systém silanolových skupin vzniklý hydrolyzou vazeb Ge-O-Si; B – systém vazeb Ge-O-Si v původním germanokřemičitanu; C – systém vazeb Al-O-Si vzniklý hydrolyzou vazeb Ge-O-Si v přítomnosti hliníku

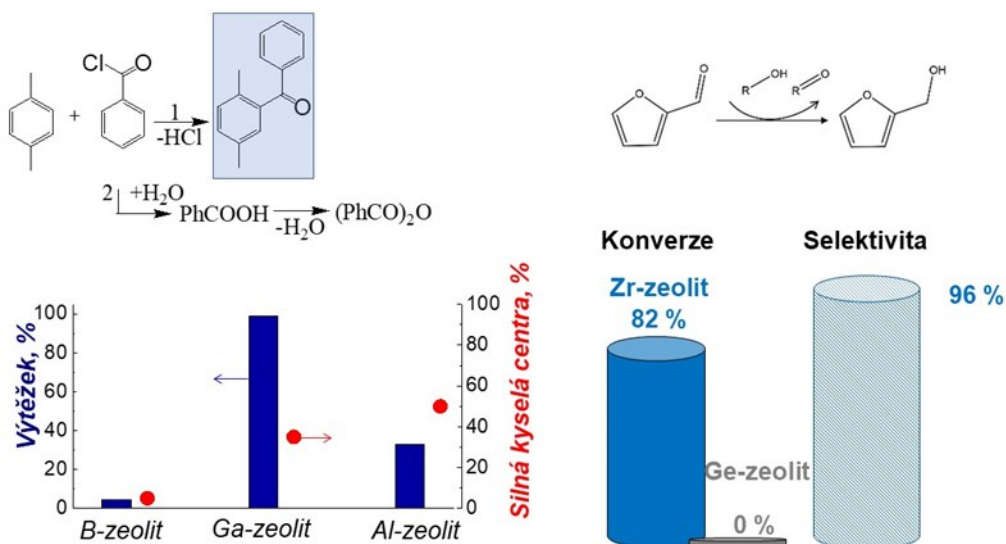
struktury zeolitu a pokračuje pomalou inkorporací hliníku.

Substituce atomů Al do struktury germanokřemičitanových zeolitů při diskutovaných úpravách po syntéze byla potvrzena pomocí ²⁷Al MAS NMR pevné fáze, zatímco vznik silných kyselých center byl ověřen pomocí *in situ* IČ spektroskopie adsorbovaného pyridinu, který se používá jako „testovací molekula“ (*vide infra*).

Kromě hliníku byly do germanokřemičitanových zeolitů substituovány i jiné trojmocné prvky, například B nebo Ga^{34–37}. Připravené katalytické materiály byly aktivní ve Friedelově-Craftsově acylaci *p*-xylynu (obr. 6, vlevo),

při níž vzniká vysoce selektivně 2,5-dimethylbenzofenon, který se používá jako stabilizátor UV záření v plastech, kosmetice a filmech^{38,39}.

Na základě výsledků měření IČ spektroskopie adsorbovaného pyridinu obsahovaly zeolity podobnou koncentrací kyselých center, ale rozdílný podíl silně kyselých center, který se zvyšoval v pořadí B < Ga < Al. Slabě kyselá centra původního germanokřemičitanového zeolitu a zeolitů s borem měla ve studované reakci nízkou aktivitu. Kyselá centra zeolitu s hliníkem byla sice aktivní, ale byla rychle deaktivována v důsledku silné adsorpce 2,5-di-



Obr. 6. Katalytický výkon zeolitu substituovaného trojmocnými prvky při benzoylaci *p*-xylynu (vlevo) a zeolitu substituovaného zirkonem při MPV redukcí furfuralu (vpravo). Červené body ukazují poměr silných kyselých center stanovený teplotní desorpce pyridinu sledovanou IČ spektroskopii

methylbenzofenonu⁴⁰. Nejvyšší výtěžek byl dosažen při použití zeolitu s galiem se středně silnými kyselými centry. Právě tato aktivní centra umožňovala dostatečnou míru aktivace reaktantů a současně snadnou desorpci produktu.

Substitucí Ge za Zr vznikl katalyzátor, aktivní při MPV redukcí ketonů na alkoholy (obr. 6, vpravo). Stejně jako při Friedelově-Craftsově acylaci, výchozí germanokřemičitan byl v MPV redukcí neaktivní, ale nahrazení germania zirkoniem ve struktuře zeolitu umožnilo dosažení vysoké konverze (82 %) a selektivity (96 %).

Změna chemického složení při zachování struktury původního zeolitu substitucí germania vhodným aktivním kovem dovoluje optimalizovat vlastnosti strukturně zajímavých germanokřemičitanových zeolitů pro kyselé katalyzované reakce, které vyžadují aktivní centra různých typů. Tato metoda umožnila syntetizovat zeolitové katalyzátory s takovými strukturami a chemickým složením, které bylo doposud obtížné nebo často nemožné syntetizovat pomocí standardních protokolů hydrotermální syntézy.

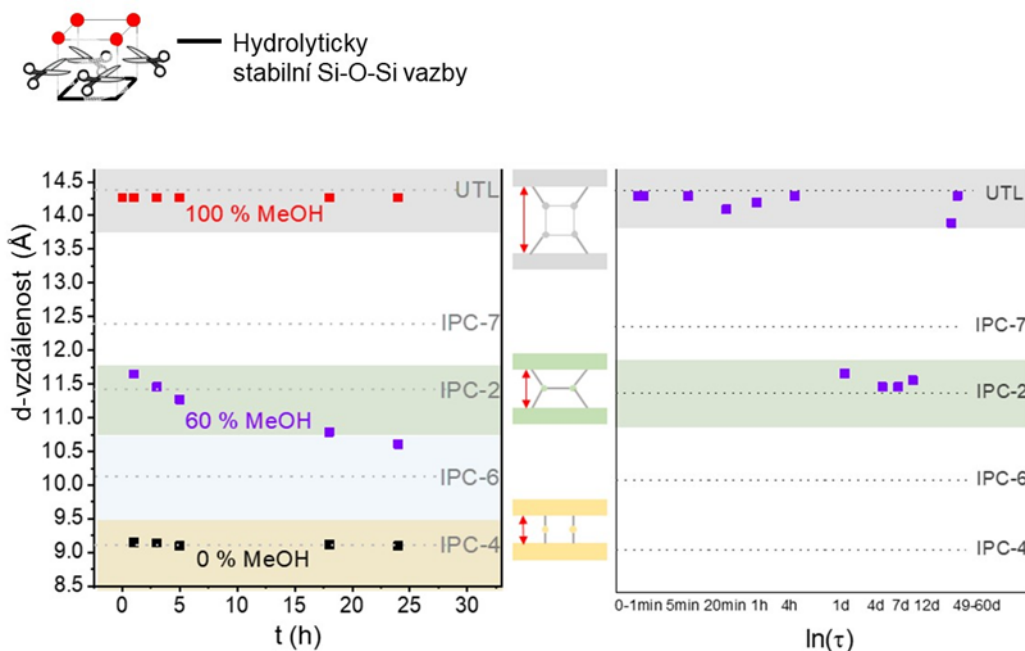
2.2. Úprava chemického složení a struktury zeolitu

Na rozdíl od hydrolyticky stabilních zeolitů s malým množstvím germania (s jednou až dvěma hydrolyticky nestabilními mezivrstevnými vazbami na D4R, tab. I) se struktura zeolitů bohatých na germanium (se čtyřmi a více hydrolyticky nestabilními mezivrstevnými vazbami na D4R, tab. I) může v čisté vodě rozpadnout na jednotlivé krystalické křemičitanové vrstvy. Hydrolyza v krátkém

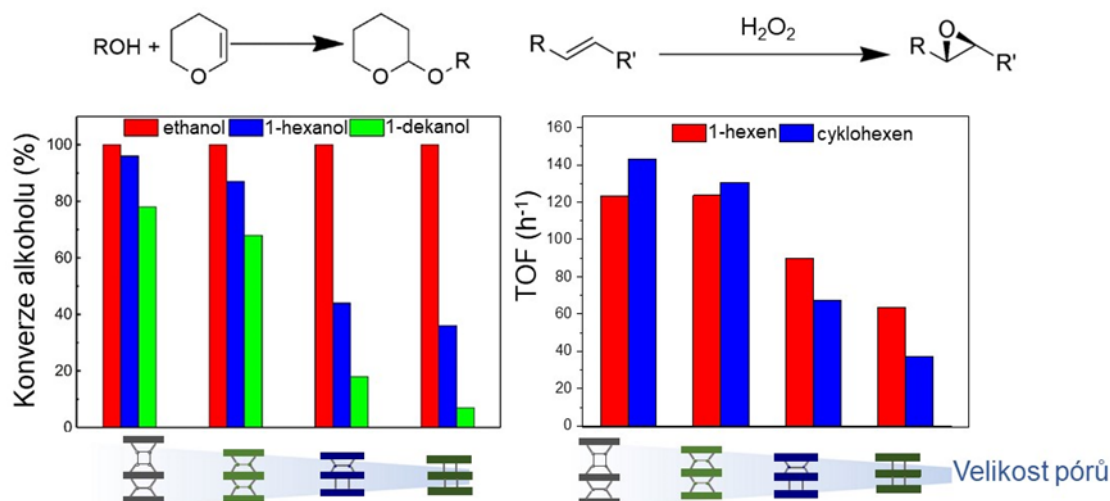
čase (~5 min) způsobí přerušování všech původních vazeb mezi vrstvami. To se projeví zmenšením mezivrstevné vzdálenosti, které lze pozorovat XRD analýzou (obr. 7, vlevo). Protože se voda podílí na přerušování těchto mezivrstevných vazeb⁴¹, předpokládali jsme, že snížení koncentrace vody tento proces zpomalí. Proto byl navržen experiment, kdy hydrolyticky nestabilní zeolit UTL s poměrem Si/Ge 4,5 byl hydrolyzován v roztoku vody a methanolu⁴². Na rozdíl od experimentu v čisté vodném prostředí, v 60% roztoku methanolu bylo pozorováno postupné zmenšování mezivrstevní vzdálenosti (obr. 7, vlevo).

Za stejných podmínek byl proveden experiment s nahrazením germania hliníkem a chování systému se změnilo (obr. 7, vpravo). Výsledky ukazují prodloužení doby života struktury mateřského zeolitu. Po určité době se jednotky D4R v UTL zeolitu zmenšily a vytvořily zeolit IPC-2 se čtvercovými (S4R) mezivrstevnými spoji. Při prodloužení experimentu na 60 dní došlo k obnově UTL mřížky, což bylo potvrzeno výsledky XRD (obr. 7, vpravo) a TEM analýzy. Obnovený zeolit UTL (Si/Ge = 9; Si/Al = 24) měl mnohem vyšší koncentraci Brønstedových a Lewisových kyselých center ([BKC] = 0,30 mmol g⁻¹, [LKC] = 0,20 mmol g⁻¹) ve srovnání s hydrotermálně syntetizovaným Al-UTL (0,05 a 0,04 mmol g⁻¹), což je výhodou navržené syntetické metody.

Změnou podmínek hydrolyzy UTL germanokřemičitanu (např. pH, čas) jsme připravili řadu Al-substituovaných⁴³ a Ti-substituovaných⁴⁴ zeolitů se stejnou strukturou vrstev, ale s různými mezivrstevnými propojeními (např. D4R, S4R, -O-) a různou velikostí mikropórů.



Obr. 7. d-Vzdálenost v UTL germanokřemičitanu v prostředí voda/methanol bez Al (vlevo) a s Al (vpravo)



Obr. 8. Konverze (vlevo) a aktivita (vpravo) Al- a Ti-substituovaných katalyzátorů odvozených z UTL zeolitů s různým propojením vrstev

Katalytická aktivita je důležitou vlastností všech takto připravených zeolitů. Zeolity odvozené z UTL struktury se substituovaným Al byly testovány např. v modelové reakci tetrahydropyranylace alkoholu (obr. 8, vlevo)⁴³. Jako reaktanty byly použity alkoholy s různou délkou řetězce (ethanol, 1-hexanol a 1-dekanol). Katalytické experimenty s ethanolem ukazovaly podobné konverze pro všechny použité katalyzátory. Naopak konverze alkoholů s delšími uhlovodíkovými řetězci dramaticky klesaly u zeolitů s menšími mikropóry.

Obdobně při epoxidaci cyklohexenu na zeolitech substituovaných Ti bylo nejvyšší aktivity dosaženo na katalyzátoru s největšími póry (obr. 8, vpravo)⁴⁴. Jelikož výsledky experimentů odpovídají výsledkům očekávaným na základě prediktivní kinetické analýzy, zeolity, připrave-

né pomocí úpravy chemického složení a struktury germanokřemičitanu se strukturou UTL, byly navrženy jako modelové katalyzátory pro stanovení vztahu mezi aktivitou a velikostí pórů.

2.3. Recyklace germania

Z důvodu vysoké ceny germania, nezbytného pro syntézu nových zeolitových katalyzátorů, jsme se zabývali možností recyklace Ge pro další syntézy. Vyvinuli jsme metodu pro efektivnější využití připravených katalytických materiálů, která umožňuje získat více než 90 % germania po hydrolyze germanokřemičitanového zeolitu a znovu jej použít pro přípravu nových germanokřemičitanových materiálů (obr. 9)⁴⁵.



Obr. 9. Navržená metoda recyklace germania pro přípravu zeolitů

Tento postup je založen na hydrolyze germanokřemičitanu vodou. Zeolit je poté oddělen od vody filtrací pomocí filtračního papíru Fischer Scientific třídy 601 (velikost pórů se pohybuje od 5 do 13 μm), nebo mikrofiltrací pomocí membránového filtračního papíru MF-Millipore™ (velikost pórů 0,025 μm). Dalším krokem je odpaření vody použité k hydrolyze, kdy po odpaření získáme GeO_2 .

Je nutno poznamenat, že způsob separace GeO_2 určuje fáze selektivity tvorby zeolitu při recyklaci Ge. Při použití filtrace získaný GeO_2 obsahuje mikrokrystaly původního zeolitu o velikosti 0,5 μm . Tyto částice lze využít jako zrna, která při syntéze usnadňují tvorbu mateřského zeolitu nezávisle na podmínkách syntézy. Takový zdroj germania může být použit pro přípravu požadovaných germanokřemičitanů bez použití organických činidel. Naopak mikrofiltrace umožnila pečlivé odstranění zrn zeolitu a získání oxidu germaničitého, který lze použít pro syntézu různých zeolitových struktur.

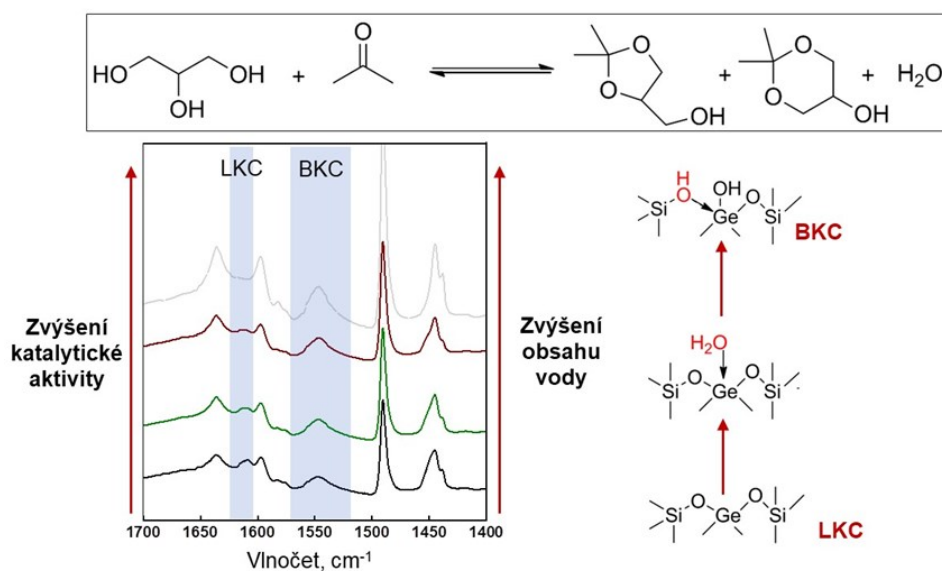
3. IČ spektroskopické *in situ* studie zeolitových katalyzátorů

Návrh katalyzátorů pro určité aplikace je důležitý, ale prakticky nemožný bez pochopení chemie povrchu připravovaných materiálů. IČ spektroskopie je velmi užitečná metoda, vhodná ke studiu povrchových vlastností různých katalyzátorů⁴⁶. *In situ* IČ spektroskopie umožňuje studovat povrch katalyzátoru za různých podmínek a v různých médiích. Například studiem zpracování zeolitu při různých

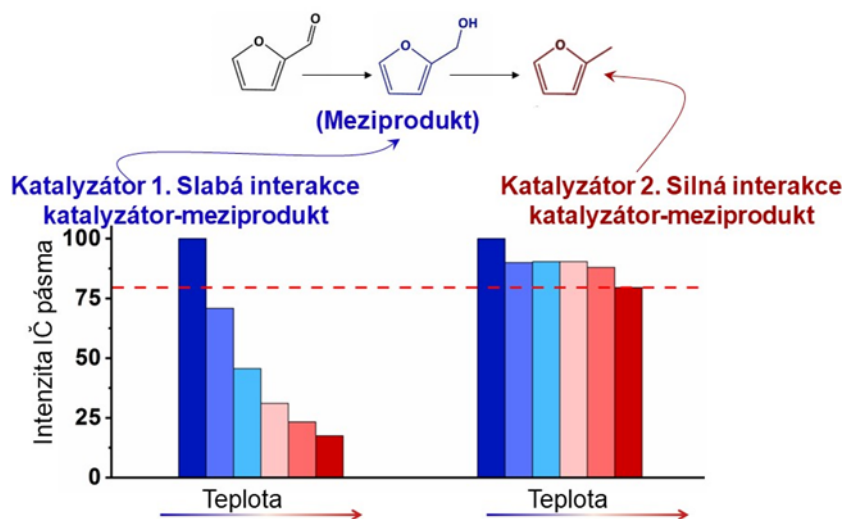
teplotách se určí optimální podmínky aktivace pro úplnou dehydrataci katalyzátoru. Podrobné studium síly, umístění, typu a koncentrace kyselých center v zeolitech se obvykle provádí pomocí adsorpce (případně desorpce) testovacích molekul sledované spektroskopicky. Pyridin je organickou zásadou, která se běžně používá jako testovací molekula pro tento účel^{47,48}. Specifické absorpční pásy vznikají při interakci pyridinu s kyselými centry různého typu v oblasti 1700–1400 cm^{-1} . V této oblasti lze snadno rozlišit Lewisova (1445 a 1611 cm^{-1}) a Brønstedova (1545 a 1638 cm^{-1} , obr. 10) kyselá centra, přičemž intenzita příslušných pásů přímo souvisí s koncentrací těchto kyselých center.

IČ spektroskopická *in situ* studie nám umožnila pochopit strukturu aktivních center zodpovědných za katalyzaci glycerolu na solketal na germanokřemičitanovém zeolitu IWW (obr. 10)⁴⁹. Zajímavým zjištěním byla rostoucí konverze glycerolu s klesající aktivací teplotou katalyzovaná germanokřemičitanem IWW. Pomocí termodesorpce pyridinu bylo zjištěno, že snižování aktivací teploty vede ke zvýšení koncentrace BKC na úkor LKC. Je nutno poznamenat, že adsorpce vody na aktivovaném zeolitu změnila podobným způsobem rozložení kyselých center v zeolitu IWW (obr. 10, vlevo). Získané výsledky indikují možnost vzniku slabých BKC při polarizaci molekul vody koordinovaných s LKC v zeolitech IWW (obr. 10, vpravo). Výsledky katalytických experimentů ukazují vyšší aktivitu takto vzniklých BKC v katalizační reakci při porovnání s Lewisovými kyselými centry.

IČ spektroskopická *in situ* studie je také informativní pro studium zeolitových katalyzátorů nepřibuzných ger-



Obr. 10. IČ spektroskopická *in situ* studie aktivních míst odpovědných za katalyzaci glycerolu na solketal (nahore) na germanokřemičitanovém zeolitu IWW. IČ spektra pyridinu adsorbovaného na zeolitu IWW aktivovaném při 450 °C, a následně po zatížení zeolitu vodou (vlevo). Navrhovaný mechanismus vodou indukované tvorby Brønstedových kyselých center (BKC) v germanokřemičitanu IWW (vpravo)



Obr. 11. Transformace furfuralu na Rh katalyzátoru na bázi sodné formy (katalyzátor 1) a protonové formy (katalyzátor 2) zeolitu BEA spolu s výsledky thermodesorpce meziproduktu sledované pomocí *in situ* IČ spektroskopie

manokřemičitanům. Následující příklad ukazuje, jak taková studie pomohla pochopit rozdíl v katalytickém chování dvou katalyzátorů při transformaci furfuralu získaného z biomasy⁵⁰. První katalyzátor produkoval výhradně furfurylalkohol (na obr. 11, modře) a druhý katalyzátor poskytoval methylfuran (na obr. 11, červeně).

Pro pochopení této selektivity byla IČ spektroskopická *in situ* studie zaměřena na interakci povrchu katalyzátoru s furfurylalkoholem považovaným za meziprodukt na cestě k methylfuranu. Po zahřátí se molekuly meziproduktu rychle desorbují z povrchu prvního katalyzátoru (Rh katalyzátor na bázi *sodné* formy zeolitu BEA), což znamená slabou interakci se zeolitem, která může být důvodem ukončení reakce, jakmile se vytvoří furfurylalkohol. Naopak speciální funkčnost druhého katalyzátoru (Rh katalyzátor na bázi *protonové* formy zeolitu BEA) zajišťuje silnou interakci s meziproduktem, což pravděpodobně vede k jeho následné přeměně na methylfuran. Obecně je pochopení vztahu mezi strukturou a funkcí pomocí *in situ* spektroskopických metod nezbytným krokem při navrhování účinných katalyzátorů pro praktické aplikace.

4. Závěr a výhled do budoucna

Uvedené příklady popisují nedávné úspěchy v oblasti návrhu zeolitových katalyzátorů dosažené kombinací:

- syntetických metod pro přípravu zeolitů s neobvyklou strukturou/složením prostřednictvím modifikace germanokřemičitanů a
- studia chemie povrchu katalyzátorů *in situ* IČ spektroskopii s cílem pochopení katalytické transformace na molekulární úrovni.

Navzdory těmto nedávným pokrokům se zdá, že naše tradiční syntetické metody a experimentální přístupy do-

sáhly svých hranic. Chceme-li například připravit optimální zeolitový katalyzátor pro určitou reakci, obvykle zvolíme dostupné zeolity, otestujeme je, pokusíme se najít vysvětlení jejich specifického chování a pak celý cyklus opakujeme. V současné době však dostupné syntetické zeolity obsahují řadu různých kyselých center umístěných v různých krystalografických polohách s různou geometrií a konektivitou k mřížce zeolitu. Tyto vlastnosti způsobují, že centra kyselosti nejsou navzájem ekvivalentní a mohou se při katalytické reakci chovat odlišně.

Vyvinutí obecné syntetické metody, která by umožňovala kontrolu nad charakteristikami aktivních míst v zeolitech na atomární úrovni, by usnadnilo vyhodnocení vlivu každé jednotlivé charakteristiky kyselých center v zeolitu na jeho katalytický výkon, což by přispělo k nahrazení současné výzkumné strategie „pokus-omyl“ pro racionální inženýrství cílených katalytických funkcí.

Na závěr autorka děkuje prof. J. Čejkovi za odborné vedení a podporu v různých fázích jejího vědeckého života a také za cenné diskuse a rady při přípravě české verze tohoto rukopisu.

Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím projektu ERC_CZ LL 2104.

Seznam zkratek

BKC	Brønstedova kyselá centra
D4R	dvojitý čtyřčlenný kruh
IČ spektroskopie	infračervená spektroskopie
LKC	Lewisova kyselá centra
MAS NMR	NMR spektroskopie s rotací pod magickým úhlem
MPV	Meerwein-Ponndorf-Verley

S4R	jednoduchý čtyřčlenný kruh
SC-IZA	Strukturní komise Mezinárodní zeolitové asociace
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TOF	počet chemických obrátů za jednotku času na jednom aktivním centru
XRD	rentgenová difrakce

LITERATURA

- Baerlocher C. a 20 spoluautorů, v knize: *Atlas of Zeolite Framework Types* (Baerlocher C., McCusker L. B., Olson D. H., ed.), str. 1. Elsevier Science B. V., Amsterdam 2007.
- <https://chembam.com/online-resources/gcse-resources/cages/>, staženo 25. 2. 2023.
- Shamzhy M., Opanasenko M., Concepción P., Martínez A.: *Chem. Soc. Rev.* 48, 1095 (2019).
- Clatworthy E. B., Konnov S. V., Dubray F., Nesterenko N., Gilson J. P., Mintova S.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 59, 19414 (2020).
- Primo A., Garcia H.: *Chem. Soc. Rev.* 43, 7548 (2014).
- Hanefeld U., Lefferts L.: *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*. Wiley, 2018.
- https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php, staženo 25. 2. 2023.
- Gottardi G., Galli E., v knize: *Natural Zeolites* (Gottardi G., Galli E., ed.), str. 1. Springer, Berlin 1985.
- Cundy C. S., Cox P. A.: *Microporous Mesoporous Mater.* 82, 1 (2005).
- Suib S. L., Přeč J., Szaniawska E., Čejka J.: *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 123, 877 (2023).
- <https://www.earthmagazine.org/article/mineral-resource-month-zeolites/>, staženo 25. 2. 2023.
- Moliner M., Rey F., Corma A.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, 13880 (2013).
- Li S., Tuan V. A., Falconer J. L., Noble R. D.: *Microporous Mesoporous Mater.* 58, 137 (2003).
- Wenten I. G., Dharmawijaya P. T., Aryanti P. T. P., Mukti R. R., Khoiruddin: *RSC Adv.* 7, 29520 (2017).
- O'Keeffe M., Yaghi O. M.: *Chem. Eur. J.* 5, 2796 (1999).
- Paillaud J. L., Harbuzaru B., Patarin J., Bats N.: *Science* 304, 990 (2004).
- Corma A., Diaz-Cabanas M. J., Rey F., Nicolououlas S., Boulahya K.: *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 1356 (2004).
- Corma A., Rey F., Valencia S., Jorda J. L., Rius J.: *Nat. Mater.* 2, 493 (2003).
- Lorgouilloux Y., Dodin M., Mugnaioli E., Marichal C., Caulllet P., Bats N., Kolb U., Paillaud J. L.: *RSC Adv.* 4, 19440 (2014).
- Kang J. H., Xie D., Zones S. I., Smeets S., McCusker L. B., Davis M. E.: *Chem. Mater.* 28, 6250 (2016).
- Jiang J. X., Yu J. H., Corma A.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 3120 (2010).
- Roth W. J., Shvets O. V., Shamzhy M., Chlubná P., Kubů M., Nachtigall P., Čejka J.: *J. Am. Chem. Soc.* 133, 6130 (2011).
- Shamzhy M., Opanasenko M., Tian Y., Konysheva K., Shvets O., Morris R. E., Čejka J.: *Chem. Mater.* 26, 5789 (2014).
- Shamzhy M., Mazur M., Opanasenko M., Roth W. J., Čejka J.: *Dalton Trans.* 43, 10548 (2014).
- Eliášová P., Opanasenko M., Wheatley P. S., Shamzhy M., Mazur M., Nachtigall P., Roth W. J., Morris R. E., Čejka J.: *Chem. Soc. Rev.* 44, 7177 (2015).
- Kasneryk V., Shamzhy M., Zhou J., Yue Q., Mazur M., Mayoral A., Luo Z., Morris R. E., Čejka J., Opanasenko M.: *Nat. Commun.* 10, 5129 (2019).
- Firth D. S. a 11 spoluautorů: *Chem. Mater.* 29, 5605 (2017).
- Kasneryk V., Shamzhy M., Opanasenko M., Wheatley P. S., Morris S. A., Russell S. E., Mayoral A., Trachta M., Čejka J., Morris R. E.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 56, 4324 (2017).
- Kasneryk V., Shamzhy M., Opanasenko M., Wheatley P. S., Morris R. E., Čejka J.: *Dalton Trans.* 47, 3084 (2018).
- Opanasenko M., Shamzhy M., Wang Y., Yan W., Nachtigall P., Čejka J.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 59, 19380 (2020).
- Shamzhy M. V., Opanasenko M. V., Ramos F. S. d. O., Brabec L., Horáček M., Navarro-Rojas M., Morris R. E., Pastore H. d. O., Čejka J.: *Catal. Sci. Technol.* 5, 2973 (2015).
- Shamzhy M. V., Eliášová P., Vitvarová D., Opanasenko M. V., Firth D. S., Morris R. E.: *Chem. Eur. J.* 22, 17377 (2016).
- Kasneryk V., Opanasenko M., Shamzhy M., Musilová Z., Avadhut Y. S., Hartmann M., Čejka J.: *J. Mater. Chem. A* 5, 22576 (2017).
- Shvets O. V., Shamzhy M. V., Yaremov P. S., Musilová Z., Procházková D., Čejka J.: *Chem. Mater.* 23, 2573 (2011).
- Shamzhy M. V., Shvets O. V., Opanasenko M. V., Yaremov P. S., Sarkisyan L. G., Chlubná P., Zukal A., Marthala V. R., Hartmann M., Čejka J.: *J. Mater. Chem.* 22, 15793 (2012).
- Žilková N., Shamzhy M., Shvets O., Čejka J.: *Catal. Today* 204, 22 (2013).
- Shamzhy M. V., Ochoa-Hernández C., Kasneryk V. I., Opanasenko M. V., Mazur M.: *Catal. Today* 277, 37 (2016).
- Shamzhy M. V., Shvets O. V., Opanasenko M. V., Kurfirťová L., Kubička D., Čejka J.: *ChemCatChem* 5, 1891 (2013).
- Shamzhy M., Ramos F. S. d. O.: *Catal. Today* 243, 76 (2015).
- Sartori G., Maggi R.: *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 106, 1077 (2006).
- Heard C. J., Grajciar L., Uhlík F., Shamzhy M.,

- Opanasenko M., Čejka J., Nachtigall P.: *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 32, 2003264 (2020).
42. Zhang J., Veselý O., Tošner Z., Mazur M., Opanasenko M., Čejka J., Shamzhy M.: *Chem. Mater.* 33, 1228 (2021).
 43. Zhou Y., Kadam S. A., Shamzhy M., Čejka J., Opanasenko M.: *ACS Catal.* 9, 5136 (2019).
 44. Abdi S., Kubů M., Li A., Kalíková K., Shamzhy M.: *Catal. Today* 390-391, 326 (2022).
 45. Zhang J., Yue Q., Mazur M., Opanasenko M., Shamzhy M. V., Čejka J.: *ACS Sust. Chem. Eng.* 8, 8235 (2020).
 46. Bordiga S., Lamberti C., Bonino F., Travert A., Thibault-Starzyk F.: *Chem. Soc. Rev.* 44, 7262 (2015).
 47. Shamzhy M., Přeč J., Zhang J., Ruaux V., El-Siblani H., Mintova S.: *Catal. Today* 345, 80 (2020).
 48. Shamzhy M., Gil B., Opanasenko M., Roth W. J., Čejka J.: *ACS Catal.* 11, 2366 (2021).
 49. Podolean I., Zhang J., Shamzhy M., Pârvulescu V. I., Čejka J.: *Catal. Sci. Technol.* 10, 8254 (2020).
 50. Zhang Y., Li A., Kubů M., Shamzhy M., Čejka J.: *Catal. Today* 390-391, 295 (2022).

M. Shamzhy (*Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic*): **Recent Achievements in Designing Zeolite Catalysts**

Zeolites are porous crystalline solid acid catalysts that are widely used in the petrochemical industry and have high potential for new catalytic applications. This paper provides an overview on recent progress in the design of zeolite catalysts *via* chemical and structural modification of germanosilicates combined with IR spectroscopic studies to address the synthesis-structure-performance relationships in the new catalytic materials.

Full text English translation is available in the on-line version.

Keywords: Zeolite catalysts, acid sites, germanosilicates, synthesis-structure-function relationships, *in situ* IR spectroscopy