

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra fyzikální chemie

Acidobazické vlastnosti zeolitů

Autor práce: Ing. Jan Vaculík

Školitel: prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.

Disertační práce

2022

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 23. května 2022

Ing. Jan Vaculík

Název práce: Acidobazické vlastnosti zeolitů

Vypracoval: Ing. Jan Vaculík

Školitel: prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.

Poděkování:

Velmi rád bych vyjádřil poděkování svému školiteli prof. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph.D. za velkou pomoc, trpělivost a přátelský přístup při tvorbě této disertační práce. Dále bych rád poděkoval všem kolegům a přátelům na katedře na psychickou podporu, zejména pak Ing. Evě Koudelkové, Ph.D. a Ing. Kateřině Knotkové, Ph.D. za pomoc s revizí disertační práce a za věcné připomínky a rady. Rovněž své rodině za materiální a psychickou podporu po celou dobu mého studia.

ANOTACE

Cílem této disertační práce bylo zjistit, zda dehydratace ethanolu může být spolehlivou metodou k ohodnocování kyselosti zeolitů. V nedávné době byl také zjištěn rozpor mezi frekvenčním posunem OH vibrace při interakci se slabou bází (CO, N₂) a adsorpční entalpií těchto molekul na **MWW** zeolitu. To nastolilo otázku, zda je síla Brønstedových kyselých center **MWW** zeolitu nižší než **MFI** zeolitu, jak naznačuje adsorpční enthalpie CO, nebo vyšší, jak by odpovídalo hodnotě frekvenčního posunu. Rovněž je v této práci zjišťováno, jak je kyselost Brønstedových kyselých center ovlivněna transformací 3D materiálu na 2D/hierarchický materiál a také, zda je rozdílná síla Brønstedových kyselých center uvnitř mikropórů zeolitové struktury a na jejím povrchu či povrchu mesopórů hierarchické formy zeolitu. Ke studiu této problematiky byla nejvíce využívána infračervená spektroskopie, teplotně programovaná desorpce a modelová reakce dehydratace ethanolu.

Klíčová slova: Zeolit, Hlinitokřemičitan, Kyselost zeolitů, Infračervená spektroskopie, Teplotně programovaná desorpce, Isotopická výměna, Adsorpce, Heterogenní katalýza, Dehydratace ethanolu

ANNOTATION

The aim of this dissertation was to determine whether ethanol dehydration can be a reliable method for evaluating the acidity of zeolites. Recently, a discrepancy has also been found between the frequency shift of the OH vibration when interacting with a weak base (CO, N₂) and the adsorption enthalpy of these molecules on the **MWW** of the zeolite. This raised the question, if the strength of the Brønsted acid centers of **MWW** zeolite is lower than the **MFI** zeolite, as the CO adsorption enthalpy shows, or higher, as would correspond to the frequency shift value. This work also examines how the acidity of Brønsted acid centers is affected by the transformation of 3D material into 2D/hierarchical material and also whether the different strength of Brønsted acid centers is inside the micropores of the zeolite structure and on its surface or mesopores of the hierarchical zeolite form. Infrared spectroscopy, temperature-programmed desorption and a model ethanol dehydration reaction were most often used to study this issue.

Keywords: Zeolite, Aluminosilicate, Acidity of Zeolite, Infrared spectroscopy, Temperature programmed desorption, Isotopic exchange, Adsorption, Heterogeneous Catalysis, Ethanol Dehydration

Obsah

Obsah	7
Seznam použitých zkratk.....	8
Seznam obrázků	9
Seznam tabulek	9
Seznam schémat	9
1. Úvod	10
2. Teoretická část	11
2.1. Zeolity a jejich vlastnosti	11
2.2. Hierarchické struktury.....	17
3. Cíle této práce	20
4. Charakterizační metody kyselosti zeolitů.....	21
4.1. Teorie kyselosti zeolitů.....	21
4.2. Charakterizační techniky	22
5. Seznam publikací.....	31
6. Výsledky a diskuze.....	32
6.1. Výběr vhodné testovací reakce	33
6.2. Porovnání kyselosti zeolitů MWW topologie s dalšími zeolitovými materiály	40
6.3. Vliv strukturní transformace 3D/2D na kyselost zeolitů	43
6.4. Určení kyselosti externích a intrazeolitických BAS odděleně.....	48
7. Závěry.....	53

Seznam použitých zkratk

ΔH_{ads}	adsorpční entalpie (J/mol)
$\Delta H_{\text{interaction}}$	stabilizační/interakční energie (J/mol)
A	konstanta vyjadřující směrnici přímkové závislosti v Brønstedově rovnici
ANA	Analcime
BAS	Brønsted Acid Sites
BEA	Beta
B_{gas}	bazická molekula v plynném stavu
β	rychlost ohřevu vzorku (K/s)
C	konstanta vyjadřující úsek přímkové závislosti v Brønstedově rovnici
CAN	Cancrinite
DE	dietyléter
DPE	deprotonační energie (J/mol)
E_A	aktivační energie desorpce báze z materiálu (J/mol)
FAU	Faujasite
FER	Ferrierite
FTIR	Fourier – Transform Infrared Spectroscopy
GIS	Gismondine
HEU	Heulandite
CHA	Chabazite
IČ	infračervené spektrum
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
J	kumulativní množství tepla spotřebovaného nebo vyprodukovaného vzorkem (J)
k	rychlostní konstanta (s^{-1} pro první řád)
K_a	disociační konstanta
LAS	Lewis Acid Sites
LTA	Linde Type A
LTL	Linde Type L
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
MR	Member – Ring (počet T – atomů tvořící průřez kanálu v zeolitické struktuře)
MFI	ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil – 5)
MOR	Mordenite
MWW	MCM-22 → Mobil Composition of Matter-Twenty-Two → MCM-tWenty tWo
NAT	Natrolite
P_{AB}	protonová afinita bazické molekuly (J/mol)
$-PA_{ZO^-}$	záporně vzatá protonová afinita Brønstedovského centra (J/mol)
pK_B	záporný dekadický logaritmus disociační konstanty báze
R	univerzální plynová konstanta (J/Kmol)
SAPO	Struktura Si/Al/P/O
SBA – 15	Santa Barbara Amorphous - 15
STI	Stilbite
T_m	teplota maxima (vrcholu) TPDA píku (K)
TOF	Turnover frequency/frekvence obratu (s^{-1})
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPSR	Temperature Programmed Surface Reaction
VTIR	Variable Temperature Infrared Spectroscopy
W	tepelný tok v reálném čase (W/m^2)

Seznam obrázků

- Obr. 1: Možnosti strukturních jednotek zeolitů
- Obr. 2: Typické BAS
- Obr. 3: Typické LAS
- Obr. 4: Seznam všech zeolitů dle jejich IUPAC kódů k březnu 2022
- Obr. 5: Struktura **MFI**
- Obr. 6: Struktura **CHA**
- Obr. 7: Topologie **MWW**
- Obr. 8: Způsoby zlepšení transportních vlastností pomocí textury materiálu
- Obr. 9: Koncentrační profil reaktantu pro konvenční mikroporézní krystal
- Obr. 10: Techniky top-down a bottom-up používané k přípravě hierarchického materiálu
- Obr. 11: Desilikace zeolitu
- Obr. 12: Charakteristické frekvence OH vibrací v zeolitech
- Obr. 13: Interakce molekuly oxidu uhelnatého a dusíku s terminálním SiOH a BAS
- Obr. 14: TPDA křivka pro materiál MCM-22
- Obr. 15: Znázornění regionů diferenciálního tepla adsorpce proti adsorbovanému množství.
- Obr. 16: Interakční energie amoniaku určená pomocí kalorimetrie a závislost interakční energie amoniaku na vlnové délce OH skupiny určené pomocí FTIR
- Obr. 17: Znázornění vzájemného provázání publikací zahrnutých v této disertaci
- Obr. 18: Dehydratace etanolu – TOS stabilita všech vzorků při 10 % etanolu na vstupu
- Obr. 19: TPSR experiment po 1 a 9 dávkách etanolu při různých rychlostech ohřevu
- Obr. 20: Zdánlivé aktivační energie získané z TPSR v závislosti na množství etanolu
- Obr. 21: Mechanismus isotopické H/D výměny
- Obr. 22: Rychlostní konstanty H/D výměny mezi 50 mbar etanu a deuterovaným zeolitem
- Obr. 23: Diskrepance pro MCM-22 mezi adsorpční entalpií CO a frekvenčním posunem OH vibrace při adsorpci CO a korelace mezi výsledky adsorpční entalpie CO a dusíku a hodnotami aktivační energie desorpce amoniaku určenou pomocí TPD
- Obr. 24: Normalizovaná IČ spektra vibrace karbonylů pro **MWW**, **MFI** a **PCR** zeolity
- Obr. 25: Diferenční IČ spektra 3D a 2D-**MWW** zeolitů s různým pokrytím CO
- Obr. 26: Porovnání teplotní závislosti rychlostních konstant H/D isotopické výměny pro 2D a 3D zástupce topologií **MFI** a **MWW**
- Obr. 27: Protonovaný DTBP vázaný na externích (přístupných) adsorpčních centrech
- Obr. 28: IČ spektra nanosponge **MFI** při interakci s DTBP a D₂O
- Obr. 29: H/D isotopická výměna na nanosponge **MFI** materiálu
- Obr. 30: SEM snímky čistě mikroporézního materiálu **MFI** (A) a nanosponge **MFI** (B)

Seznam tabulek

- Tab. 1: Charakterizace měřených materiálů **MFI**, **MWW** a **CHA**
- Tab. 2: Katalytická data materiálů **MFI** a **CHA**, TOS = 2 minuty
- Tab. 3: Experimentální data TPSR a získané hodnoty aktivačních energií
- Tab. 4: Charakterizace měřených materiálů **MFI** a **MWW**

Seznam schémat

- Schéma 1: Born – Haberovo schéma elementárních kroků při interakci Brønstedovského kyselého centra s bazickou molekulou

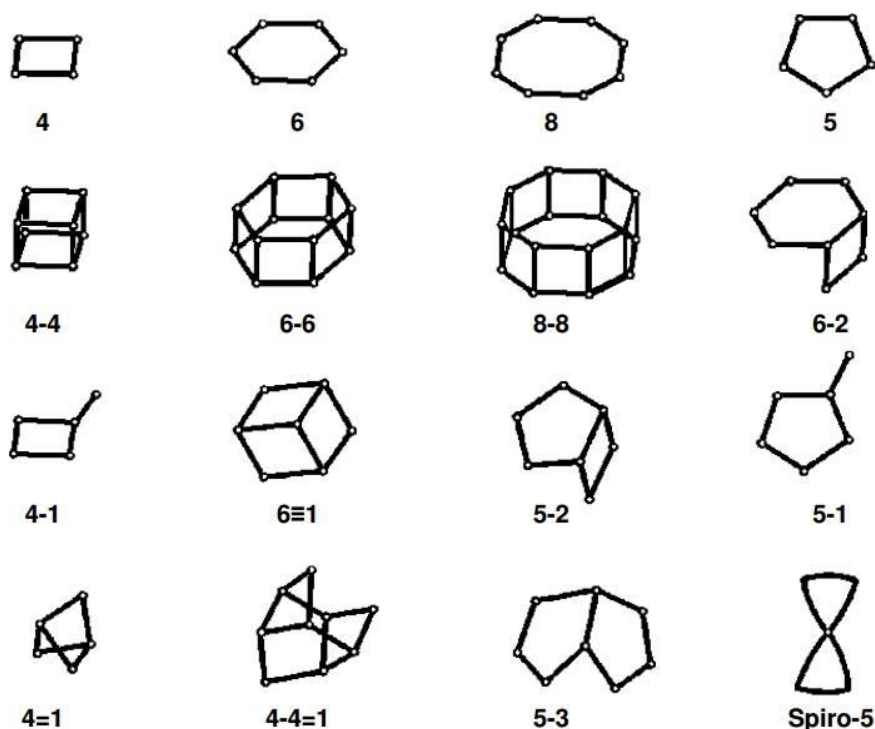
1. Úvod

Průmyslová výroba v dnešní době k získání kýžených produktů značně využívá heterogenních katalyzátorů. Nejčastěji využívanými kyselými heterogenními katalyzátory jsou hlinitokřemičitany – zeolity. Aby bylo možné odhadnout, jak bude který zeolit v daném procesu aktivní, je třeba znát jeho kyselé vlastnosti, tj. sílu, typ a koncentraci jeho kyselých center. K určení koncentrace a typu kyselých center lze s výhodou použít například IČ při adsorpci vhodné molekuly. Oproti tomu kvantifikovat sílu kyselých center je mnohem složitější a komplexnější problém vyžadující daleko jiný přístup než měření kyselosti vodných roztoků. Za dobu využívání zeolitů jako heterogenních katalyzátorů byla vyvinuta celá řada experimentálních technik využívaných k ohodnocování kyselosti zeolitů, ale žádná z nich zatím nebyla přijata jako univerzálně použitelná a spolehlivá metoda. Tato disertační práce tedy zkoumá různé metody k ohodnocování kyselosti zeolitů, porovnává mezi sebou získané výsledky, a snaží se najít, která experimentální metoda k ohodnocování kyselosti zeolitů by byla nejvhodnější a nejspolehlivější.

2. Teoretická část

2.1. Zeolity a jejich vlastnosti

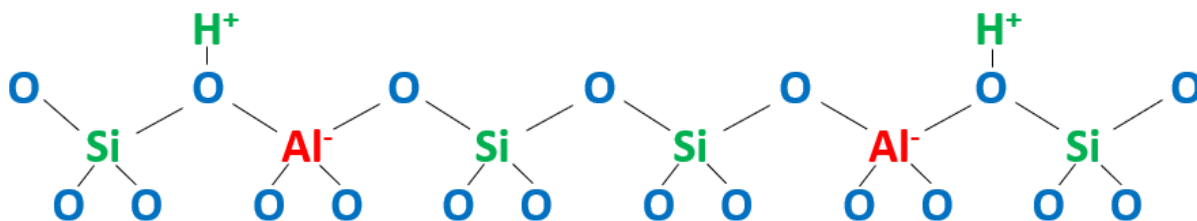
Zeolity jsou anorganické krystalické materiály s přesně definovanou mikroporézní strukturou tvořenou základními primárními stavebními jednotkami, tetraedry SiO_4 a AlO_4 , které jsou mezi sebou propojeny společnými můstkovými kyslíkovými atomy za tvorby sekundárních a komplexnějších struktur [1]. Jejich příklady jsou znázorněny na *Obr. 1*.



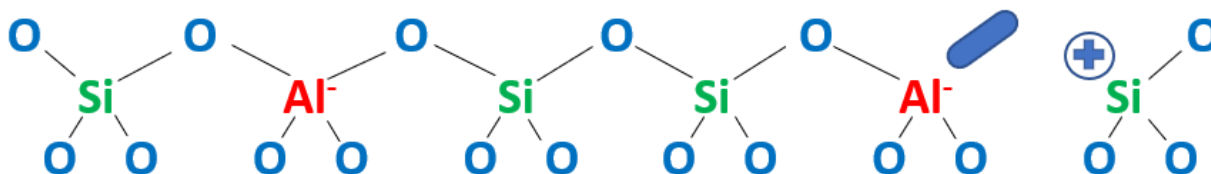
Obr. 1: Možnosti strukturních jednotek zeolitů [2]

Dle Loewensteinova pravidla spolu nemohou sousedit dva hliníkové tetraedry [3], čímž je omezen počet hliníkových tetraedrů ve struktuře – nemůže být vyšší než počet křemíkových tetraedrů. Poměr mezi počtem Si a Al tetraedrů vyjadřuje tzv. Si/Al poměr, který se tedy může pohybovat od 1, pro případ, že s každým křemíkovým tetraedrem sousedí hliníkový tetraedr, do nekonečna pro čistě silikátový materiál. Každý hliníkový tetraedr nese jeden záporný náboj, Si/Al poměr tedy rovněž vyjadřuje negativní náboj mřížky, který musí být kompenzován mimomřížkovými kationty (organickými nebo anorganickými kationty nebo protony). V případě, že kationtem kompenzujícím negativní náboj mřížky je proton, který je lokalizován na kyslíkovém můstku mezi atomy křemíku a kyslíku ($\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$), vzniká kyselá Brønstedovské

centrum (donor protonu, dále označované jako BAS). To je tedy příčina, proč jsou zeolity kyselé (Obr. 2). Pokud je záporný náboj kompenzován jiným anorganickým kationtem, nebo došlo ke vzniku strukturního defektu (odstranění atomu kyslíku a vzniku elektron akceptoru Si^+), vzniká Lewisovské kyselé centrum (dále označované jako LAS) (Obr. 3).



Obr. 2: Typické BAS



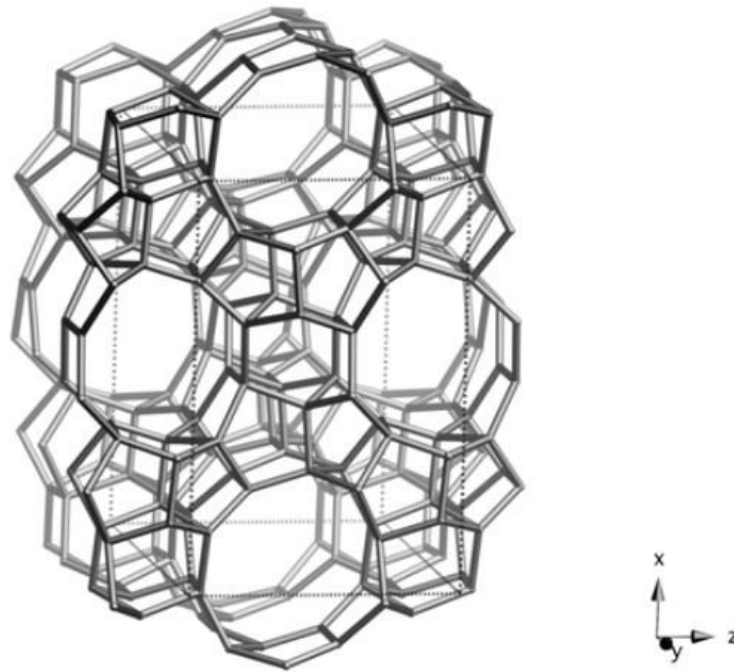
Obr. 3: Typické LAS

Přírodní zeolity byly známy již na přelomu 18. a 19. století, nicméně v laboratoři byly syntetické zeolity připraveny teprve ve 40. letech 20. století a teprve o 20 let později se začaly komerčně využívat. Jednotlivé struktury jsou označovány třípísmenným kódem určeným strukturální komisí IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Počet nově syntetizovaných zeolitů stále strmě roste, k březnu 2022 je dle oficiální databáze zeolitových struktur IZA (International Zeolite Association) [4] známo 255 unikátních zeolitických struktur, a toto číslo i nadále poroste, viz Obr. 4.

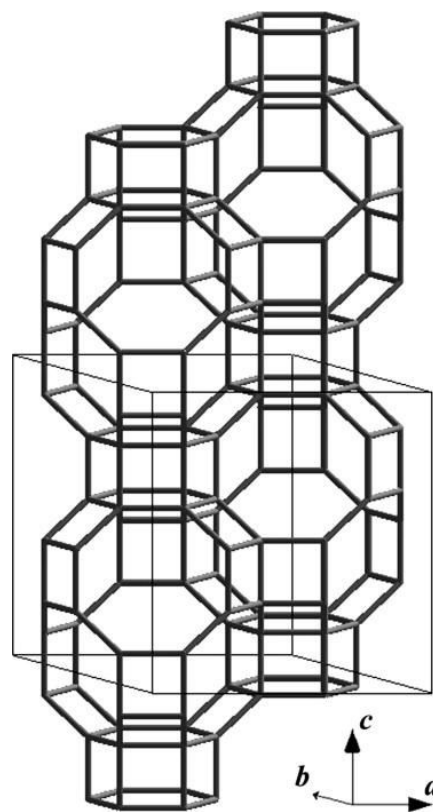
Fully ordered Type Materials *														Partially disordered Type Materials	
ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX	*BEA
AFY	AHT	ANA	ANO	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL	*CTH
AWO	AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	*ITN
CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	*MRE
EDI	EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	ETV	EUO	EWO	EWS	-EWT	EZT	*PCS
FAR	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU	IFW	*SFV
IFY	IHW	IMF	IRN	IRR	-JRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	*STO
IWS	IWV	IWW	JBW	JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	*-SVY
-LIT	LOS	LOV	LTA	LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	*UOE
MFS	MON	MOR	MOZ	MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	
NAT	NES	NON	NPO	NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	
PHI	PON	POR	POS	PSI	PTO	PTT	PTY	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO	
RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	
SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	
SOV	SSF	-SSO	SSY	STF	STI	STT	STW	-SVR	SVV	SWY	-SYT	SZR	TER	THO	
TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	
VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON										

Obr. 4: Seznam všech zeolitů k březnu 2022 dle jejich IUPAC kódů [4]

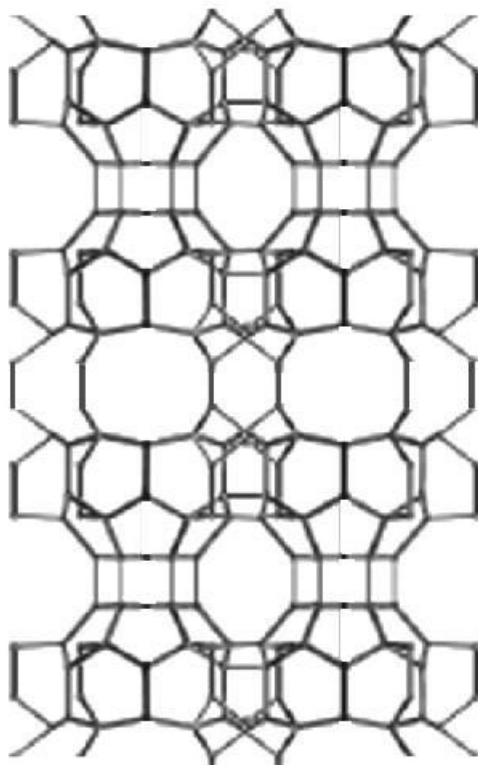
Mimo IUPAC kódů je často v literatuře užíváno triviálních názvů a obchodních označení. Se strukturou **MFI** se tak setkáváme s komerčním označením ZSM-5, struktura **FAU** je známá jako zeolity X a Y materiál se strukturou **FAU**, atd. Podle hodnoty Si/Al poměru lze zeolity klasifikovat na nízkosilikátové (Si/Al pod 10) a vysokosilikátové (Si/Al nad 10). Významní zástupci nízkosilikátových zeolitů jsou zeolity X a Y (**FAU** s Si/Al 1-1,5, respektive 1,5 – 3), **LTA**, **LTL**, **HEU**, **CHA**, **NAT**, **CAN**, **ANA**. Průmyslově významné vysokosilikátové zeolity jsou **FER**, **MOR**, **BEA** a **MFI** [5]. Příklady struktur, které jsou v této práci primárně zkoumány, jsou uvedeny na Obr. 5 – 7.



Obr. 5: *Struktura MFI* [6]



Obr. 6: *Struktura CHA* [6]



Obr.7: Topologie MWW [6]

Zeolity jsou vysoce specifické materiály s úžasnými a originálními vlastnostmi, pro které jsou v průmyslovém využití v podstatě nenahraditelné. Jejich název, skládající se z řeckého zein – vřít a lithos – kámen, byl poprvé použit švédským mineralogem Axelem Frederickem Cronstedtem v roce 1756 [7]. Název odvodil na základě pozorování materiálu stilbitu, který se při žhání v plamenu choval, jako by vřel – příčinou bylo uvolňování velkého množství vody vázané uvnitř porézní struktury. Zeolity jsou obvykle čiré krystaly, někdy s lehkou příměsí světle zelené barvy. Mají velice nízký index lomu světla, okolo 1,47 – 1,54. Jejich tvrdost je nízká až střední, což na Moshově stupnici odpovídá hodnotě okolo 3 – 5. Lze je relativně snadno rozpustit v kyselině za tvorby kyseliny křemičité rosolovitého charakteru – rozpouštějí se snadněji než ostatní křemičitany [8]. Jedinečnou vlastností zeolitů je kyselost, která je dána typem a distribucí kyselých center (Brønstedovská a Lewisovská), silou těchto center a také Si/Al poměrem, který určuje hustotu kyselých center ve struktuře.

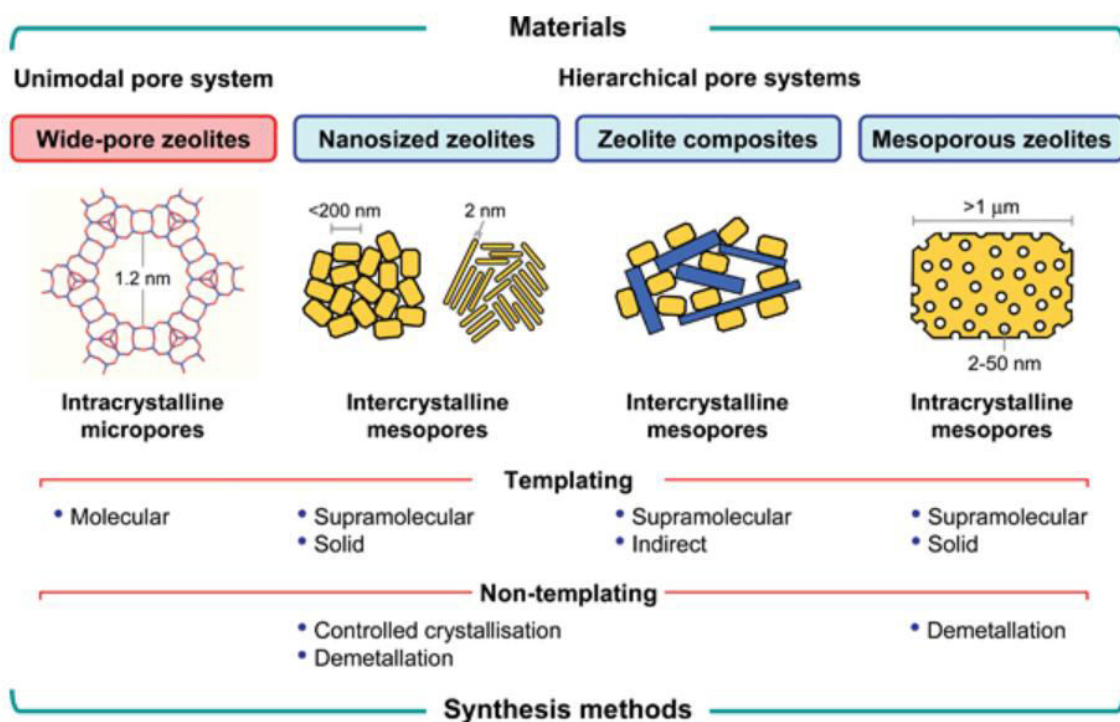
Zeolity jsou také významné anorganické adsorbenty a iontoměniče s vysokou selektivitou vůči kationtům. Jsou využívány jako molekulová síta a sušidla, mají vysokou afinitu k radioaktivním kationtům (např. ^{90}Sr , ^{137}Cs) a využívají se při zpracování/čištění odpadních vod z jaderných elektráren [9]. Uplatnění nacházejí také v čištění odpadních vod z rafinérií [10], či kyselých dolů

[11, 12], apod. Zeolity, které mají nízký Si/Al poměr, a tím vysoký obsah hliníku a kompenzačních kationtů ve struktuře, jsou často využívány jako iontoměniče díky své vysoké výměnné kapacitě [13, 14], například v pracích prášcích pro změkčování vody (výměna vápenatých a hořečnatých kationtů za sodné a draselné: zeolit A (**LTA**) – Ariel, zeolit P (**GIS**) – Persil) [15]. Jedinečnost zeolitů je dále umocněna i tzv. molekulově síťovým efektem, který je důsledkem specifického charakteru strukturních pórů v krystalu zeolitu. Každý typ zeolitu vykazuje jinou, ale přesně definovanou a unikátní mikroporézní strukturu s přesně danými rozměry pórů/kanálů, obvykle v rozmezí 0,3 – 1,2 nm. Velikost a tvar těchto kanálů jsou srovnatelné s velikostí běžných molekul. Toho je s výhodou využíváno při separacích látek na zeolitech a v katalýze. Asi největší využití mají zeolity v kyselé katalyzovaných výrobcích, kde vystupují jako kyselé heterogenní katalyzátory s kyselostí, která je srovnatelná s kyselostí minerálních kyselin – na rozdíl od nich však nejsou korozivní a vykazují vysokou tepelnou stabilitu. Tím, že se jedná o heterogenní katalyzátory, lze je na rozdíl od minerálních kyselin snadno separovat od reaktantů a produktů, a po regeneraci opět použít. Jako příklad procesů, ve kterých se kyselé zeolity jako katalyzátory používají, lze jmenovat fluidní krakování [16], výrobu fenolu kumenovou cestou [17], zpracování aromatických uhlovodíků [18], či izomerizaci alkanů a alkenů [19]. Jednou z nejčastějších katalytických aplikací je Friedel-Craftsova alkylace [20] v kapalně fázi například u substituovaných benzenů (alkylovat lze toluen, anisol, p-xylen, mesitylen s benzoylchloridem) [21]. Katalytické aplikace zeolitů jsou velice výhodné z hlediska technologického uspořádání i ekonomie a ekologie, avšak mají svá úskalí. Jedním z nich je například nutnost sladit sílu kyselých center použitého zeolitu s kýženým výsledkem dané reakce – když je kyselost příliš nízká, proces může běžet pomaleji, když je kyselost příliš vysoká, požadovaný produkt se může přeměnit dále, obvykle na vyšší polyolefiny, a může tedy dojít až k blokování pórů uhlíkovými usazeninami a k deaktivaci katalyzátoru [22]. Čistě mikroporézní struktura způsobuje pomalejší transport reaktantů k aktivním centrům kvůli vyšším difúzním vlivům. Jako optimální řešení se nabízí vytvořit zeolit se širšími kanály – mesopóry (velikost 2 – 50 nm), které nejsou vzhledem ke své velikosti hned zablokovány a difúze bude mít daleko nižší vliv (rychlost určujícím krokem pak nebude transport hmoty k nebo od aktivních center, ale rychlost vlastní chemické reakce) [22]. Takovéto materiály, které obsahují kombinaci mikropórů a mesopórů mají tzv. hierarchickou porozitu [23]. Další možností je zkrátit difúzní cesty zmenšením velikosti krystalů (nanokrystalické zeolity) nebo potlačením jednoho z rozměrů krystalu (vytvořit tzv. 2D krystal, tedy např. extrémně tenkou destičku). Základní rozdíl mezi 2D a 3D zeolitickou strukturou je tedy zejména v transportu hmoty (reaktantů) kanálovým systémem k aktivním centrům. Takovými 2D materiály mohou být například nanočástice zeolitů nebo

v posledních letech značně pokročilý vývoj hierarchických struktur. Možnostem přípravy takových typů materiálů je věnována následující kapitola.

2.2. Hierarchické struktury

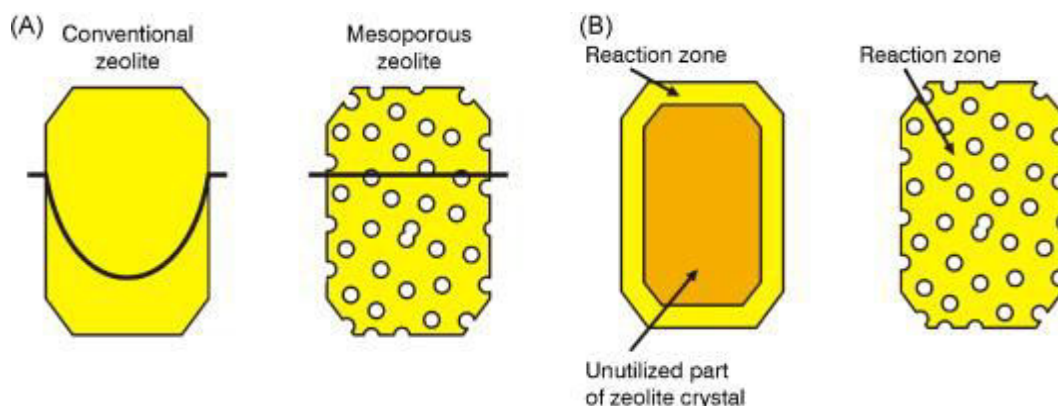
Při návrhu průmyslového procesu je pro chemického inženýra důležité mít na paměti několik základních věcí – do jaké míry je dané reakce ovlivněna difúzí reaktantů a produktů v pórech katalyzátoru (délka difúzní cesty), jaké jsou očekávané výtěžky katalytické reakce a probíhá-li daná reakce výhradně v mikropórech nebo jen na vnějším povrchu? Vzhledem k těmto požadavkům je důležité uvědomit si výhody hierarchické struktury, jež byly nastíněny na konci minulé kapitoly. Schéma znázorňující různé způsoby strukturního uspořádání porozity v zeolitech je na Obr. 8



Obr. 8: Způsoby zlepšení transportních vlastností pomocí textury materiálu [24]

Vzhledem k přítomnosti mesopórů v hierarchické struktuře jsou transportní cesty daleko širší a objemnější, a tudíž jejich případné zaplnění uhlíkatými depozity a tím deaktivace trvá podstatně delší dobu. V případě hierarchického materiálu obecně dojde v porovnání s klasickým mikroporézním materiálem ke značnému zvýšení počtu aktivních center zapojených do reakce (díky rychlejší difúzi reaktantů do částice) [24-26]. Je rovněž důležité mít na paměti, že koksování (usazování uhlíkatých produktů) je ovlivňováno hustotou i silou kyselých center.

Další výhodou hierarchických materiálů je výrazně větší podíl aktivních center zapojených do reakce (vyskytujících se v reakční zóně) v porovnání s konvenčními 3D zeolity (viz. Obr. 9). Výhody a důvody k zavedení hierarchických materiálů do průmyslu jsou tedy zřejmé.



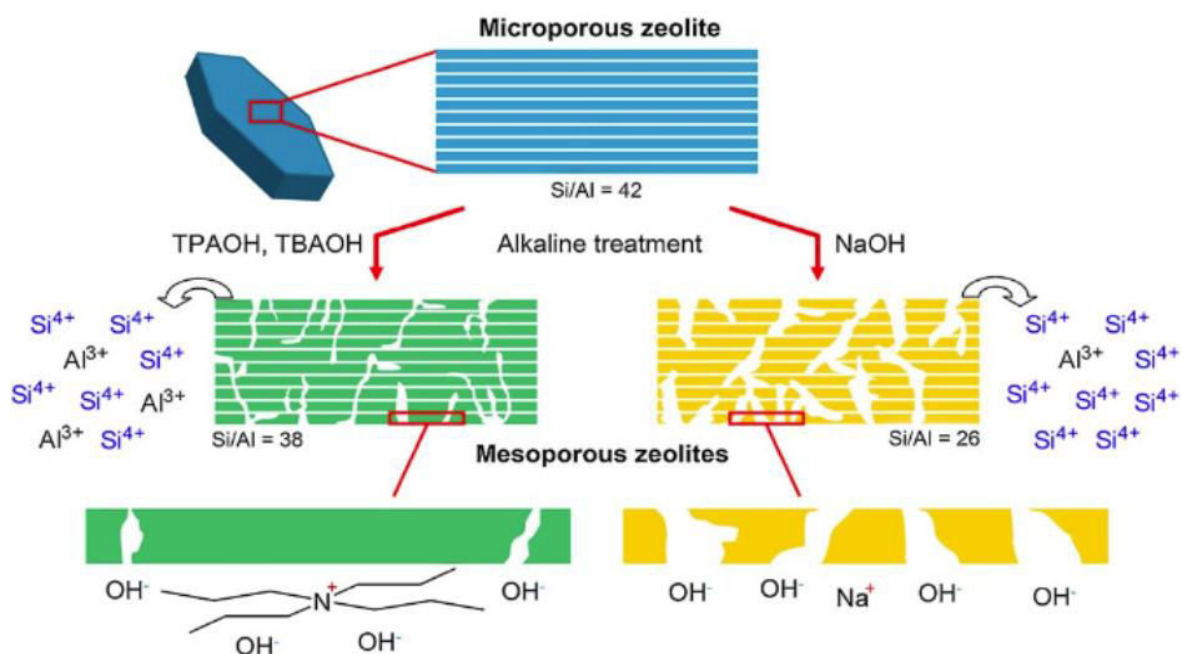
Obr. 9: Koncentrační profil reaktantu: A) rozdíl mezi konvenčním a mesoporézním materiálem, B) reakční zóny u jednotlivých materiálů [27].



Obr. 10: Techniky top-down a bottom-up používané k přípravě hierarchického materiálu [28]

První hierarchické struktury zeolitů byly připravené jako kompozity na předem připravené matrici, například porézních skel nebo oxidu křemíku na konci 90. let 20. století [29, 30]. Dnes v praxi existuje celá řada postupů, jak lze připravit hierarchickou zeolitickou strukturu [25, 31-33]. Obecně se dá syntéza mesoporézních materiálů rozdělit do dvou hlavních skupin – technika „bottom-up“ a „top-down“ (Obr. 10). Technika „bottom-up“ je postup, při kterém může být hierarchický materiál sestaven kondenzací prekursoru okolo templátu (látky určující strukturu)

[34]. Templát je poté odstraněn, nejčastěji kalcinací v kyslíku a na místě, kde byly částice templátu, vznikají dutiny – mesopóry. Typy templátů lze rozdělit na *hard*, při které se používají pevné nanočástice (kulovité částice, trubice, vlákna ...) a na *soft*, při které se používají roztoky micel [34]. Technika „*top-down*“ funguje v podstatě opačně – vytvořením mesopórů v zeolitu odstraněním částí materiálu, aniž by došlo k celkovému zničení jeho mikroporézní struktury [35]. Příkladem může být selektivní odstraňování křemíku – desilikace [19, 25], kdy roztok hydroxidu rozpouští ze zeolitové struktury tetraedry křemíku, na jejichž místech zůstávají dutiny (Obr. 11), nebo dealuminace [36], tedy odstraňování hliníku leptáním kyselinami nebo fluoridy (například NH_4F), jenž odstraňují neselektivně jak křemík, tak i hliník, což vede k zachování původního Si/Al ve výsledném materiálu [19, 37, 38].



Obr.11: Desilikace zeolitu: zelená část – v přítomnosti struktury určujícího činidla, žlutá část – prostá desilikace NaOH [39].

Důležité je vymezit rovněž katalytickou aktivitu klasických 3D materiálů, které byly zmíněny dříve, oproti jejich hierarchickým analogům. V klasickém 3D zeolitu jsou katalyticky aktivní kyselá centra převážně v mikropórech (centra na vnějším povrchu krystalů tvoří obvykle jen 1-3 %) [40]. V případě hierarchických materiálů je situace komplikovanější – zde existuje jisté rozhraní volného prostoru a mikroporézní vrstvy dosahující tloušťky obvykle jednotek nm [41]. Na tomto rozhraní se může nacházet i více jak 50 % všech aktivních center. V literatuře existuje řada studií popisujících množství a distribuci aktivních míst ve 2D či hierarchických zeolitech [42-45], ale studie síly kyselých center na vnějším povrchu či na rozhraní mikro- a mesoporozity jsou nepočtené a závěry jsou mnohdy kontroverzní.

3. Cíle této práce

I přes velkou pozornost věnovanou Brønstedovým kyselým centrům v zeolitech (a jejich průmyslový význam) zůstává stále otázka jejich síly a porovnání mezi různými zeolity stále otevřena. Ještě výraznější je propast mezi pozorovanými katalytickými aktivitami hierarchických a 2D zeolitů v různých reakcích a našimi znalostmi o vlivu lokalizace kyselého centra (na vnějším povrchu či povrchu mesopóru a uvnitř strukturního mikropóru) na jeho sílu. Na základě těchto skutečností byly definovány následující otázky, na které byly hledány odpovědi v rámci této disertační práce.

1. Je dehydratace etanolu vhodnou modelovou reakcí pro studium kyselosti Brønstedových kyselých center?
2. V nedávné době zjištěný rozpor mezi frekvenčním posunem OH vibrace při interakci se slabou bází (CO , N_2) a adsorpční entalpií těchto molekul na **MWW** zeolitu [46, 47] nastolil otázku, zda je síla Brønstedových kyselých center **MWW** zeolitu nižší než **MFI** zeolitu, jak naznačuje adsorpční enthalpie CO , nebo vyšší, jak by odpovídalo hodnotě frekvenčního posunu?
3. Je síla Brønstedových kyselých center ovlivněna transformací 3D materiálu na 2D/hierarchický materiál?
4. Je rozdílná síla Brønstedových kyselých center uvnitř mikropórů zeolitové struktury a na jejím povrchu či povrchu mesopórů hierarchické formy zeolitu?

4. Charakterizační metody kyselosti zeolitů

Měření, škálování a charakterizace kyselosti pevných látek je problematika, které je věnována velká pozornost již celá desetiletí. Ukazuje se, že jde o velice komplexní problém, který zřejmě nebude v brzké době definitivně vyřešen [48-51]. Pro pochopení katalytické aktivity zeolitů je nezbytně nutné umět charakterizovat sílu, koncentraci a typ jejich kyselých center a dále je v tomto směru nutné mezi sebou porovnat jednotlivé typy zeolitických materiálů. Význam spočívá nejen v pochopení role jednotlivých kyselých center v daných reakcích, ale také v pochopení vlivu struktury a složení zeolitové mřížky na charakter a vlastnosti kyselých center. To by následně umožňovalo odhadnout kyselost nově připravovaných struktur nebo naopak, pro daný průmyslový proces navrhnout vhodný zeolit, který má požadované vlastnosti.

Zatímco koncentrace a typ (Lewisův/Brønstedův) center jsou experimentálně poměrně snadno měřitelné, vyjádření síly kyselých center v zeolitu je experimentálně i teoreticky náročné. Typy jednotlivých center a jejich koncentrace se nejsnadněji určí pomocí FTIR, za pomoci adsorpce testovacích molekul a znalosti jejich molárního extinkčního (absorpčního) koeficientu. Dalšími možnostmi stanovení je užití např. teplotně programované desorpce (TPD), jaderné magnetické rezonance (MAS NMR), atd.

4.1. Teorie kyselosti zeolitů

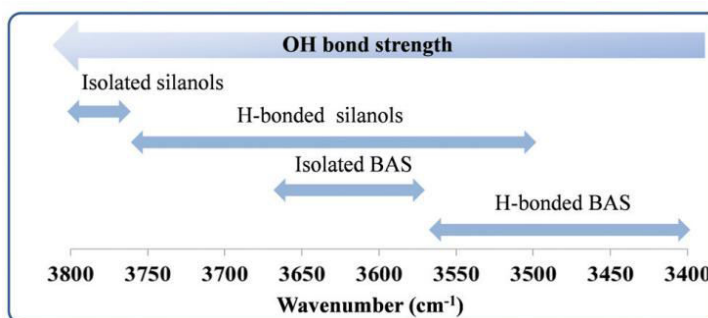
Původní, originální myšlenku síly kyselosti pevných látek formuloval Walling na počátku 50. let minulého století. Formuloval ji jako „*schopnost povrchu konvertovat adsorbovanou bázi na její konjugovanou kyselinu*“ [52]. Walling uvádí, že kyselost povrchu pevné látky by mohla být kvantifikována použitím Hammettovy funkce, H_0 [53]. Je to funkce, na jejímž základě se měří kyselost koncentrovaných roztoků velmi silných kyselin a super kyselin, což jsou kyseliny vykazující vyšší kyselost než 100% H_2SO_4 . Pro tyto kyseliny už zjevně neplatí standardní pH stupnice. Pokud by byla kyselina považována za donor protonu, pak zásada bude akceptorem tohoto protonu, zásada tedy musí mít volný elektronový pár, jenž bude schopna sdílet s přijímaným protonem. Tímto procesem pak vzniká pár konjugované kyseliny a konjugované báze, což je základní myšlenka Brønstedovy teorie. Vztah mezi kyselostí a rychlostí reakce je dán dle Brønsteda následující rovnicí (1) [48]:

$$\log k = \alpha \log K_a + C \quad (1)$$

kde k značí rychlostní konstantu dané kyselí katalyzované reakce (s^{-1}), K_a vyjadřuje tzv. disociační konstantu, α je konstanta vyjadřující směrnici této přímkové závislosti a C je konstanta určující úsek a lze ji chápat jako logaritmus rychlostní konstanty při jednotkové ionizační energii. Koncem 40. let minulého století byla popsána tzv. specifická kyselá katalýza, ve které byla univerzálním nosičem protonu částice H_3O^+ [54]. Nicméně z experimentů vyplynulo, že povaha kyselých center pevných látek bude mít daleko od vlastností, které jsou typické pro vodné roztoky. Deeba a Hall [55, 56] se pokusili rozšířit Wallingův model kyselosti zavedením heterogenity použitím titrační techniky aminů jako indikátorů podle Benesiho. Nebyli však úspěšní, protože pro indikátor není obecně možné rozlišit kyselost různých typů BAS nacházejících se na povrchu zeolitu [48]. Bylo tedy nutné vymyslet a uvést do praxe nové přístupy pro škálování kyselosti kyselých center pevných látek. Řada přístupů byla založena na nových fyzikálních technikách a od 80. let minulého století na kvantově-chemických výpočtech, které měly být schopné kyselost a aktivitu látek ohodnotit i předpovědět [47, 48, 57, 58]. Nicméně se stále nepodařilo nalézt univerzální, obecně platný a přijímaný deskriptor Brønstedovské kyselosti pevných látek.

4.2. Charakterizační techniky

Obecně je experimentálně velice náročné studovat odděleně chemický a termodynamický vliv samotných BAS a LAS na kyselost zeolitu. Prozatím žádná experimentální technika není schopna uceleně sdělit všechny informace o kyselosti a povaze jednotlivých center. Přímé experimentální pozorování BAS je možné pomocí FTIR. Obecně lze v IČ zeolitu nalézt vibrace zeolitové mřížky v rozmezí cca 200 – 1500 cm^{-1} [59]. Vibrace mřížky může poskytnout řadu prvotních užitečných informací, například o tom, jaký anorganický kationt je přítomen ve struktuře. Z hlediska Brønstedovské kyselosti je však nejdůležitější oblast týkající se OH vibrací [60, 61]. Jednotlivé regiony OH vibrací zeolitové struktury jsou znázorněny na *Obr. 12*.



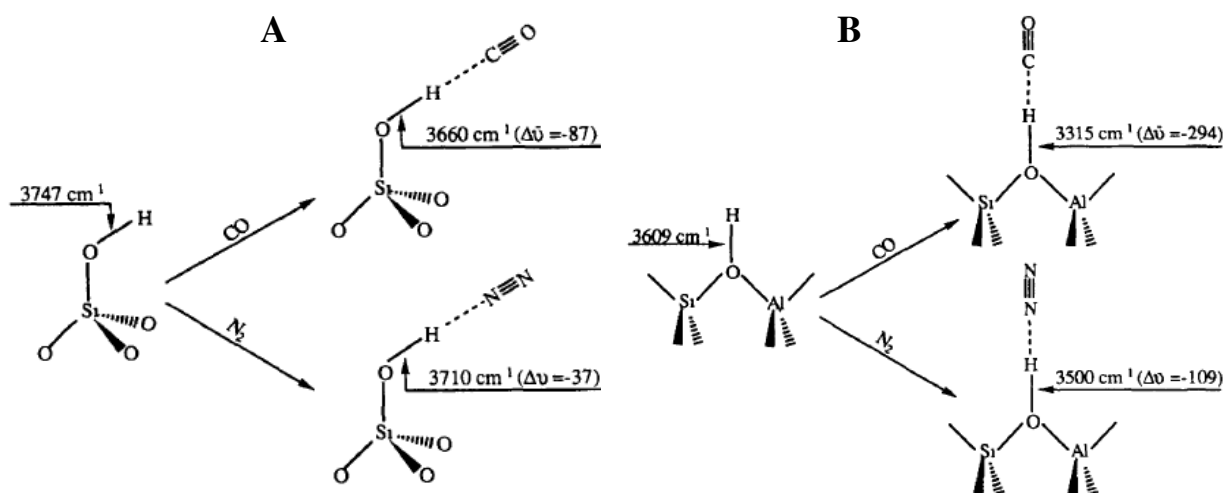
Obr. 12: Regiony charakteristických frekvencí OH vibrací v zeolitech [59]

Obecně platí, že čím je vyšší kyselost OH skupiny, tím slabší je vazba mezi můstkovým kyslíkem a protonem (analogie k roztokům kyselin), a tím je pak i nižší frekvence vibrace této skupiny. Vlnočet vibrace BAS OH skupiny však nelze brát jako hlavní ukazatel síly kyselosti daného materiálu vzhledem k dalším vlivům, jež vlnočet ovlivňují. Musíme brát v potaz také silné ovlivnění vibrací Brønstedovských OH skupin nacházejících se ve stísněném prostoru mikroporézní struktury, stejně jako ovlivnění laterálními interakcemi, jako jsou intrazeolitické vodíkové můstky nebo spřažení vibrace OH s vibrací skeletu zeolitu [62, 63].

Obdobně lze sledovat OH skupiny pevných látek pomocí ^1H MAS NMR spektroskopie. Hydroxylové protony jsou s pravděpodobností 99.85 % ve formě ^1H isotopu s nukleárním spinem $I = \frac{1}{2}$, který umožňuje jejich přímé sledování pomocí NMR. Použití metody MAS (Magic Angle Spinning) je podmínka pro získání vysoce rozlišených NMR spekter v pevné fázi – umožňuje separaci signálů různých typů OH skupin v zeolitových materiálech [64, 65]. Charakteristické hodnoty chemických posunů pro jednotlivé typy OH skupin pro různé zeolitové struktury jsou dostupné v literatuře [66, 67].

Přímé škálování síly kyselých center mezi různými materiály je velmi obtížné, ale výše zmíněné techniky nám přinášejí velmi cenné informace. K detailnímu studiu chemického posunu či vlnočtu OH vibrací přítomných na povrchu pevných látek se proto nejčastěji využívá interakce OH skupin s vhodnými bazickými molekulami, tzv. *probe molekulami*. Obecně můžeme tyto molekuly rozdělit na a) silně bazické, například amoniak nebo pyridin, jež vedou k přenosu protonu a vzniku iontového páru, a b) slabě bazické, příkladně oxid uhelnatý, dusík, vodík nebo metan, jež vedou k vytvoření vodíkové vazby.

V NMR spektrech adsorpce probe molekuly na silně kyselé centrum indikuje změnu chemického posunu kyselých center, ze kterého je možné vypočítat hodnotu deprotonační energie Si(OH)Al skupiny [68]. V FTIR důsledkem interakce mezi volnou OH skupinou a molekulou slabé báze z plynné fáze dochází k vymizení vibrace volných OH skupin a vzniká tzv. rušená vibrace komplexu *báze...H-O-Z*, kde *Z* představuje vázanou slabě bazickou molekulu, jak je znázorněno na Obr. 13A a 13B.



Obr. 13: Interakce molekuly oxidu uhelnatého a dusíku s (A) terminálním silanolem a (B) s BAS [69].

Rušení vibrační adsorpcí je pozorováno při všech teplotách, avšak pro studium BAS je vhodné, vzhledem k nízké adsorpční energii slabých bází (obvykle pod 50 kJ/mol), provádět tato měření při velmi nízkých teplotách, obvykle za teploty kapalného dusíku [46, 48]. Při vzniku rušených OH vibrací způsobených interakcí s bazickou molekulou dochází k bathochromnímu posunu OH vibrace [46, 47]. Paukshtis a Yurchenko [70, 71] popsali metodu k určování rozdílu deprotonační energie povrchových hydroxylových skupin na základě měření posunu OH vibrací. Ve své práci adsorbovali na zeolit HNa – FAU celou řadu slabě až silně bazických molekul (např. oxid uhelnatý, dusík, nitrometan, acetaldehyd, acetonitril, anilin, pyridin atd.). Závislost vibračního posunu OH skupiny v závislosti na protonové afinitě bazických molekul vyjádřili rovnicí (2).

$$\Delta P_A = (0.00226)^{-1} \log \frac{\Delta \nu_{OH}^{SiOH}}{\Delta \nu_{OH}^{HX}} \quad (2)$$

Kde P_A je protonová afinita (J/mol) a $\Delta \nu$ je posun frekvence vibrace dané skupiny při interakci se slabě bazickou molekulou (s^{-1}). V nedávné době byl však nalezen rozpor mezi hodnotou posunu vibrace OH pásu a hodnotou adsorpční entalpie dusíku a oxidu uhelnatého adsorbovaných na kyselých centrech MWW materiálů v porovnání se zeolity MFI, FAU či FER [47] a je tedy zřejmé, že tyto přístupy mají jen omezenou platnost. V této disertační práci jsem použil interakci oxidu uhelnatého s BAS centry zeolitů MFI, MWW a PCR ke studiu změn vlastností BAS center při přeměně jejich 3D forem na 2D formy. V této studii byly podrobně porovnávány spektroskopické charakteristiky vibrační OH skupiny, CO molekuly a jejich

adsorpčního komplexu (CO...H-O) pomocí FTIR a srovnávány s teoretickými předpověďmi, jenž byly výsledkem teoretických výpočtů (především DFT modelování).

Další možnou a diskutovanou charakteristikou je adsorpční entalpie, kterou je vyjádřena síla interakce bazické probe molekuly s kyselým centrem. Je možné ji určit pomocí adsorpční mikrokalorimetrie, kdy je sledováno teplo uvolňované při vzniku vazby mezi kyselým centrem a bazickou molekulou. Při rostoucím pokrytí materiálu testovací molekulou dochází k obsazování i méně energetických center. Interpretace těchto závislostí tepel na pokrytí je bez dalších informací o charakteru vznikajících komplexů nesnadná [49, 72, 73]. Simultánní získání experimentálních informací o adsorpčních teplech a charakteru vznikajících adsorpčních komplexů je možné získat pomocí VTIR (variable temperature infrared) spektroskopie zavedené Garronem a Areánem [74, 75]. V této metodě se na popis rovnovážných procesů na rozhraní pevná látka-plyn používá základní termodynamická van't Hoffova rovnice a Langmuirova adsorpční izoterma. VTIR spektroskopie může být využita v širokém rozsahu měření absorbancí, teploty i tlaku [47, 75]. Avšak interpretace zjištěných adsorpčních entalpií v kontextu síly kyselých center také není přímočará, jelikož se na hodnotě entalpie podílí významnou měrou elektrostatické interakce a také laterální disperzní interakce, která je řízena hlavně strukturou zeolitu, tedy velikostí a tvarem stísněného prostoru pórů, ve kterých se adsorbující se molekula nachází.

Jak již bylo zmíněno dříve, síla kyselého centra pevné látky je definována energií nutnou k odštěpení protonu z daného kyselého centra kyselého materiálu a jeho převedení do plynné fáze – deprotonační energií (DPE), nebo také zápornou protonovou afinitou [76]. Deprotonace kyselého centra probíhá i při adsorpci silných bází, které s kyselým centrem tvoří konjugovaný iontový pár. Další možné interakce bazické probe molekuly s kyselým centrem zeolitu jsou často znázorňována Born – Haberovým schématem [76-78] (*Schéma 1*).

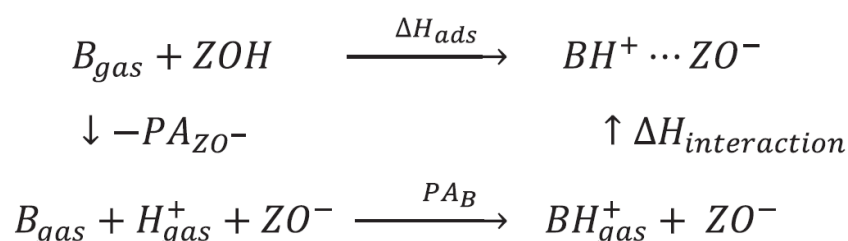


Schéma 1: Born – Haberovo schéma elementárních kroků při interakci BAS s bazickou molekulou

Z tohoto schématu je patrné, že adsorpční entalpie ΔH_{ads} bazické molekuly B_{gas} na kyselém BAS ZOH je součtem několika příspěvků – protonové afinity dané bazické molekuly PA_B , stabilizační/interakční energie $\Delta H_{interaction}$ konjugovaného iontového páru a záporně vzaté protonové afinity daného BAS PA_{ZO^-} .

Protonové afinity různých látek byly změřeny pomocí hmotnostního spektrometru za vysokého tlaku, a lze je nalézt v literatuře [79]. Zásadní veličinou, která je přímým vyjádřením kyselosti zeolitu je deprotonační energie, čili $-PA_{ZO^-}$. Tato veličina je výhradní vlastností pevné kyselé látky, je nezávislá na charakteru bazické molekuly, ale je experimentálně nedostupná. Na druhou stranu interakční/stabilizační entalpie $\Delta H_{interaction}$ je výhradní vlastností adsorbátu a popisuje míru jeho interakce s mřížkou zeolitu. Některá kalorimetrická měření aminů nebo pyridinů [80, 81] na zeolitech s vyšším Si/Al poměrem prokázala, že změřená adsorpční tepla lze lineárně korelovat s protonovými afinitami těchto bází. Experimentální určení adsorpčních entalpií silných bází v sobě vždy zahrnuje všechny tři zmíněné interakční příspěvky, a není snadné tuto veličinu vztáhnout pouze na samotnou deprotonační energii.

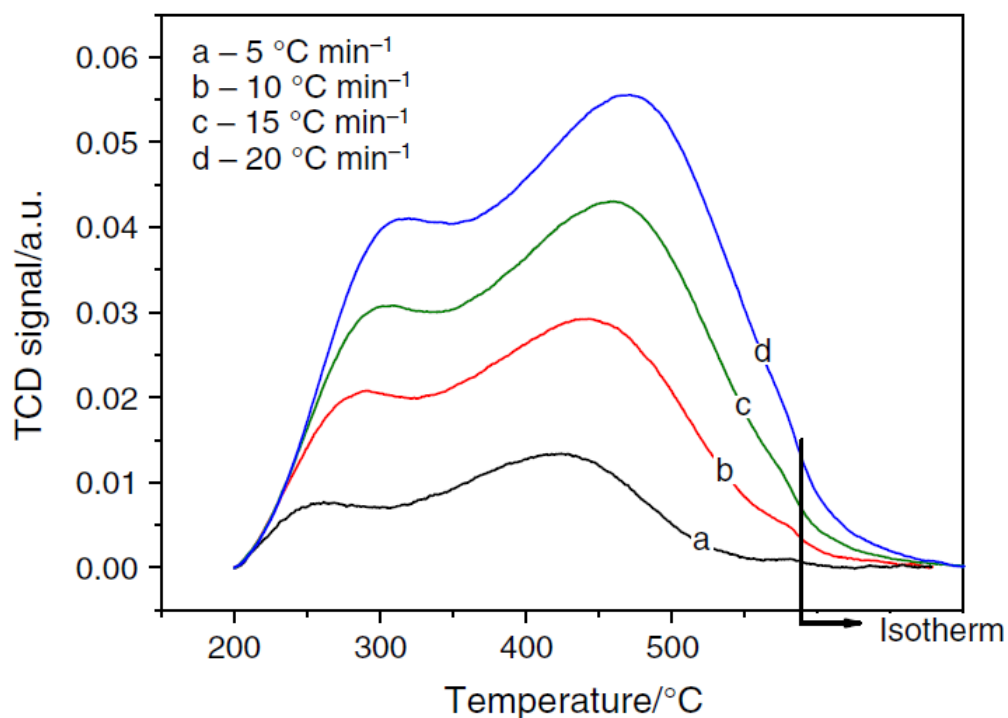
Experimentální stanovení adsorpčních entalpií silných bází je nejčastěji realizováno pomocí teplotně programované desorpce. Teplotně programovaná desorpce silných bází je jednou z nejzákladnějších a experimentálně nejsnadnějších technik k určování kyselosti pevných látek. Její základy vyvinuli R. J. Cvetanovič a Y. Amenomiya v roce 1963 [82], první matematický a teoretický popis byl proveden již na přelomu 70. a 80. let 20. století v pracích Gorteho a Demmina [83], intenzivně se jí pak ve svých publikacích věnovali Hunger [84], Herz [85], Gorte [83], Katada [58] a mnoho dalších. Princip metody spočívá v nasycení vzorku vhodnou testovací molekulou, následované odstraněním fyzisorbovaných molekul (například proplachem vzorku inertním plynem nebo evakuací), a poté desorpcí silně interagujících molekul definované vzrůstající teplotou vzorku.

Desorpce chemisorbovaných molekul je obvykle realizována ohřevem vzorku za lineárního růstu teploty v proudu inertního plynu. Rychlost desorpce je monitorována změnami složení plynu vystupujícího z reaktoru (detekované pomocí tepelně vodivostního detektoru, hmotnostního spektrometru či jiného vhodného analytického přístroje) nebo změnou hmotnosti vzorku (metoda termogravimetrické analýzy). Počet, pozice a charakter píků pak přináší informaci o heterogenitě adsorpčních center, jejich množství a síle interakce mezi pevnou látkou a bází. Hodnotu aktivační energie desorpce testovací molekuly lze experimentálně získat analýzou posunu teplotního maxima desorpčního píku při změnách rychlosti ohřevu vzorku tzv. Kissingerovou

metodou [86]. Rovnici pro určení aktivační energie (3) odvodil Homer Kissinger již v 50. letech 20. století [87]. V této rovnici stačí znát pouze velmi přesně teplotní maxima jednotlivých desorpčních píků [86] určenou nejlépe první derivací desorpčního píku položenou rovno nule, nebo fitováním nejbližšího okolí vrcholu píku parabolickou funkcí. Kissingerovu rovnici (3) lze psát ve tvaru:

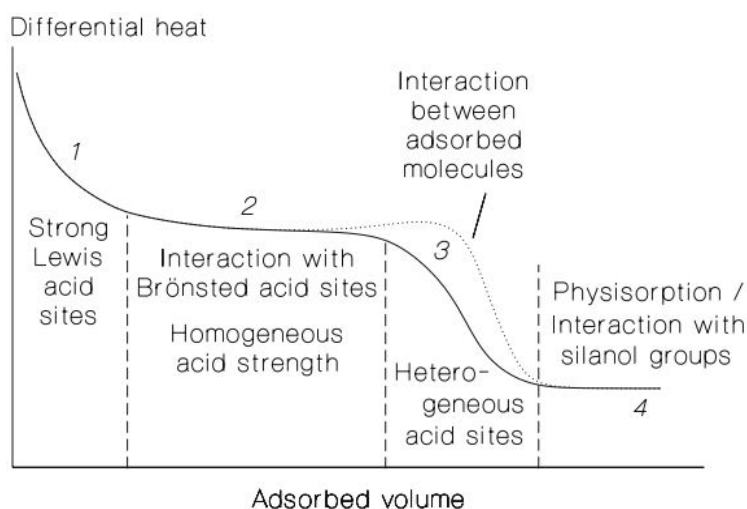
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = konst - \frac{E_A}{RT_m} \quad (3)$$

kde β je rychlost ohřevu vzorku (K/s), T_m je teplota maxima daného píku (K), R je univerzální plynová konstanta (J/Kmol) a E_A je aktivační energie desorpce báze z materiálu (J/mol). Aktivační energie je získána ze směrnice přímky, pokud je v souřadném systému vyneseno levý člen rovnice (3) proti reciproké hodnotě teploty maxima (1/K) a je tedy možné jí použít jako parametr, podle kterého může být kyselost posuzována a porovnávána. Jak již bylo zmíněno dříve, mezi nejčastěji použité bazické molekuly pro studium kyselých center na zeolitech pomocí TPD a mikrokalorimetrie patří amoniak. Tato molekula je využívána kvůli své vysoké protonové afinitě a malým rozměrům, které jí zajišťují přístupnost k centrům v zeolitických mikropórech. Nevýhodou použití amoniaku (a většiny ostatních běžných silných bází) je jeho neselektivnost, tedy schopnost se vázat na BAS i LAS. Typická TPD křivka amoniaku na materiálu MCM-22 je zobrazena na *Obr. 14* a obecná kalorimetrická křivka je zobrazena na *Obr. 15*.



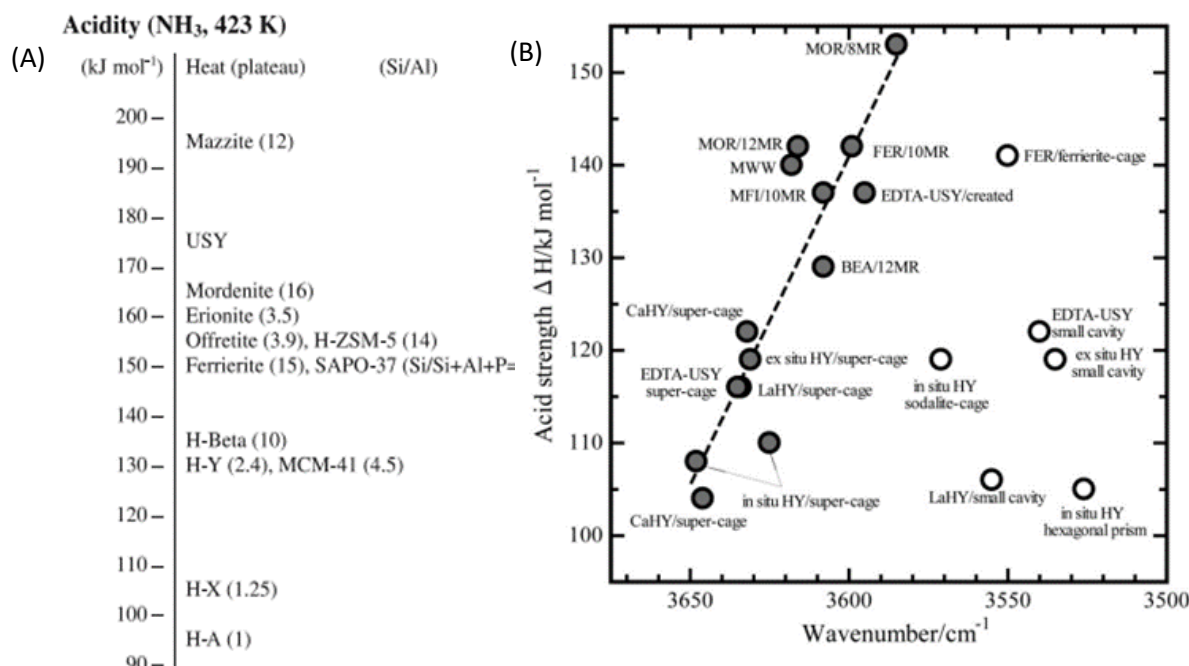
Obr. 14: Křivka TPD amoniaku pro materiál MCM-22 pro rychlosti ohřevu 5 (černá), 10 (červená), 15 (zelená) a 20 °C/min (modrá).

V křivkách získaných při TPD amoniaku lze v zásadě rozlišit tři desorpční píky a) nízkoteplotní pík s maximem mezi 150 – 200°C, který odpovídá desorpci slabě vázané fyzisorbované báze např. ze silanolových skupin, mimomřížkového hliníku, NH_4^+ iontů vzniklých adsorpcí na BAS nebo z LAS, b) vysokoteplotní pík s maximem obvykle mezi 350 – 500°C odpovídající desorpci báze z BAS a v některých případech se může objevit c) pík nad 550°C a výš, který náleží desorpci báze z nejsilnějších LAS [88].



Obr. 15: Znárodnění jednotlivých regionů diferenciálního tepla adsorpce proti adsorbovanému množství [89].

Typickou kalorimetrickou křivku adsorpce amoniaku lze rozdělit do několika oblastí. V prvním kroku (1) se obsazují nejsilnější kyselá centra, obvykle silná LAS tvořená strukturními defekty a mimomřížkovým hliníkem. V dalším kroku (2) dochází k obsazování BAS a k tvorbě „plata“ tvořeného konstantním adsorpčním teplem. Délka tohoto plata je pak úměrná adsorbovanému množství, a tedy i koncentraci BAS. Dále jsou obsazována slabě kyselá heterogenní centra (3) a rovněž dochází k interakci adsorbovaných molekul mezi sebou. Stručný výčet některých hodnot aktivačních energií pro nastínění představy toho, jak se mohou tyto hodnoty měnit a v jakém rozmezí se v případě zeolitů pohybují i v závislosti na použité technice je na *Obr. 16*.



Obr. 16: Interakční energie amoniaku určená pomocí kalorimetrie (A) [89] a závislost interakční energie amoniaku na vlnové délce OH skupiny určené pomocí FTIR (B) [90]. Plné značky na pravém obrázku značí 8/12-MR a prázdné značky 6-MR

Popsané FTIR, TPD, kalorimetrické a NMR postupy mají své významné místo v charakterizaci kyselosti pevných látek, a jsou široce využívány. Hlavním nedostatkem těchto metod je odlišnost podmínek charakterizace a samotné katalytické reakce. Pro praktické využití zeolitů jako kyselých katalyzátorů je však nezbytně nutné posoudit jejich kyselost právě za takových podmínek, za kterých jsou používány v průmyslu. Tyto podmínky zahrnují zvýšenou reakční teplotu s danými chemickými látkami (obvykle uhlovodíky). Tato potřeba vedla k ustanovení třetího typu experimentálních přístupů k charakterizaci síly kyselých center v katalyzátorech, a to k využití testovacích katalytických reakcí. V této testovací, a pak i reálné, reakci dochází ke zprůměrování všech příspěvků jednotlivých kyselých center na výslednou chemickou reakci. Rychlost reakce je obecně úměrná koncentraci kyselých center a normovaná veličina je pak vyjadřována jako TOF (turnover frequency/frekvence obrátů). V praxi však obecně není známo, která centra jsou katalyticky aktivní, a tudíž je toto normování obtížné. Možností, jak zjistit aktivitu jednotlivých center, je experimentální odstínění různých typů kyselých center a následné studium reakce. Kyselost zeolitů byla studována mnoha přístupy. Guisnet [91] použil testovací reakce k odhadu minimální síly kyselosti pro katalýzu izomeračních a krakovacích reakcí – výchozí materiál **FAU** nejprve deaktivoval pyridinem, a poté postupným tepelným desorbováním vytvořil sadu katalyzátorů s identickou strukturou, které opětovně použil v reakci. Na jeho práci navázal Lombardo [92] krakováním neopentanu na **MFI**, **MOR** a **FAU**, které byly selektivně deaktivovány amoniakem. Konverze klesla na nulu po deaktivaci 3 – 15 %

hliníkových center. Podobný přístup zvolil Yushchenko [93] pro studium izomerace o-xylenu na **MFI** rovněž deaktivovaným amoniakem. Přeměnu hexanu na zeolitech **MFI** studoval Zholobenko a zjistil, že aktivita je zvýšena v případě použití materiálu mírně upraveného vodní párou z důvodu přítomnosti LAS [94]. Dalším přístupem je použití isotopicky modifikovaných reaktantů. Příkladem takové reakce může být například isotopická výměna H/D založená na měření kinetiky isotopické výměny protonu a deuteria na **BAS** pomocí deuterované vody a molekul uhlovodíku. V roce 2017 tuto metodu použil k určení kyselosti tým Kuboty [95], který k charakterizaci použil lehké nasycené uhlovodíky jako metan, etan, případně propan. Tyto plyny vystupují přímo v reálných procesech, takže určenou kyselost pomocí daného uhlovodíku lze převést na reálný industriální proces. Na rozdíl od jiných testovacích reakcí zde není porovnávána selektivita nebo TOF, ale hodnota aktivační energie H/D isotopické výměny. Testovací reakce jsou obecně nejsložitějším přístupem jednak z hlediska experimentálního tak i z hlediska pochopení a interpretace výsledků. Na druhou stranu se jedná o procesy nejvíce podobné reálným průmyslovým procesům, a tudíž jejich výsledky lépe vypovídají o chování katalyzátoru v reálném procesu. V této práci jsme se tomuto přístupu věnovali také. Naším cílem bylo nalézt jednoduchou reakci jednoho reaktantu malých kinetických rozměrů pro snadnou difúzi, mající relativně jednoduchý mechanismus a potlačený výskyt vedlejších reakcí. Jako testovací reakce byla, na základě výše zmíněných požadavků, zvolena dehydratace etanolu a H/D izotopická výměna mezi zeolitem a etanem. Dehydratace etanolu byla prováděna v průtokovém uspořádání v reaktoru s pevným ložem a, vzhledem k níže diskutovaným problémům s difúzí a deaktivací studovaných zeolitů, v módu tzv. teplotně programované povrchové reakce (TPSR). Izotopická výměna byla prováděna vsádkově ve statickém uspořádání s detekcí pomocí FTIR. Pro ověření využitelnosti těchto testovacích reakcí byly vybrány zeolity **MFI** (s Si/Al = 30) a **CHA** (s Si/Al 7.5 a 14), mající jednak úzko-porezní (**CHA**) a středně-porezní (**MFI**) charakter a oba typy zeolitů jsou průmyslově významné.

5. Seznam publikací

Následující články jsou základem pro souhrn a diskuzi výsledků v této disertační práci a jsou řazeny postupně podle výskytu ve výsledcích a podle potřeby návaznosti.

Článek I: Bulánek, R., Kubů, M., Vaculík, J., Čejka, J., H/D reactivity and acidity of Brønsted acid sites of **MWW** zeolites: Comparison with **MFI** zeolite, *Applied catalysis A: General*, 2019, vol. 575, s. 180-186. ISSN: 0926-860X.

Článek II: Čičmanec, P., Kotera, J., Vaculík, J., Bulánek, R., Influence of Substrate Concentration on Kinetic Parameters of Etanol Dehydration in **MFI** and **CHA** Zeolites and Relation of These Kinetic Parameters to Acid-Base Properties, *Catalysis*, 2022, vol. 12, DOI: 10.3390/catal12010051

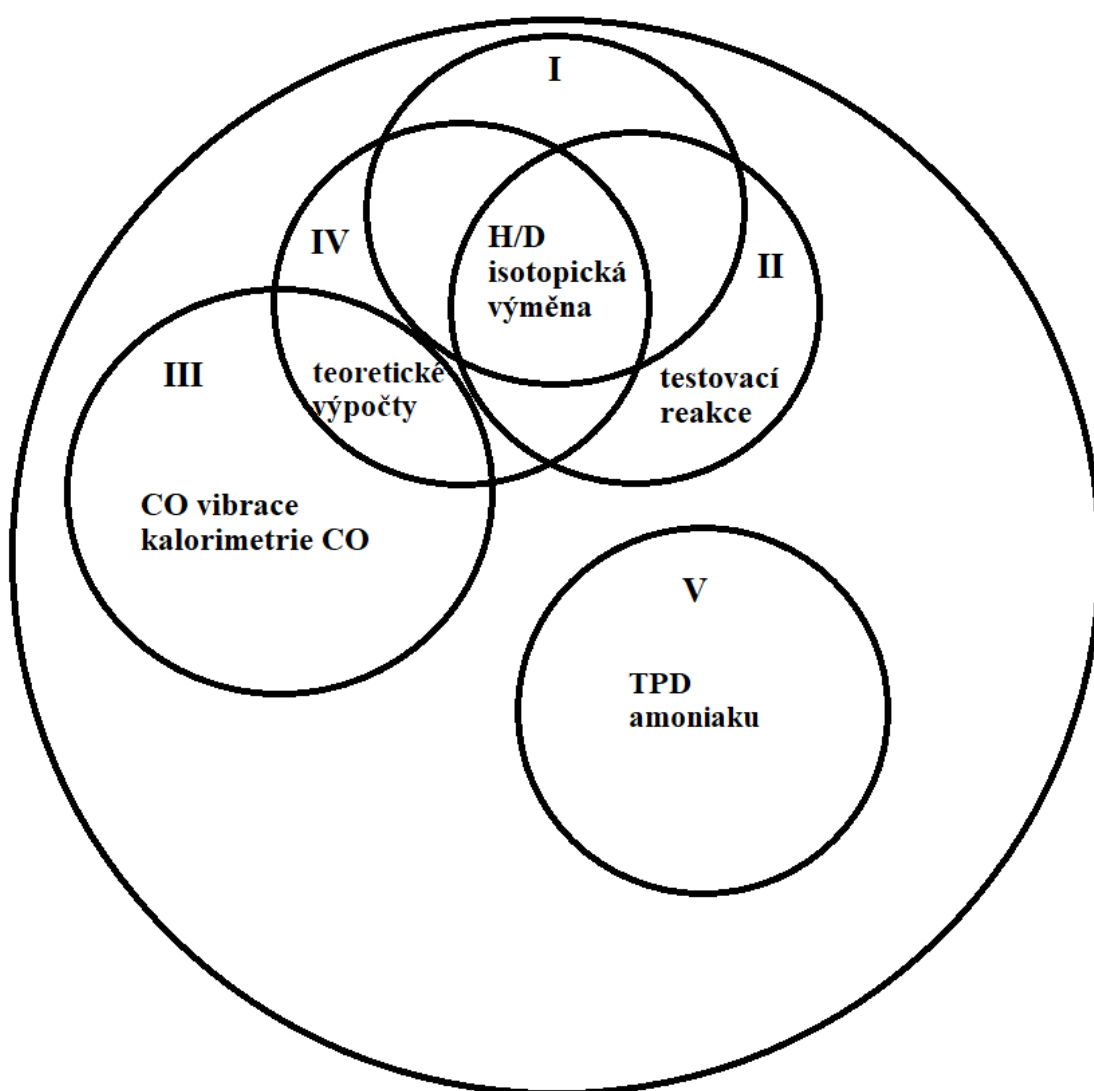
Článek III: Thang, H., Vaculík, J., Přech, J., Kubů, M., Čejka, J., Nachtigall, P., Bulánek, R., Grajciar, L., The Brønsted acidity of three- and two-dimensional zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 282, no. July, s. 121-132. ISSN: 1387-1811.

Článek IV: Bulánek, R., Vaculík, J., Veselý, O., Přech, J., Kubů, M., Rubeš, M., Bludský, O., Reactivity of internal vs. External Brønsted acid sites in nanosponge **MFI**: H/D Exchange kinetic study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, vol. 332, 111717, DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.111717

Článek V: Vaculík, J., Setnička, M., Bulánek, R., Study of Brønsted acid site in H-MCM-22 zeolite by temperature-programmed desorption of ammonia, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, vol. 125, no. 3, s. 1217-1224. ISSN: 1388-6150.

6. Výsledky a diskuze

Výsledky prezentované v této disertační práci jsou rozděleny do několika podkapitol podle cílů disertace specifikovaných v kap. 3. Každá podkapitola shrnuje výsledky a závěry podle témat/cílů spíše než podle jednotlivých publikací. Tato kapitola obsahuje nejen data z jednotlivých publikací, ale také další, zatím nepublikovaná, data, které dále podporují výsledky výzkumu vedeného v rámci této disertační práce. Vztahy a propojenost jednotlivých publikací jsou graficky znázorněny ve schématu na *Obr. 17*.



Obr. 17: Znáznornění provázání výsledků v publikacích zahrnutých v této disertační práci (články I – V)

6.1. Výběr vhodné testovací reakce

Oproti již zmíněným přístupům ke studiu kyselosti zeolitů (viz. kap. 4.2) mají testovací reakce velkou výhodu, a sice, že pracují s reálnými reaktanty za reálných katalytických podmínek. Zároveň však je tento přístup ke studiu vlastností kyselých center komplikován řadou vedlejších aspektů ztěžujících interpretaci výsledků, jako jsou vlivy vedlejších (nežádoucích) reakcí často vedoucí k deaktivaci studovaného materiálu, významnější vliv difúze apod. V literatuře byla studována řada reakcí, ale žádná zatím neposkytla výsledky, jež by byly natolik jasně interpretovatelné, aby mohla být reakce navržena za standardní a obecně přijata. Obvykle se pozornost soustředí na reakce, které mají průmyslový význam, ale zároveň jde o reakce se známým, nebo ještě lépe známým a jednoduchým reakčním mechanismem.

Často zkoumanou reakcí pro ohodnocení kyselosti katalyzátoru bývá dehydratace alkoholů. Proto jsme pro disertační práci zvolili dehydrataci etanolu, která byla prováděna v průtokovém uspořádání v reaktoru s pevným ložem (experimentální detaily viz. **článek II**), ale protože experimentální testy jasně ukázaly komplikovanost průběhu reakce a velký vliv difúze (viz. dále), v dalším výzkumu jsme zvolili izotopickou výměnu deuteria a protonu, která byla prováděna vsádkově ve statickém uspořádání s detekcí pomocí FTIR (experimentální detaily v **článku I a II**) a která přinesla výsledky, jejichž interpretace a vztah ke kyselosti se nám jevil podstatně jasnější. Pro testovací reakci byly vybrány protonové formy zeolitů **MFI** (Si/Al = 30 a 34.6), **MWW** (Si/Al = 24.5 a 29.9) a **CHA** (Si/Al = 7.5 a 14), jejichž základní charakterizace je uvedena v *Tab. 1*.

Dehydratace etanolu byla studována jak v průtokovém kontinuálním uspořádání, tak v dynamickém uspořádání za podmínek teplotně programované desorpce spojené s reakcí. Pro studium dehydratace etanolu v kontinuálním uspořádání v průtokovém U-reaktoru s pevným ložem bylo použito 10 mg vzorku, jenž byl před vlastním katalytickým testem kalcinován v kyslíku při teplotě 450 °C po dobu 16 hodin. Pro vlastní katalytické testy byla použita směs 1 a 10 mol. % etanolu v heliu. Katalytický test byl pak proveden v rozmezí teplot 120 – 200 °C. Při nestacionárním TPSR katalytickém testu v trubkovém U-reaktoru AutoChemu 2920 (Micromeritics Instrument Cor., Norcross, GA, USA), bylo použito rovněž 10 mg vzorku. Vzorek byl kalcinován v průtoku helia při 480 °C po dobu 10 minut, poté byl ochlazen na 40 °C. Dávka etanolu byla poté vpuštěna do průtoku helia pomocí smyčky, čímž etanol interagoval se vzorkem. Následně byl vzorek řízeně zahříván s definovanou rychlostí ohřevu a byl proveden vlastní TPSR experiment. V kontinuálním módu vedené katalytické testy zmíněných zeolitů v

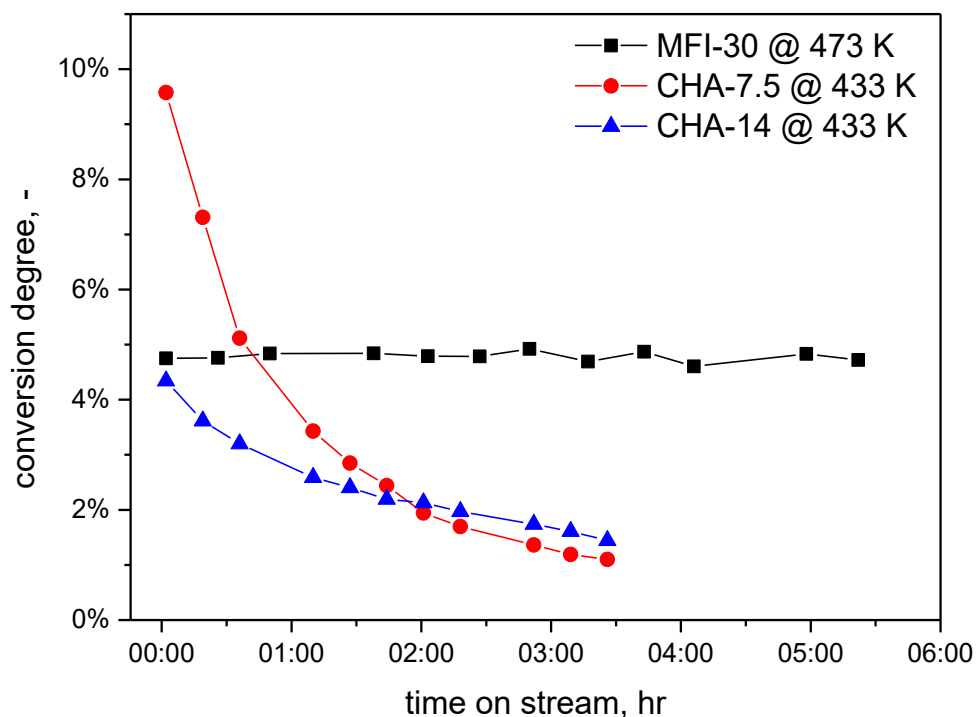
dehydrataci etanolu jasně ukázaly rozdíly v chování úzko- a středně -porézních zeolitů. Oba zeolitické typy se výrazně liší rychlostí deaktivace. Stabilita katalytické aktivity zeolitů v dehydrataci etanolu v závislosti na době strávené v reakci (TOS) je znázorněna na *Obr. 18*. Je zřejmé, že **MFI** zeolit nevykazuje žádnou deaktivaci ani po 6 hodinách v reakci, zatímco oba vzorky **CHA** zeolitu vykazují již od zahájení reakce deaktivaci poměrně rychlou a po třech hodinách v reakci je jejich aktivita na méně než 20 rel. % počáteční aktivity. Tato deaktivace probíhá kvůli usazování uhlíkatých depozitů tvořených z etanolu jeho kondenzací na delší řetězce, jak bylo prokázáno TG/DTA analýzou (viz. Supplementary informatik v **článku II**). Tato silná deaktivace je hlavní důvod, proč pro ohodnocení katalytického chování všech zeolitů byla použita data z počáteční fáze reakce, kdy nejsou katalytická data ještě tolik ovlivněna deaktivací (v TOS = 2 minuty). Získaná data jsou pak shrnuta v *Tab. 2*.

Tab. 1: Základní charakterizace studovaných materiálů (**článek I a II**), (*) BET hodnoty vypočítané pro rozsah $p/p^0 = 0,05 - 0,3$, (**) Hodnoty externího povrchu a objemu mikropórů určeny pomocí Harkins-Jura master isotermy

Sample	S_{BET}^* , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{EXT}^{**} , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{micro}^{**} , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	H^+ from NH_3 - TPD, $\mu\text{mol per 10 mg}$	E_A of H/D exchange, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
MFI-30	408	24.8	0.124	5.31	104 ± 1
CHA-7.5	478	2.9	0.244	11.97	130 ± 1
CHA-14	510	51.5	0.234	6.69	109 ± 3
MCM-22	547	158	0.178	-	-
MCM-36	637	380	0.113	-	-

Tab. 2: Katalytická data studovaných zeolitů, TOS = 2 minuty (**článek II**) (*) hodnota konverze příliš vysoká, tato hodnota nebyla zahrnuta do výpočtů v rovnicích (3) – (5) v (**článku II**)

Sample	1 % of etanol					10 % of etanol				
	T K	$S_{\text{DE},0}$ %	X_0 %	TOF_0 min^{-1}	E_A $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	T K	$S_{\text{DE},0}$ %	X_0 %	TOF_0 min^{-1}	E_A $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
MFI-30	413	99.8	1.1	0.09		413	99.8	0.1	0.08	
	433	99.8	2.9	0.24		433	99.8	0.4	0.34	
	453	99.4	6.1	0.51		453	99.7	1.4	1.18	
	473	98.0	12.8	1.08	66	473	99.3	4.7	3.95	104
CHA-7.5	393	98.5	9.3	0.35		393	98.5	1.1	0.41	
	413	94.1	26.3	0.98	70	413	93.6	3.7	1.38	
	433	91.3	44.2 ^{*)}	1.65		433	92.4	9.6	3.58	77
CHA-14	393	94.5	5.7	0.38		393	95.1	0.9	0.60	
	413	93.6	12.0	0.8		413	94.8	2.0	1.33	
	433	92.4	23.8	1.59	51	433	93.3	4.3	2.87	55



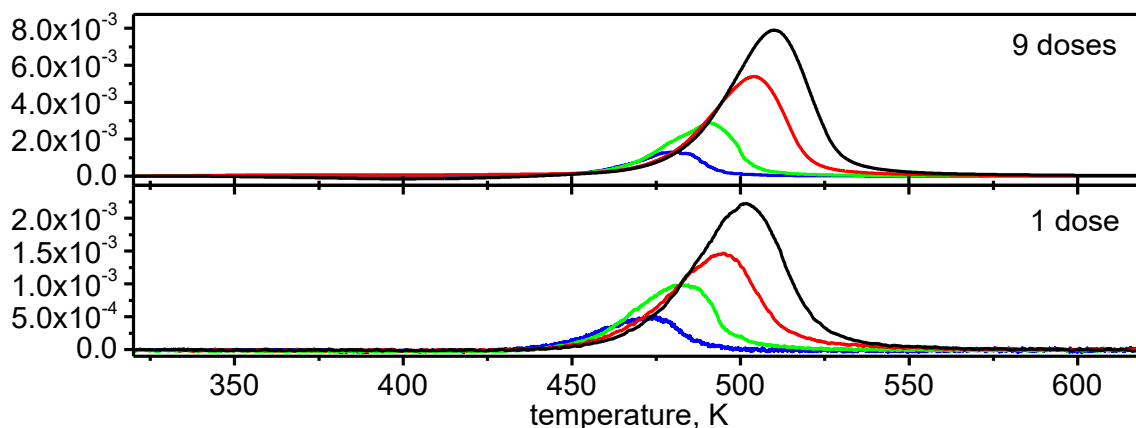
Obr. 18: Dehydratace etanolu – TOS stabilita vzorků při množství 10 % etanolu na vstupu reaktoru (článek II)

Hlavními produkty dehydratace etanolu je dietylen (DE), zatímco etylen se objevuje jen jako minoritní vedlejší produkt. Dominantní DE vykazuje selektivitu 91 – 99 % ve všech katalytických experimentech v reaktoru s pevným ložem vedených v kontinuálním módu. Výsledné hodnoty TOF (počet reakčních obrátů na jednom kyselém centru) při konstantní teplotě závisí na tlaku vstupujícího etanolu a jejich hodnoty pro **CHA** jsou asi o řád vyšší než pro **MFI**, což je v přímém rozporu s výsledky publikovanými o aktivitě **MFI** a **CHA** v MTO reakcích [96-98], kde byly udávány aktivity **MFI** vyšší než u **CHA**. Tento rozpor je zřejmě způsoben tím, že naše reakce byly prováděny při odlišných podmínkách (nízké teploty (150-200 °C) a konverze nižší než 50 %) ve srovnání s literárními daty (teplotní rozsah 300 až 400 °C, vyšší navážky katalyzátoru aby bylo dosaženo absolutní konverze (100 %)), které nejsou vhodné pro studium kinetických parametrů reakce. Zdánlivé aktivační energie, určené z teplotních závislostí konverzí etanolu, dosahují pro **MFI** zeolit hodnot 66 a 104 kJ/mol v závislosti na vstupní koncentraci etanolu v reakci (1 a 10 obj. %), což jasně ukazuje na vliv vnitřní difúze. Dle teorie může silný vliv vnitřní difúze snižovat hodnotu zdánlivé aktivační energie reakce až na polovinu skutečné aktivační energie.

Protože byly katalytické experimenty v kontinuálním provedení kvůli velkému vlivu difúze nevhodné pro ohodnocení kyselosti zeolitických materiálů, byl v dalším kroku použit odlišný přístup založený na metodě TPSR (teplotně programovaná povrchová reakce). V tomto typu experimentu byla na zeolit za nízké teploty pulzně dávkována definovaná množství etanolu, jež byl posléze ze zeolitu desorbován lineárním nárůstem teploty vzorku. Teplotně programovaná desorpce etanolu byla doprovázena vlastní povrchovou reakcí, ve které byl hlavním produktem etylen jako produkt dehydratace etanolu. Výrazný rozdíl v selektivitách dehydratační reakce vedené v kontinuálním módu a teplotně programovaném módu je způsoben značně nižší koncentrací etanolu ve strukturních pórech zeolitů v případě TPSR metody. Závislost uvolněného množství etylenu ukazuje, že po 9 dávkách etanolu odpovídá množství etylenu zhruba 97 % BAS v **MFI** zeolitu – což zároveň potvrzuje kvantitativní obsazování BAS v tomto materiálu. Oproti tomu **CHA** zeolity takto kvantitativního obsazení nedosáhly, množství uvolněného etylenu při TPSR u **CHA** zeolitů činilo zhruba 85 % počtu BAS určených pro tyto vzorky. Tento efekt může být připsán pomalejší difúzi etanolu kanály **CHA** zeolitu a tím zřejmě méně efektivní adsorpci molekul etanolu. Shrnutí výsledků TPSR experimentů a aktivačních energií je uvedeno v *Tab. 3*. Desorpce etylenu probíhala v jednom kroku charakterizovaném jednoduchým desorpčním píkem, jak je patrné na *Obr. 19*.

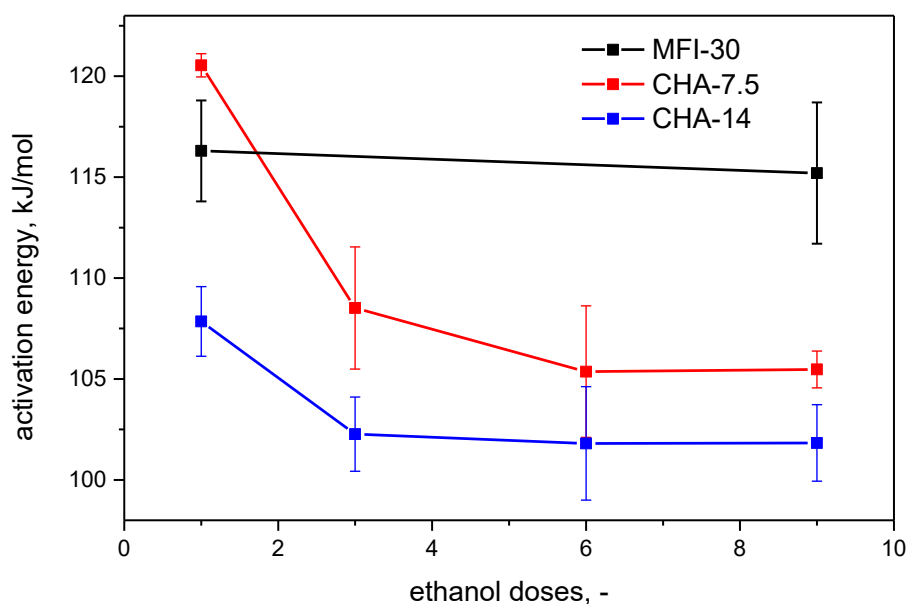
Tab. 3: Experimentální data TPSR a získané hodnoty aktivačních energií (článek II)

sample	etanol doses		compound evolved μmol per 10 mg		temperature of TPSR peak maximum - T _{max} , K β values in K.min ⁻¹				E _A kJ.mol ⁻¹
	-	μmol per 10 mg	etanol*	ethylene	β = 2.5	β = 5	β = 10	β = 15	
MFI-30	1	1.50	0.00	1.48	473.0	483.0	494.5	501.5	116±3
	9	13.47	7.67	5.13	481.0	491.0	504.0	510.0	115±4
CHA-7.5	1	1.50	0.00	1.46	443.0	452.0	461.5	467.0	121±1
	3	4.49	0.13	4.36	445.0	456.0	466.0	472.0	109±3
	6	8.98	0.61	7.59	450.0	461.0	472.5	478.0	105±3
	9	13.47	2.15	10.04	452.5	463.0	474.5	481.0	105±1
CHA-14	1	1.50	0.00	1.47	454.5	465.0	475.5	483.0	108±2
	3	4.49	0.44	3.28	457.0	468.0	479.5	487.0	102±2
	6	8.98	2.48	5.08	459.0	469.5	482.5	489.0	102±3
	9	13.47	5.03	5.84	459.5	471.5	482.5	490.5	102±2



Obr. 19: TPSR experiment po 1 a 9 dávkách etanolu měřený při různých rychlostech ohřevu – černá 15°C/min, červená 10 °C/min, zelená 5°C/min a modrá 2,5 °C/min (článek II)

Maxima píků pro **MFI** jsou obecně posunuta k vyšším teplotám v porovnání s **CHA**. Tento efekt indikuje již na první pohled vyšší aktivitu **CHA** v dehydrataci etanolu, což je v souladu s výsledky získanými z experimentů v kontinuálním módu. Z dat teplotně programovaných experimentů bylo možné určit zdánlivou aktivační energii z posunu maxim jednotlivých píků při různých rychlostech nárůstu teploty (viz. Kissingerova rovnice (3)). Určené hodnoty aktivačních energií jsou znázorněny na *Obr. 20*.

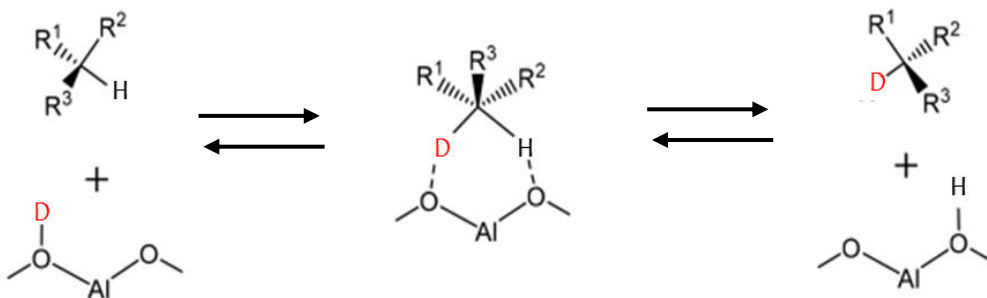


Obr. 20: Zdánlivé aktivační energie získané z TPSR v závislosti na množství etanolu vyjádřeného počtem jeho dávek (článek II)

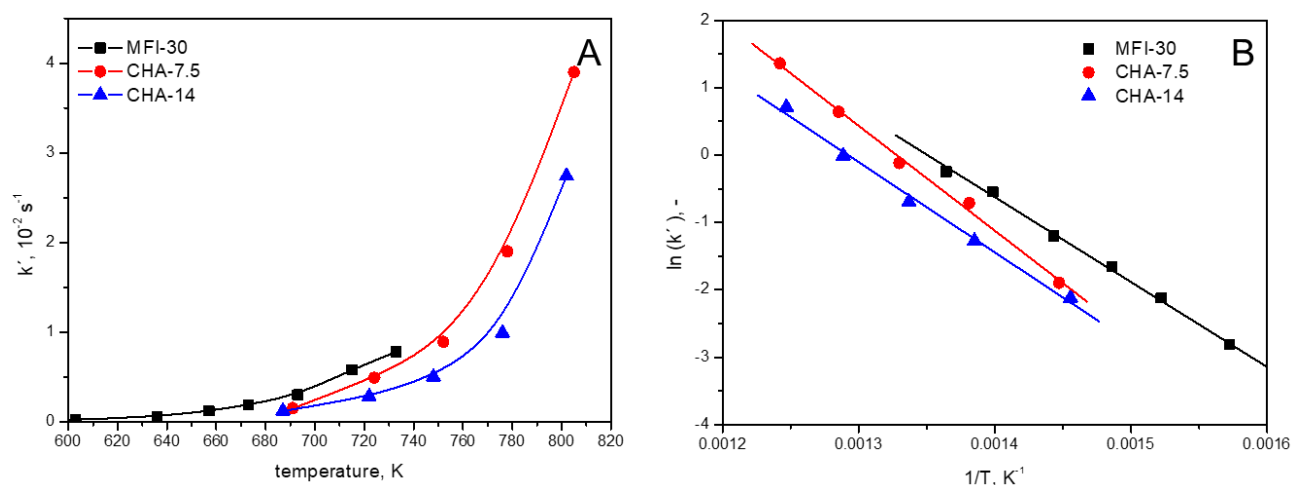
Oba vzorky **CHA** vykazují výrazný pokles v hodnotě zdánlivé aktivační energie s množstvím etanolu předadsorbovaného v zeolitech na počátku TPSR experimentu z počátečních hodnot 121 a 108 kJ/mol na výsledných 102 a 105 kJ/mol. Hodnota zdánlivé aktivační energie pro **MFI** je nezávislá na množství předadsorbovaného etanolu s hodnotou okolo 115 kJ/mol. Hodnoty aktivačních energií získané z TPSR experimentů jsou velmi odlišné od hodnot získaných v kontinuálním experimentu v reaktoru s pístovým tokem. Studie tedy prokázala, že je nemožné získat relevantní kinetická data o dehydrataci etanolu z klasických katalytických měření především pro **CHA** zeolity kvůli velkému vlivu vnitřní difúze a krakovacích procesů při katalytickém testu způsobujících rychlou deaktivaci **CHA**.

Neúspěch dehydratační reakce vedl k sérii experimentů s izotopickou výměnou H/D mezi zeolitickými kyselými centry a etanem sledovanou pomocí FTIR. Tento proces, probíhající dle mechanismu zobrazeném na *Obr. 21*, byl uvažován jako vhodná modelová reakce pro testování kyselosti v literatuře již vícekrát. Návrh experimentálního protokolu zvoleného pro tuto disertační práci vychází z nedávné studie Konda, Kuboty a kol. [95]. Jedná se o jednoduchý elementární proces, který je prvotním krokem při aktivaci uhlovodíků. Lze ho snadno sledovat pomocí FTIR nebo hmotnostní spektrometrie. V této disertační práci jsme zvolili detekci pomocí FTIR. Zeolit ve formě tenké samonosné destičky byl umístěn v AABspec #2000-A Multi-mode kyvetě, která umožňuje in-situ sledování vzorku pomocí FTIR v závislosti na teplotě. Vzorek byl nejprve 2 hodiny evakuován při 450 °C, poté ochlazen na 150 °C. Na této teplotě bylo na vzorek opakovaně vpouštěno několik pulzů D₂O, která způsobila kvantitativní deuteraci OH center na OD a částečnou deuteraci SiOH na SiOD. Nadbytečná D₂O byla následně evakuována a vzorek byl zahřát na experimentální teplotu, při které byla sledována H/D izotopická výměna (obvykle v rozmezí 330 – 475 °C). Jakmile byla teplota ustálena, bylo na vzorek vpuštěno 50 mbar etanu. IČ spektra zeolitů v deuterované formě v kontaktu s plynným etanem vykazují několik charakteristických oblastí vibrací – (i) oblast 2800 – 2600 cm⁻¹ náležící OD vibracím, (ii) CH vibrace etanu v rozmezí 3100 – 2800 cm⁻¹ a (iii) OH vibrace v rozmezí 3750 – 3550 cm⁻¹. Je velmi důležité při každém experimentu použít vždy stejný, a dostatečně vysoký parciální tlak etanu zajišťující, že je jeho přebytek dostatečně výrazný na to, aby mohla jeho koncentrace být považována za konstantní, a tím jí zahrnout do formální rychlostní konstanty kinetické rovnice pseudoprvního řádu, která je pak posuzována jako jeden z deskriptorů kyselosti. Etan se váže na povrch zeolitu a s jistou pravděpodobností dochází k výměně deuteria ze zeolitu za proton z etanu. Množství deuterovaných molekul etanu je naprosto zanedbatelné v celkovém počtu molekul etanu, tudíž zpětná deuterace etanem je silně nepravděpodobná. Pomocí FTIR lze

sledovat intenzitu OD vibrace v čase. Po linearizaci této kinetické závislosti lze určit pseudorychlostní konstantu této reakce. Z teplotní závislosti těchto konstant lze následně pomocí Arrheniovské rovnice určit hodnotu aktivační energie tohoto procesu nebo lze samotné hodnoty pseudorychlostních konstant při konkrétní teplotě použít jako deskriptor pro ohodnocení kyselosti materiálu.



Obr. 21: Mechanismus isotopické H/D výměny



Obr. 22: Rychlostní konstanty H/D isotopické výměny mezi 50 mbar etanu a deuterovaným zeolitem vyjádřené jako funkce teploty (A) a Arrheniovské závislosti získané z těchto rychlostních konstant v obrázku A (B) (článek II)

Výsledné závislosti rychlostních konstant isotopické výměny na teplotě provedené na fyzicky stejných vzorcích jako dehydratace etanolu jsou zobrazeny na Obr. 22. Hodnota aktivační energie H/D výměny pro zeolit **MFI 30** je 104 kJ/mol, zatímco pro **CHA 7.5** a **CHA 14** jsou 130 a 108 kJ/mol. Tyto hodnoty jsou velmi blízké hodnotám aktivační energie určené Kissingerovou metodou z TPSR experimentů s nejnižším množstvím předadsorbovaného etanolu (díky potlačenému vlivu vnitřní difúze) a zároveň také velmi dobře korespondují s aktivačními

bariery pro aktivaci uhlovodíků predikovanými kvantově chemickými výpočty, jež provedl Rybicki a Sauer [43].

Závěr této části disertační práce lze shrnout do tvrzení, že H/D izotopická výměna probíhající ve statickém uspořádání a monitorovaná pomocí FTIR sledováním změny koncentrace deuteroylů v čase je robustnější a přímočařejší nástroj pro studium kyselosti BAS v zeolitech ve srovnání s dehydratací etanolu. Proto byla H/D izotopická výměna zvolena v dalším výzkumu za vhodnou testovací reakci pro škálování kyselosti zeolitických BAS. Výsledky získané tímto experimentálním přístupem byly srovnávány a diskutovány s dalšími, často užívanými, deskriptory kyselosti, jako jsou adsorpční tepla slabých a silných bází, frekvenční posuny vibrační OH vazeb apod., které jsou shrnuty v následujících kapitolách.

6.2. Porovnání kyselosti zeolitů MWW topologie s dalšími zeolitovými materiály

Na konci předchozí kapitoly byly zmíněny důvody, proč byla zvolena H/D izotopická výměna pro charakterizaci kyselosti jednotlivých center v zeolitech. V této kapitole jsou shrnuty výsledky charakterizace a ohodnocení kyselosti zeolitů typu **MWW** pomocí NH_3 -TPD, FTIR karbonylů a H/D izotopické výměny a jejich srovnání s charakteristikami dalších zeolitických struktur (**MFI**, **FER**, **FAU**). Zeolity **MWW** topologie byly k dispozici ve dvou uspořádáních a) jako 3D materiál MCM-22 a b) vrstevnatý pilířovaný 2D analog MCM-36.

Struktura **MWW** byla vybrána, protože je to další velmi často používaný materiál v kyselé heterogenní katalýze, a v době započetí prací na disertační práci byl publikován anomální poměr mezi adsorpční entalpií oxidu uhelnatého a indukovaným posunem OH vibrací v tomto adsorpčním komplexu [46, 47], jenž částečně inicioval tuto disertační práci, a také proto, že **MWW** topologie je jedním z nejdéle známých a nejvíce studovaných zeolitických materiálů připravitelných ve 2D formě. Materiál **MWW** je v dalších experimentech porovnáván především se zeolitem typu **MFI**. Rozdíl mezi **MWW** a **MFI** strukturou je v první řadě ve frekvenci vibrace Si(OH)Al skupiny (3610 cm^{-1} pro **MFI** a 3620 cm^{-1} pro **MWW** [99]), jenž naznačuje odlišnosti v kyselých centrech a ve struktuře. Struktura **MFI** je kombinací dvou propojených kanálových systémů, kde silikátová mřížka tvoří sinusoidové 10 členné kanály, které jsou propojené s přímými 10 člennými kanály [100]. Struktura MCM-22 je tvořena dvěma nezávislými kanálovými systémy, jeden tvořený 2D sinusoidními 10 člennými kanály, druhý je tvořený cylindrickými 12 člennými kanály [101].

Tab. 4: Charakterizace měřených materiálů – (a) specifický povrch určený BET teorií, (b) specifický povrch určený pomocí t-plotu metodou Harkinse a Jury, (c) objem mikropórů určených z t-plotu, (d) celkový objem pórů určený z adsorbovaného množství při $p/p^0 = 0.98$, (e) Množství BAS a LAS určených pomocí adsorpce pyridinu a (f) rychlostní konstanty H/D isotopické výměny při 425 °C (článek I)

Material	S_{BET}^a (m ² /g)	S_{EXT}^b (m ² /g)	V_{micro}^c (cm ³ /g)	V_{tot}^d (cm ³ /g)	$c_L(\text{Py})^e$ (mmol/g)	$C_B(\text{Py})^e$ (mmol/g)	Si/Al ^e	k'^T (10 ⁻³ s ⁻¹)
MFI	387	39	0.151	0.269	0.096	0.265	34.6	3.20
MCM-22	547	158	0.178	0.432	0.161	0.331	24.5	0.47
MCM-36	637	380	0.113	0.425	0.169	0.202	29.9	0.36

Síla kyselých center **MWW** zeolitu byla experimentálně ohodnocena pomocí (i) H/D isotopické výměny (článek I), jejíž základní principy byly popsány v kap. 6.1, (ii) adsorpce oxidu uhelnatého (článek III) a (iii) teplotně programované desorpce amoniaku (článek V). Tyto charakteristiky síly kyselých center **MWW** zeolitu byly porovnány a diskutovány s hodnotami stejných deskriptorů charakterizujících BAS centra zeolitů **MFI**, **FER** a **FAU**.

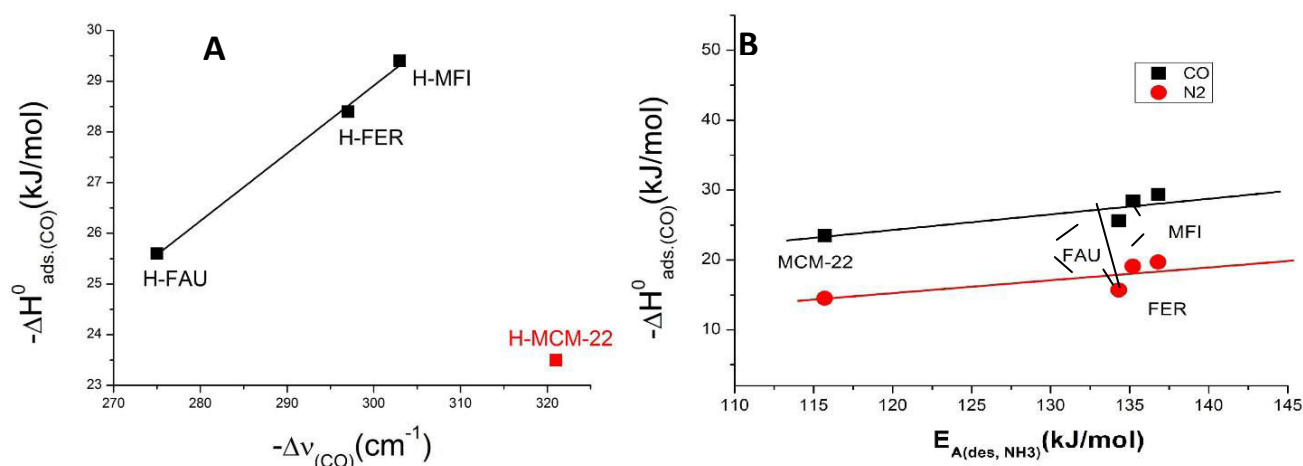
Kinetika H/D isotopické výměny byla měřena v rozmezí teplot od 325 do 475 °C. Kubota [95] pro ohodnocení síly kyselosti používal hodnotu aktivační energie určených z teplotních závislostí rychlostních konstant pomocí Arrheniovy teorie. Interpretace aktivačních energií však není, dle našeho názoru, jednoduchá, protože nelze považovat adsorpční entalpii uhlovodíku za nezávislou na teplotě a její hodnoty při teplotách isotopického experimentu nejsou známy, a rovněž je nutno vzít v potaz stav adsorbovaného uhlovodíku v různých zeolitech poskytujících různě stísněný prostor. Z těchto důvodů je porovnání různých zeolitů komplikovanější a dle našeho názoru je spolehlivější porovnávat přímo rychlostní konstanty pro dané materiály při jedné konkrétní teplotě než nekorigované, nebo nejasně korigované aktivační energie. Isotopické experimenty za zcela totožných podmínek byly provedeny pro zeolity **MWW**, **MFI**, **FER**, **FAU**. Rychlost H/D isotopické výměny při 425 °C je nejvyšší pro materiál **MFI** s hodnotou rychlostní konstanty $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, následovaný zeolitem typu **FER** ($1.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), **MWW** ($4.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) a nakonec **FAU** ($2.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Vzhledem k tomu, že zeolit typu **FAU** má největší vstupní okna, zatímco **FER** nejmenší, nezdá se být velikost rychlostní konstanty řízena či ovlivněna difúzí etanu kanálovým systémem ale reaktivitou kyselých center. Z toho plyne, že kyselost materiálu **MFI** je značně vyšší než kyselost **MWW** topologie, mezi nimiž se ještě nachází **FER**, zatímco **FAU** vykazuje

nejnižší rychlosti výměny a tudíž i nejnižší sílu kyselých center. Tyto výsledky jsou rovněž v souladu s hodnotami adsorpční entalpie oxidu uhelnatého měřenou pomocí VTIR (variable temperature infrared) spektroskopie pro materiály **MWW**, **MFI** a **FER** [47], kde byla hodnota adsorpční entalpie oxidu uhelnatého daleko vyšší pro standardní zeolity **MFI** a **FER** v porovnání s **MWW** (viz. Obr. 23). Z těchto výsledků rovněž plyne, že korelace vibračního posun OH vibrace při adsorpci molekuly oxidu uhelnatého a protonových afinit uvedená Paukshtisem a Yurchenkem [71] zmíněná v kap. 4 není spolehlivým ukazatelem kyselosti a může vést k matoucím výsledkům pro ohodnocování kyselosti tak, jak se to stalo i v případě zeolitu **MWW** topologie (viz. Obr. 23A).

Pro nezávislé porovnání kyselostí zeolitů byla kromě isotopické výměny použita také technika TPD amoniaku popsaná v kapitole 4. Porovnáván byl zeolit MCM-22 jako zástupce **MWW** topologie a standardní materiál **MFI** (článek V). Byly zvoleny dva experimentální způsoby teplotně programovaného experimentu – (a) za konstantního průtoku inertního plynu a proměnné rychlosti ohřevu vzorku a (b) za konstantní rychlosti ohřevu vzorku a proměnlivém průtoku inertu [90], jehož matematický model zahrnuje i vliv readsorpce. Hodnoty aktivačních energií byly určeny oběma způsoby. Při experimentech s konstantním průtokem plynu byla aktivační energie vypočítána při znalosti teplotního maxima desorpčního píku a rychlost ohřevu vzorku z Kissingerovy rovnice (3). Pro experimenty za konstantní rychlosti ohřevu vzorku byla použita Katadova rovnice [90]. V tomto případě je třeba znát hmotnost vzorku, průtok inertu a hodnotu maxima desorpčního píku. Výsledné závislosti TPDA vykazovaly přímkovou závislost s korelačním koeficientem vyšším než 0.99 pro všechny případy. Průměrná hodnota aktivační energie desorpce amoniaku určené pomocí sady různých rychlostí ohřevu (způsob (a)) byla pro materiál MCM-22 127 kJ/mol, zatímco z techniky proměnlivého toku inertu (způsob (b)) 111 kJ/mol (článek V). Přesnost určení hodnot aktivačních energií leží obvykle v intervalu 10 – 20 kJ/mol. Z námi získaného rozdílu 16 kJ/mol vyplývá, že oba způsoby jsou víceméně srovnatelné. V literatuře je hodnota aktivační energie desorpce amoniaku z materiálu MCM-22 uváděna velmi zřídka v porovnání s ostatními standardními zeolity, jako je **MFI**. Katada [102, 103] určil hodnotu 137 – 140 kJ/mol pomocí TPD monitorované FTIR a hmotnostní spektrometrií. Tato hodnota je vyšší, než naše určená, což může být dáno rozdílným určování hodnoty aktivační energie nebo jiným typem materiálu MCM-22, například s vyšším obsahem mimomřížkového hliníku, jež může vystupovat jako silné LAS. Daleko častěji lze v literatuře nalézt hodnoty okolo 115 kJ/mol určených pomocí kalorimetrických studií [104, 105] interakce amoniaku s materiálem MCM-22 studovaných skupinou prof. Auroux. Jeden

z nejvýznamnějších průmyslových katalyzátorů, **MFI**, vykazuje hodnotu aktivační energie amoniaku okolo 137 – 160 kJ/mol, na spodní hranici tohoto rozmezí leží i námi určená hodnota 137 kJ/mol. Pro další námi měřené materiály jsme získali hodnoty 135 kJ/mol pro **FER** a 134 kJ/mol pro **FAU** (nepublikovaná data vzniklá v průběhu řešení disertační práce). *Tab. 2* v (článku V) přehledně shrnuje hodnoty interakčních energií amoniaku s různými zeolity určené různými experimentálními technikami.

Z uvedených výsledků plyne, že technika s proměnlivým průtokem inertu a konstantní rychlostí ohřevu může být přesnější, protože počítá i s readsorpcí. Kyselost MCM-22 materiálu, jakožto zástupce **MWW** topologie, je zřetelně nižší než kyselost standardních materiálů **MFI**, **FER** a **FAU**. Rozdíl v hodnotách aktivačních energií mezi topologiemi **MWW** a zeolity **MFI** a **FER** je větší než horní hranice experimentální chyby. Lze tedy říci, že síla kyselých center v MCM-22 zeolitu je nižší než síla center v **MFI** a **FER**.



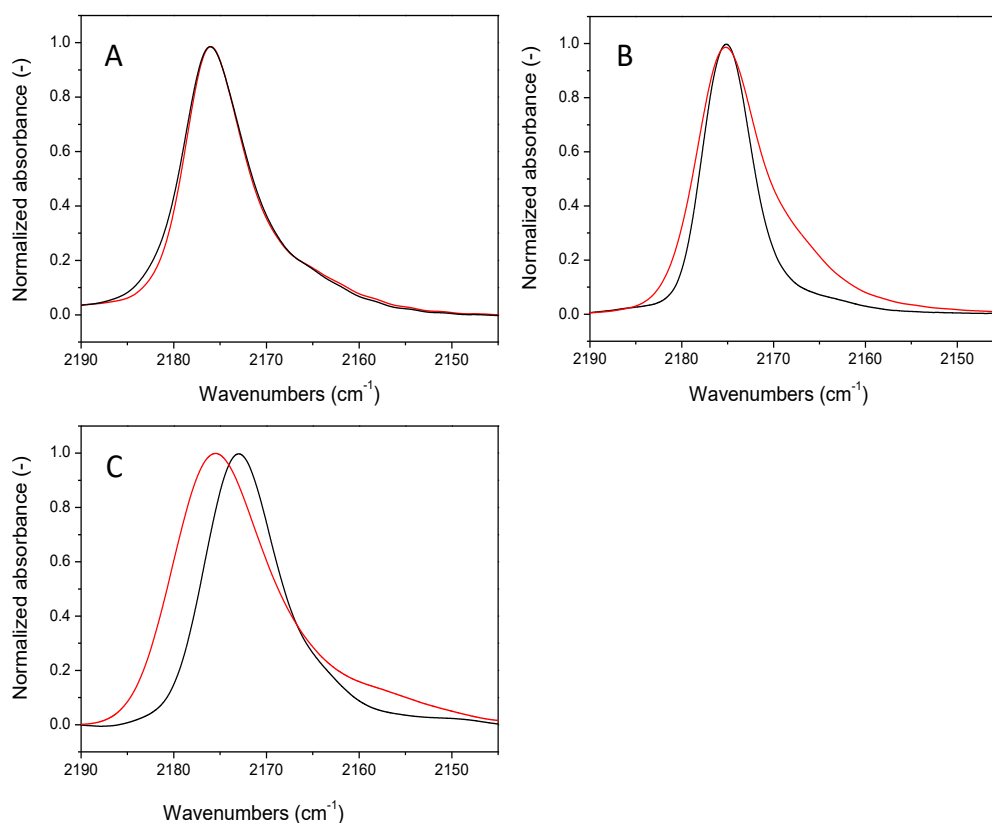
Obr. 23: A) diskrepance pro MCM-22 mezi adsorpční entalpií oxidu uhelnatého a frekvenčním posunem OH vibrace při adsorpci oxidu uhelnatého [47] a (B) korelace mezi výsledky adsorpční entalpie oxidu uhelnatého a dusíku [47] a hodnotami aktivační energie desorpce amoniaku určenou pomocí TPD (článek V).

6.3. Vliv strukturální transformace 3D/2D na kyselost zeolitů

Jak již bylo zmíněno výše, zeolity mají nepřehledné množství struktur a vlastností. V kap. 2.2 byly diskutovány výhody existence duální porozity ve struktuře zeolitů. Často je přítomnost vysokého vnějšího povrchu či existence hierarchické porozity dávána do vztahu s vyšší katalytickou aktivitou takovýchto katalyzátorů, nicméně otázka toho, zda je to způsobeno jen zlepšením transportních vlastností materiálu nebo i změnou v aktivitě center exponovaných do prostoru mesopórů a nebo lokalizovaných na vnějším povrchu, zatím nebyla jednoznačně rozřešena. Z toho důvodu jsme se pokusili v této disertační práci námi používanými postupy

ohodnocení kyselých center prozkoumat změny v charakteru kyselých center hierarchických zeolitů ve srovnání s čistě mikroporézními zeolity. Rozhodli jsme se soustředit na 2D formy zeolitů, jelikož jejich řízená syntéza vede k materiálům vykazujícím menší množství defektů v porovnání s desilikovanými nebo dealuminovanými hierarchickými zeolity. Lze očekávat, že ač má v konkrétní topologii 2D analog stejnou základní stavební jednotku, jako původní 3D materiál, jejich kyselost a tím i katalytická aktivita se mohou lišit např. díky změnám v úhlech mezi Si-O-Al indukovanými větší flexibilitou mřížky 2D materiálu. Pro toto studium byly vybrány 3D i 2D formy zeolitů **MFI**, jako jednoho z nejvýznamnějších průmyslových katalyzátorů, **MWW**, který je v této práci hojně studován a **PCR** jakožto nový zeolitický materiál získaný modifikací původního germanokřemičitanu **UTL** technikou ADOR [34]. Pro všechny tři materiály byla detailně prošetřena IČ spektra adsorbovaného oxidu uhelnatého a jeho interačních energií (**článek III**) a kinetiky H/D výměny (pro **MWW** a **MFI** zeolity, **článek I**)

Nástrojem pro určení kyselosti na zeolitech **PCR**, **MFI** a **MWW** v 3D a 2D uspořádání byla FTIR molekuly oxidu uhelnatého adsorbovaného za nízké teploty na BAS. Charakteristika kyselých center v obou formách zkoumaných zeolitů byla porovnávána pomocí adsorpčních entalpií molekuly oxidu uhelnatého při interakci s BAS, vlnočtu vibračních pásů BAS, jejich posunů indukovaných rušením adsorbovanou molekulou a vlnočtu vibračních pásů CO vazby v adsorbovaných molekulách oxidu uhelnatého (**článek III**). Při srovnání frekvencí CO vazby v OH...CO karbonylech (viz. *Obr. 24*). Jak je patrné, pro obě formy **MWW** zeolitu jsou karbonyly frekvenčně naprosto stejné, zatímco v případě **MFI** lze pozorovat nízkofrekvenční rameno, pro karbonyly na 2D formě zeolitu. V případě **PCR** zeolitu vykazuje vibrační pás karbonylů ve 2D formě (IPC-1P) zcela posunutá maxima vibračních pásů. Obdobně teoretická studie provedená kolegy z Univerzity Karlovy ukázala, že průměrná hodnota vibrace adsorbované molekuly oxidu uhelnatého má pro 3D/2D materiál **PCR**, **MFI** a **MWW** hodnotu 2178/2173, 2179/2176 a 2181/2179 cm^{-1} . Transformací na 2D strukturu došlo ke snížení vlnočtu vibrace adsorbovaného oxidu uhelnatého. V souladu s experimentem je toto snížení frekvence CO nejpatrnější u **PCR** zeolitu, zatímco v případě **MWW** je zcela zanedbatelné.



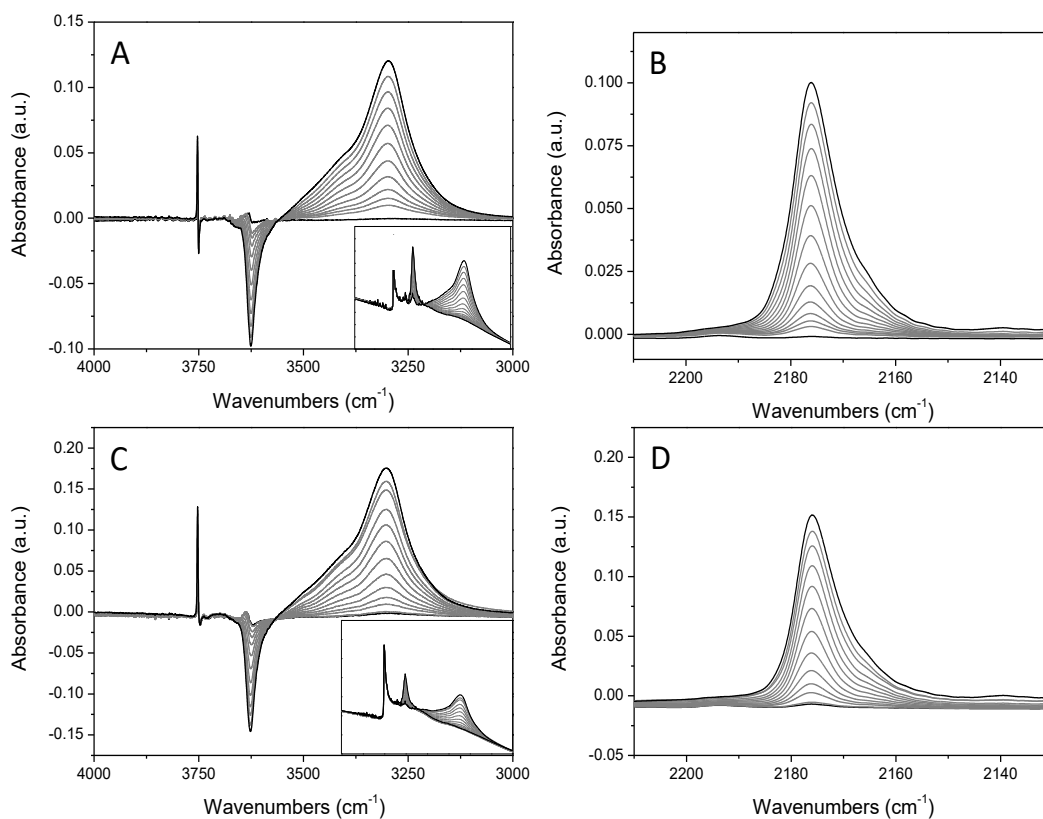
Obr. 24: Normalizovaná IČ spektra vibrace karbonylů pro (A) *MWW*, (B) *MFI* a (C) *PCR* zeolity. 2D forma je červeně a 3D forma černě.

Posuny vibrace oxidu uhelnatého jsou často interpretovány na základě modelu elektrostatické interakce, ze kterého by plynulo, že menší posun frekvence vibrace oxidu uhelnatého oproti vibraci volné molekuly (2143 cm^{-1}) je výsledkem menší polarizace molekuly oxidu uhelnatého, a tudíž méně intenzivní elektrostatické interakce. Ve stísněných prostorech zeolitických mikropórů je však třeba brát v potaz tzv. efekty z vrchu [106], kdy vibrace do repulze proti protější stěně kanálu má vliv na frekvenci vibrace oxidu uhelnatého (větší repulze = posun k vyšším vlnočtům), takže nižší frekvence karbonylů ve 2D formách může být způsobena existencí center, ve kterých karbonyl směřuje do výrazně volnějšího prostoru mesopóru nebo volného prostoru nad vnějším povrchem krystalu.

Z porovnání OH...CO adsorpčních komplexů vznikajících v 3D a 2D formách zeolitů vyplývá, že komplexy oxidu uhelnatého mohou být rozděleny do dvou kategorií, (a) molekula oxidu uhelnatého vázaná na BAS uvnitř vrstvy, a (b) molekula oxidu uhelnatého vázaná na externí

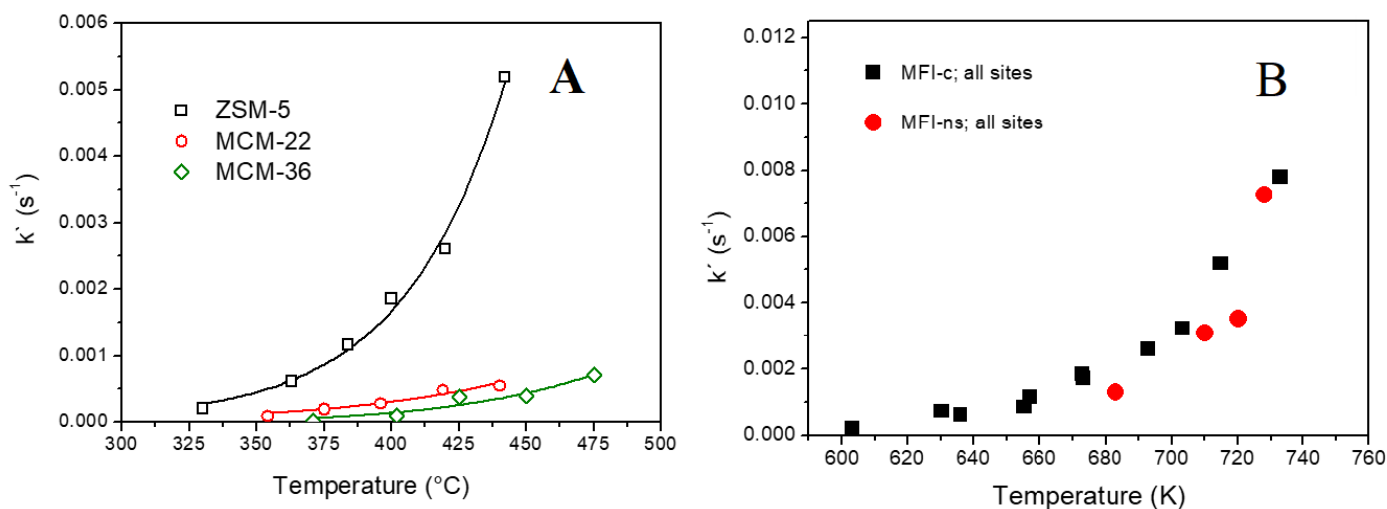
BAS. Pokud je molekula oxidu uhelnatého vázaná uvnitř vrstvy, je charakterizována frekvencí vibrace shodnou s frekvencí v 3D objemovém materiálu – pro **PCR** a **MFI** jsou tyto hodnoty 2176 a 2178 cm^{-1} , zatímco pro komplexy na povrchu jednotlivých vrstev (tedy druhá kategorie komplexů) je vibrace o něco nižší, pro **PCR** a **MFI** 2172 a 2171 cm^{-1} . Dále pak mimo tyto dva uvedené typy může být identifikován ještě třetí typ vibrace a vlnočtem pod 2170 cm^{-1} . V tomto typu adsorpčních komplexů oxid uhelnatý interaguje s BAS pomocí uhlíkového atomu a s protonem terminálních silanolů pomocí kyslíku a tím vytváří tzv. „můstek“. Tento „můstkový“ komplex je charakterizován slabší interakcí oxidu uhelnatého a nižším vlnočtem jeho vibrace.

Stejný charakter posloupnosti mají tyto materiály pro frekvenční posuny rušené vibrace OH skupiny při adsorpci molekuly oxidu uhelnatého. Hodnoty posunů jsou pro 3D/2D materiál **PCR**, **MFI** a **MWW** 296/298, 304/303 a 323/321 cm^{-1} . Je zde jasně patrné, že nejvyšší posun rušené vibrace OH je zaznamenán pro **MWW** zeolit (a to v rozporu s adsorpční entalpií CO), nicméně rozdíl mezi 2D a 3D formou je zanedbatelný. Pro ilustraci změn ve spektrech po adsorpci oxidu uhelnatého jsou na *Obr. 25* uvedeny diferenční spektra 3D a 2D formy **MWW** materiálu s proměnlivým pokrytím oxidem uhelnatým.



Obr. 25: Diferenční spektra 3D-MWW (A, B) a 2D-MWW (C, D) s různým pokrytím oxidem uhelnatým v oblasti OH vibrací (levá část) a vibrací oxidu uhelnatého (pravá část). Vložený graf zobrazuje originální spektra OH vibrací (článek III)

Průměrná hodnota adsorpční entalpie molekuly oxidu uhelnatého mírně klesá při převodu 3D na 2D materiál, podobně jako vibrační frekvence molekul oxidu uhelnatého. Nejvyšší pokles adsorpční entalpie byl zaznamenán pro 3D/2D materiál **PCR** (-33/-29 kJ/mol), následovalo **MFI** (-31/-28 kJ/mol) a jen velmi nepatrná změna byla pozorována u materiálu **MWW** (-30.5/-30 kJ/mol) (**článek III**). Jak vibrační frekvence adsorbovaného oxidu uhelnatého na BAS, frekvenční posun OH vibrace při adsorpci molekuly oxidu uhelnatého tak i adsorpční entalpie oxidu uhelnatého vykazují jen malé rozdíly, takže lze říci, že efekt strukturní transformace 3D na 2D materiál má jen velmi malý vliv na výslednou kyselost materiálu. Maxima spektrálních pásů vibrace oxidu uhelnatého se pro 3D a 2D formu dané topologie lišila o méně než 5 cm^{-1} . Vibrační pás oxidu uhelnatého na 2D materiálech se více rozšiřuje směrem k nižším vlnovým délkám, viz *Obr. 25* což je přisouzeno právě oxidu uhelnatému vázanému na BAS na vnějším povrchu, jehož vibrace není ovlivněna repulzí s protější stěnou kanálu. Ze studie je zřejmé, že největší rozdíly mezi 2D a 3D formou byly zaznamenány v případě **PCR** zeolitu a nejmenší naopak zeolitu **MWW**. Na základě teoretických výpočtů provedených prof. Nachtigallem lze tato pozorování vysvětlit extrémně tenkou strukturní vrstvou **PCR** zeolitu (pouze jedna vrstva tetraedrálních TO_4 jednotek) vedoucí k výrazně vyšší flexibilitě a deformaci mřížky v 2D formě v porovnání s **MWW**, kde strukturní vrstva obsahuje neporušený 10četný kanál a je extrémně silná s tloušťkou 2.5 nm. Z hlediska kyselosti je tedy zeolit **MWW** nejméně citlivý ze všech studovaných zeolitů na strukturní transformaci z 3D na 2D. Tyto výsledky jsou rovněž v souladu se závěry získanými pomocí H/D isotopické výměny (**článek I**), kde kyselost MCM-22 a MCM-36 jakožto 3D a 2D zástupců **MWW** topologie byla velmi srovnatelná (viz *Obr. 26*). Stejný závěr rovněž plyne i z TPD experimentů, kde byla kromě materiálu MCM-22 (**článek V**) měřena i aktivační energie desorpce amoniaku pro materiál MCM-36 s hodnotou 118 kJ/mol (nepublikované výsledky). Všemi použitými technikami bylo tedy prokázáno, že kyselost 3D a 2D forem dané zeolitové topologie závisí na flexibilitě mřížky a tloušťce vrstvy. Teoretické výpočty naznačují, že se může měnit kyselost konkrétního individuálního BAS umístěného v 3D a 2D formě, avšak většina experimentálních přístupů hodnotí materiál jako celek a v takovém případě zprůměrováním změn BAS v jednotlivých krystalografických pozicích jsou změny téměř kompenzovány a kyselost 3D a 2D forem se jeví srovnatelná. To nás vedlo dále ke snaze najít způsob jak rozlišit vnitřní a povrchová kyselá centra a prozkoumat jejich kyselost odděleně.

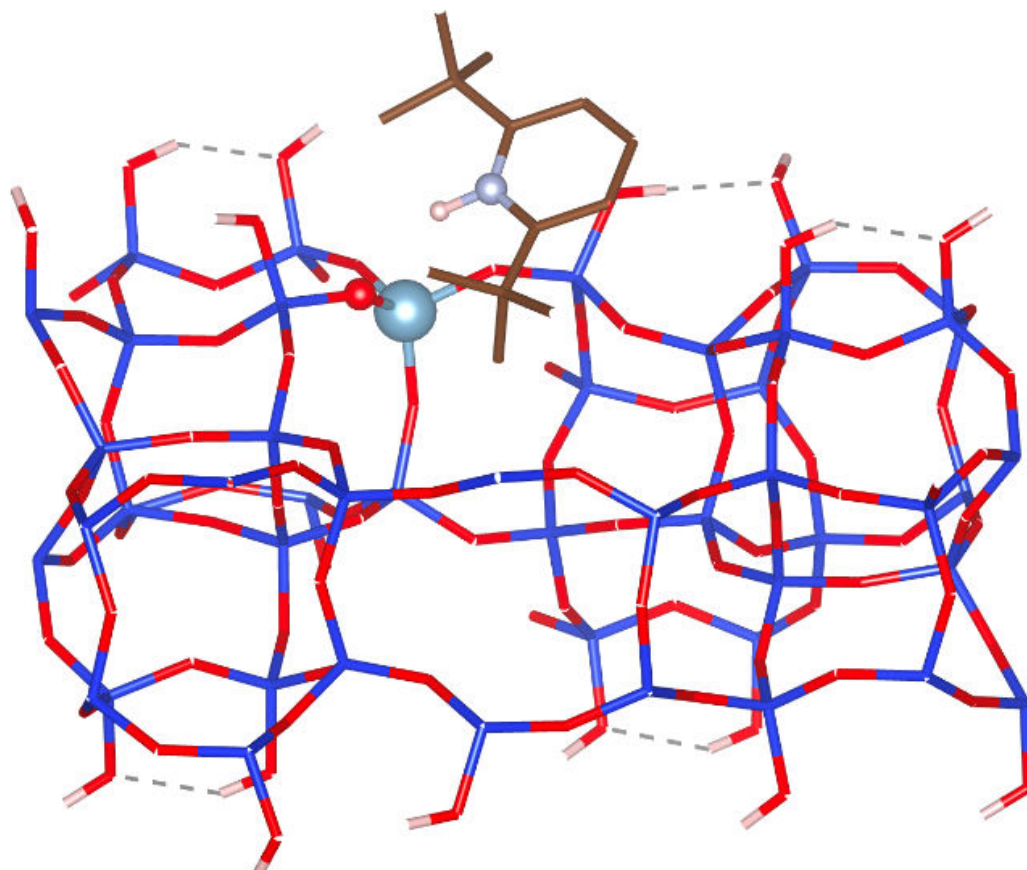


Obr. 26: (A) porovnání teplotní závislosti rychlostní konstanty H/D izotopické výměny pro materiály MFI (černá), MCM-22 (červená) a MCM-36 (zelená) a (B) porovnání teplotní závislosti rychlostní konstanty pro materiál MFI pro čistě mikroporézní formu (černě) a hierarchickou formu (červeně)

6.4. Určení kyselosti externích a intrazeolitických BAS odděleně

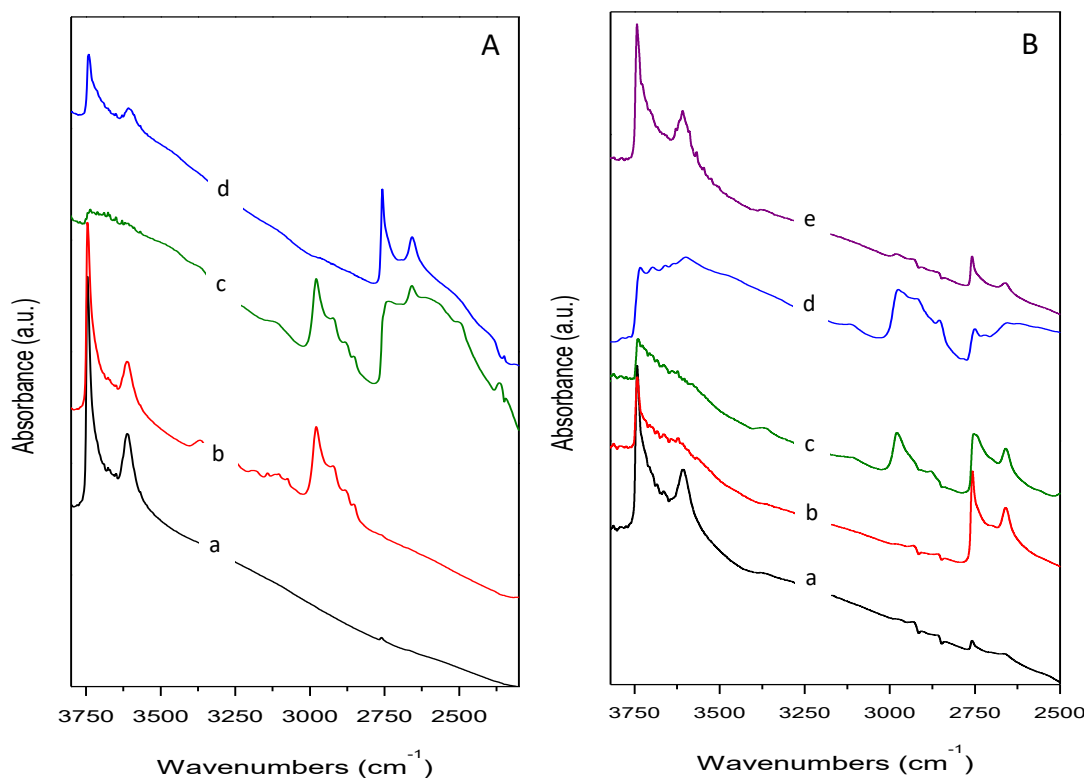
Jak již bylo zmíněno v kapitole 4.2, jedním z možných přístupů k určení kyselosti je odstínění jednotlivých kyselých center a následně jejich dílčí charakterizace. Metoda H/D izotopické výměny ve statickém uspořádání v cele pro FTIR se nabízí, protože umožňuje upravovat vzorek in-situ po jednotlivých krocích. V rámci disertační práce se podařilo navrhnout experimentální protokol úpravy studovaného materiálu tak, aby byla v zeolitu deuterována pouze vnější nebo pouze vnitřní kyselá centra. Pak je možné studovat H/D výměnu jen na vnějších nebo jen na vnitřních centrech. Princip našeho vyvinutého postupu spočívá v odstínění externích BAS specifickou objemovou molekulou, která kvůli sterickým bráněním nemůže difundovat do zeolitického kanálu a tudíž interaguje pouze s vnějšími centry (v tomto případě 2,6-di-tert-butylpyridin), a zároveň interaguje s BAS silněji než molekula vody, takže obsazená centra chrání před adsorpcí vody a tím brání výměně H za D na těchto centrech. To nám umožnilo úpravou pořadí jednotlivých kroků při předúpravě vzorku (viz. dále) dosáhnout selektivně pouze deuterace vnitřních nebo vnějších kyselých center, na kterých pak byla následně provedena kinetická studie H/D výměny pomocí etanu. V literatuře neexistuje informace o podobném přístupu a v tomto směru je tato uvedená metoda inovativní. Pro ověření tohoto konceptu jsme si vybrali zeolit MFI připravený ve formě tzv. nanosponge (nanohouba), která poskytuje díky struktuře velký podíl kyselých center lokalizovaných na vnějším povrchu (v našem případě asi 1/3) (článek IV). Pro stínění externích BAS center byla využita molekula 2,6 di-tert-butylpyridin

(DTBP). Ta má kinetický průměr 0,8 nm, a je tedy dost velká, aby nemohla difundovat do struktury **MFI**, a zároveň interaguje s BAS značně silněji než molekuly vody. Tím, že se DTBP váže silněji než voda, může být využit k blokování externích BAS. Na *Obr. 27* je znázorněn adsorpční komplex mezi molekulou DTBP a BAS centrem na vnějším povrchu krystalu **MFI** (výsledek kvantově chemického modelování). Jak je zřejmé, dochází k protonaci molekuly DTBP a vytváří se iontový pár s interakční energií 199 kJ/mol (zatímco voda má interakční energii jen 84 kJ/mol).



Obr. 27: Protonovaný 2,6-di-tert-butylpyridin vázaný na externích (přístupných) adsorpčních centrech (single layer nanosponge **MFI** model) (článek IV)

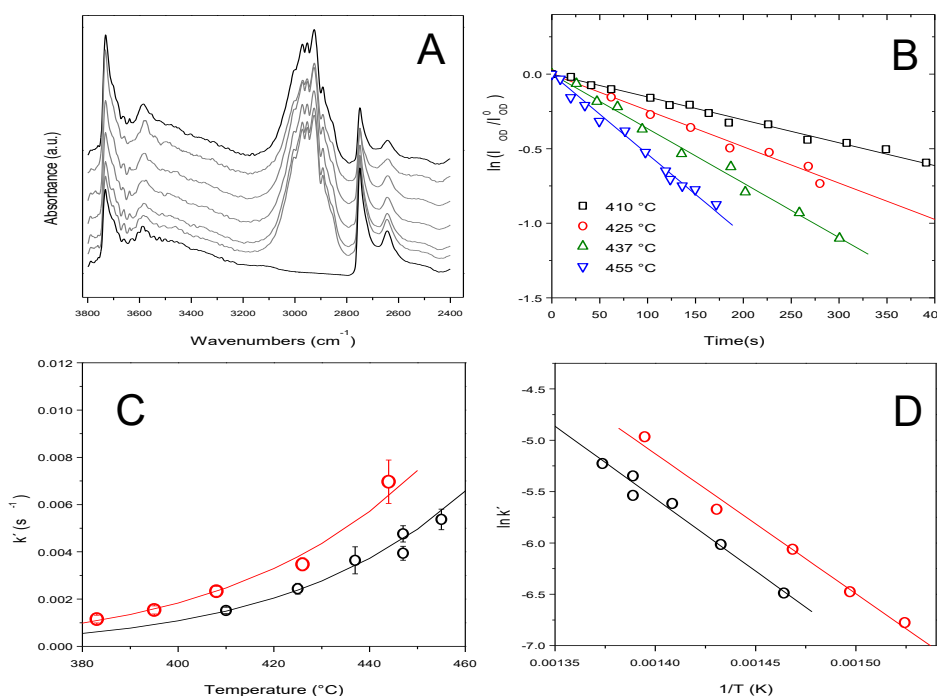
Po „zablokování“ externích BAS bylo možné deuterovat pouze intrazeolitická kyselá centra a následně provést klasickou H/D isotopickou výměnu. Pro studium samotných externích center lze deuterovat nejprve všechna centra, poté externí deuterovaná BAS blokovat DTBP, a následně protonovat intrazeolitická centra redestilovanou H₂O. Následuje desorpce všech vázaných molekul a tím i uvolnění blokováných externích OD skupin. Jednotlivé kroky procesu a charakteristická IČ spektra dokumentující stav vzorku v jednotlivých stádiích experimentu jsou popsány v následujícím textu a ilustrovány na *Obr. 28*



Obr. 28: IČ spektra nanosponge *MFI* při různých experimentech – (A) H/D výměna intrazeolitických BAS, a – čerstvý odplyněný vzorek, b – pre-adsorbovaný DTBP, c – pre-adsorbovaný DTBP s kontaktu s D_2O , d – částečně deuterovaný vzorek po odstranění DTBP a D_2O . (B) H/D výměna externích BAS, a – čerstvý odplyněný vzorek, b – plně deuterovaný vzorek, c – plně deuterovaný vzorek s vázaným DTBP, d – vzorek z c v kontaktu s H_2O , e – částečně deuterovaný vzorek po odstranění všech molekul.

Nejprve byl na aktivovaný vzorek (opět stejný proces, jako v kap. 6.1) adsorbován DTBP při $150^\circ C$, došlo k obsazení externích BAS a intenzita vibrace OH klesla na 67 % původní intenzity (Obr. 28A spektrum b). Zbývající intrazeolitická centra byla deuterována, čímž pás OH vibrací kompletně zmizel díky interakci s D_2O , zatímco pásy ve spektrální oblasti $3000-2750\text{ cm}^{-1}$ náležící adsorbovanému DTBP zůstaly nezměněny, což dokládá, že DTBP není vytěšňován molekulami vody z BAS center. (Obr. 28A spektrum c). Vzorek byl následně kalcinován na $450^\circ C$ v dynamickém vakuu a byly odstraněny veškeré vázané molekuly. Znovu se tedy objevila vibrace samotného OH pásu již neblokovaného DTBP, a tento pás měl 30 % původní intenzity protonového vzorku, což velmi dobře souhlasí s množstvím 33 % určených na počátku pomocí adsorpce DTBP. IČ spektrum vzorku vykazuje vibrační pásy s vlnočty $3728, 3587, 2753$ a 2647 cm^{-1} , jež náleží zbytkovým silanolům, externím $Si(OH)Al$ centrům, terminálním silanolům a kyselým $Si(OD)Al$ centrům (Obr. 28A spektrum d). Následně byla provedena klasická H/D isotopická výměna pomocí etanu, a byly určeny rychlostní konstanty této výměny pro různé teploty. Rychlostní konstanta tohoto procesu na $Si(OD)Al$ centrech má pro 2D *MFI* hodnoty

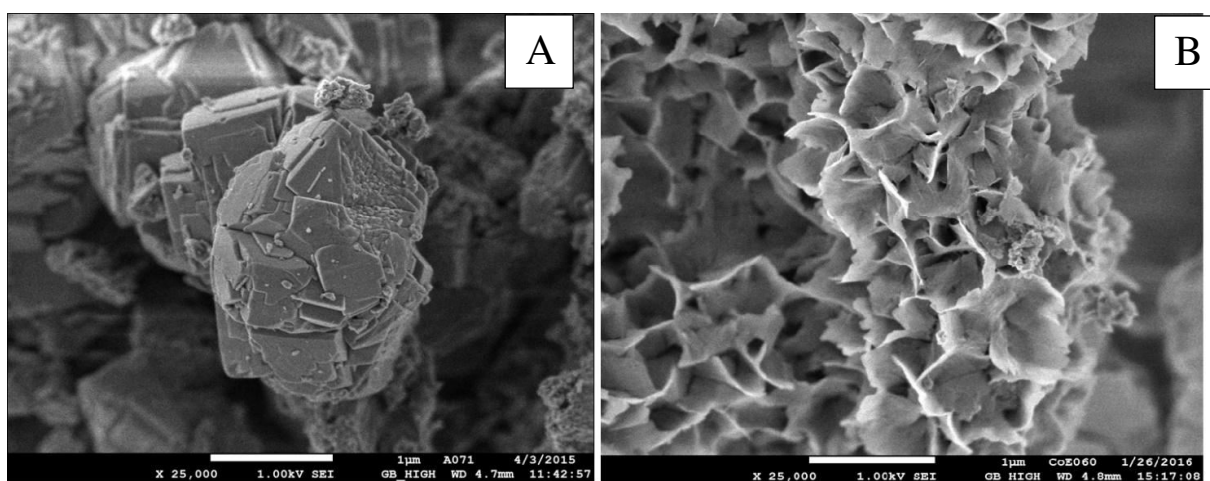
$1.52 \cdot 10^{-3} - 5.37 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ v závislosti na teplotě. Aktivační energie určená z této teplotní závislosti má pro 2D **MFI** hodnotu $117 \pm 5.6 \text{ kJ/mol}$. V dalším kroku byla určována stejným způsobem kinetika H/D isotopické výměny na vnějších centrech. Vzorek byl nejprve aktivován stejným způsobem, jako v předchozím uspořádání. Poté byla externí i intrazeolitická BAS vyměněna do deuterované formy pomocí D_2O (Obr. 28B spektrum b). V dalším kroku byla externí BAS v deuterované formě blokována molekulou DTBP (Obr. 28B spektrum c) a intrazeolitická centra byla vyměněna do protonové formy pomocí redestilované vody (Obr. 28B spektrum d). Vzorek byl následně opět kalcinován na $450 \text{ }^\circ\text{C}$, čímž byly odstraněny všechny vázané molekuly (Obr. 28B spektrum e) a objevila se vibrace protonového intrazeolitického BAS a deuterovaného externího BAS. Rychlostní konstanty na externích BAS byly o něco vyšší, než na interních centrech a aktivační energie vnějších center měla hodnotu $113 \pm 7.5 \text{ kJ/mol}$. Názorná spektra deuterovaného vzorku v kontaktu s etanem, lineární závislosti intenzity OD vibrace na čase pro jednotlivé teploty, závislost získaných rychlostních konstant na teplotě a Arrheniova závislost jsou znázorněny na Obr. 29.



Obr. 29: H/D isotopická výměna na nanosponge **MFI** materiálu. (A) – typická IČ spektra deuterovaného nanosponge **MFI** v kontaktu s etanem, 400°C , 0 – 400 sekund, (B) – přirozený logaritmus relativní intenzity OD vibračního pásu jako funkce času za různých teplot, (C) – změna rychlostní konstanty interních (černě) a externích (červeně) center v teplotě, (D) – Arrheniovské závislosti z dat (C) (článek IV)

Při porovnání kinetiky pro 3D a 2D **MFI** byla zvolena stejně jako v kap. 6.2 teplota $425 \text{ }^\circ\text{C}$, při které rychlostní konstanty mají hodnoty $3.2 \cdot 10^{-3}$, $3.8 \cdot 10^{-3}$ a $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pro klasický 3D **MFI**, pro

vnější kyselá centra a pro intrazeolitická kyselá centra. Je patrné, že rychlostní konstanta H/D výměny na 3D **MFI** má hodnotu mezi hodnotami určenými pro vnější a vnitřní centra na 2D formě **MFI** zeolitu. To by mohlo být chápáno, jako superpozice přítomnosti obou typů center v 3D zeolitu, ale jak již bylo zmíněno, 3D materiál obsahuje pouze 2-5 % BAS lokalizovaných na vnějším povrchu. Očekávali bychom tedy hodnotu blíže ke konstantě charakterizující vnitřní centra. Tento rozdíl je možné vysvětlit spíše rozdílnou distribucí Al atomů v mřížce. Je třeba brát také v potaz, že u 3D materiálu je výrazně delší difúzní cesta k BAS v centru krystalu v porovnání s 2D formou mající tenké destičky o tloušťce jen několik nanometrů (viz. *Obr. 30*), a tudíž lze očekávat také ovlivnění rychlosti reakce v důsledku difúze.



Obr. 30: SEM snímky čistě mikroporézního materiálu **MFI** (A) a nanosponge **MFI** (B)

Experimentální hodnota aktivační energie pro 3D **MFI** vykazovala o něco nižší hodnotu, 97 ± 5 kJ/mol než v případě 2D **MFI**, což naznačuje, že difúze zde jistý malý vliv mít bude. Kubota [95] pro materiál **MFI** určil pomocí stejného experimentálního přístupu hodnotu aktivační energie 87 ± 4 kJ/mol. Tento rozdíl může být dán rozdílným vlivem difúze ve studovaných materiálech, protože v Kubotově [95] práci není zmínka o velikosti krystalů. Rovněž pre-exponenciální faktor, získaný z fitování linearizovaných Arrheniovských závislostí pro externí a interní kyselá centra se mírně liší ($1.09 \pm 0.79 \cdot 10^6$ a $1.45 \pm 0.88 \cdot 10^6$ s⁻¹ pro vnější a vnitřní centra). To může souviset s rozdílným entropickým stavem molekuly etanu u vnějšího povrchu a molekuly uvnitř zeolitického kanálu. Rozdíly jsou ale tak malé, že není možné z nich činit nějaké závěry. Výsledky této studie (**článek IV**) jsou ve shodě s předchozími výsledky (**článek I, III, V**) a potvrzují, že kyselosti 3D a 2D formy materiálu **MFI** není výrazně odlišná a v literatuře pozorované rozdíly v rychlostech reakcí probíhajících na 2D a 3D formách **MFI** zeolitů je možné vysvětlit spíše vlivem transportních jevů než výrazně odlišnou vlastní aktivitou jednotlivých center.

7. Závěry

Tato disertační práce byla zaměřena na studium síly Brønstedových kyselých center v zeolitech. K jejich škálování bylo použito řady již dříve často používaných deskriptorů jako je OH vibrace a její posun po adsorpci CO, CO vibrace karbonylových komplexů či adsorpční entalpie slabých (CO) i silných (NH₃) bází. Zároveň byla v disertaci testována možnost použití dehydratace ethanolu a izotopická H/D výměna jako testovacích reakcí. Získané výsledky byly diskutovány v kontextu různých zeolitických struktur, různých forem zeolitů (3D/2D) i lokalizace (intrazeolitické/extrazeolitické) kyselých center. Hlavní výsledky této disertační práce lze shrnout takto:

- Použití katalytické dehydratace etanolu jako testovací reakce se ukázalo jako problematické, zejména kvůli silnému vlivu difúze, řadě vedlejších reakcí vedoucích k deaktivaci některých materiálů (především **CHA** zeolitu) a komplikovanému mechanismu, jenž vede změnou podmínek reakce k různým produktům (ethylen/diethylether).
- H/D izotopická výměna mezi deuterovaným vzorkem a molekulou etanu vedená ve statickém uspořádání byla uznána za vhodnější reakci. Výhodou je velmi jednoduchý mechanismus, jež zároveň vystupuje jako první krok katalytické aktivace uhlovodíků na kyselých centrech v různých katalytických reakcích, možnost in-situ sledování s vysokým časovým rozlišením, možnost specifické in-situ předúpravy vzorku.
- Studium Brønstedových kyselých center v **MWW** zeolitu pomocí teplotně programované desorpce amoniaku a H/D izotopické výměny potvrdily skutečnost, že Brønstedova kyselá centra zeolitu **MWW** jsou slabší než centra v **MFI** nebo **FER** zeolitu. Tyto výsledky znovu naznačily, že metoda ohodnocování kyselosti na základě frekvenčního posunu OH vibrace při adsorpci slabě bazické molekuly, kterou zavedli Paukshtis a Yurchenko, není obecně platná, avšak důvod, proč vede k mylným výsledkům zejména při ohodnocování síly Brønstedových kyselých center v zeolitu **MWW** topologie zatím zůstává nejasný.
- Systematické studium vlastností Brønstedových kyselých center v 3D a 2D formách zeolitů **MFI**, **MWW** a **PCR** prostřednictvím vibračních posunů CO a OH, adsorpčních tepel CO interagující s kyselým protonem a H/D izotopických výměn vedlo k zjištění, že se celková síla Brønstedových kyselých center (myšleno zprůměrovaná přes všechny populované krystalografické pozice hliníku v daném měřeném vzorku) 3D forem zeolitů neliší od jejich 2D analogů.

- Za nejdůležitější výsledek této disertační práce lze považovat vývoj unikátní metodologie pro odlišení externích (na vnějším povrchu krystalitů lokalizovaných) Brønstedových kyselých center od intrazeolitických a studium jejich kyselých vlastností pomocí H/D izotopické výměny odděleně. Tento postup, založený na blokování externích BAS objemnou molekulou DTBP, umožnil sledovat rychlost izotopické výměny na každém z typů kyselých center izolovaně a tak ohodnotit sílu intrazeolitických center nezávisle na externích a opačně. Ze získaných výsledků plyne, že síla externích Brønstedových kyselých center se zásadně neliší od intrazeolitických Brønstedových kyselých center. Analýza rychlostních konstant H/D výměny prokázala stejnou aktivační bariéru reakce na obou typech center a mírně odlišnou hodnotu Arrheniuovských frekvenčních faktorů. To je možné vysvětlit drobnými odlišnostmi v entropických stavech molekul u externích center v porovnání s intrazeolitickými.

Věřím, že tyto poznatky pomohly alespoň částečně zaplnit mezeru ve znalostech o síle kyselých center v hierarchických či 2D zeolitech a že představují cenný základ pro další studium těchto strukturovaných porézních materiálů.

Citace

1. Karge, H.G., Weitkamp, J., *Molecular Sieves - Structure and Structure Determination*. Springer, 1999.
2. <https://web.natur.cuni.cz/~vohlidal/Prum.Chem.zeolity.pdf>.
3. Larin, A.V., *The Loewenstein rule: the increase in electron kinetic energy as the reason for instability of Al-O-Al linkage in aluminosilicate zeolites*. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2013. **40**(10): p. 771-780.
4. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
5. Davis, M.E. and R.F. Lobo, *Zeolite and Molecular-Sieve Synthesis*. *Chemistry of Materials*, 1992. **4**(4): p. 756-768.
6. Baerlocher, C., McCusker, L. B., Olson, D. H., *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, 2007.
7. Cronstedt, A.F., *Rön och beskrifning om en oberkant barg art, som kallas zeolites*. Kongl. Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm, 1756: p. 120.
8. Kraus, M., *Katalyzátory kolem nás*. Academia, 1982.
9. Pansini, M., *Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection*. *Mineralium Deposita*, 1996. **31**(6): p. 563-575.
10. Hesas, R.H., et al., *An investigation on the capability of magnetically separable Fe₃O₄/MORdenite zeolite for refinery oily wastewater purification*. *Journal of Environmental Management*, 2019. **241**: p. 525-534.
11. Li, L.Y., *Geoenvironmental study - Treatment of acid mine drainage using zeolite clinoptilolite*. *Geoenvironmental Engineering in Arid Lands*, 2000. **1**: p. 675-679.
12. Prasad, B. and R.J.G. Mortimer, *Treatment of Acid Mine Drainage Using Fly Ash Zeolite*. *Water Air and Soil Pollution*, 2011. **218**(1-4): p. 667-679.
13. Corma, A., *State of the art and future challenges of zeolites as catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2003. **216**(1-2): p. 298-312.
14. Wang, C.F., et al., *p-Xylene selectivity enhancement in metanol toluene alkylation by separation of catalysis function and shape-selective function*. *Molecular Catalysis*, 2017. **433**: p. 242-249.
15. Alexandroaei, M., et al., *Zeolites - Containing detergent suspensions for dish washings*. *Revue Roumaine De Chimie*, 1996. **41**(5-6): p. 489-493.
16. Gan, J., et al., *Recent progress in industrial zeolites for petrochemical applications*. *From Zeolites to Porous Mof Materials: The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, Proceedings of the 15th International Zeolite Conference*, 2007. **170**: p. 1567-1577.
17. Mazur, M., et al., *Zeolite framework functionalisation by tuneable incorporation of various metals into the IPC-2 zeolite*. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018. **5**(11): p. 2746-2755.
18. Wang, S., et al., *Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite MORdenite*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004. **177**(12): p. 4800-4805.
19. Verboekend, D. and J. Perez-Ramirez, *Desilication Mechanism Revisited: Highly Mesoporous All-Silica Zeolites Enabled Through Pore-Directing Agents*. *Chemistry-a European Journal*, 2011. **17**(4): p. 1137-1147.
20. Ogorzaly, K., et al., *Structure-Catalytic Properties Relationship in Friedel Crafts Alkylation Reaction for MCM-36-Type Zeolites Obtained by Isopropanol-Assisted Pillaring*. *Catalysts*, 2021. **11**(3).
21. Tišler, Z., Bulánek, R. , *Syntéza makro- a mesoporézních nosičů připravených alkalickou aktivací aluminosilikátových složek a jejich následná modifikace - disertační práce*. 2019.
22. Guisnet, M., L. Costa, and F.R. Ribeiro, *Prevention of zeolite deactivation by coking*. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2009. **305**(1-2): p. 69-83.
23. Holm, M.S., et al., *Catalysis with hierarchical zeolites*. *Catalysis Today*, 2011. **168**(1): p. 3-16.
24. Perez-Ramirez, J., et al., *Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design*. *Chemical Society Reviews*, 2008. **37**(11): p. 2530-2542.

25. Mumtaz, F., M.F. Irfan, and M.R. Usman, *Synthesis methods and recent advances in hierarchical zeolites: a brief review*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2021. **18**(9): p. 2215-2229.
26. Sandoval-Diaz, L.E., J.A. Gonzalez-Amaya, and C.A. Trujillo, *General aspects of zeolite acidity characterization*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **215**: p. 229-243.
27. Christensen, C.H., et al., *Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Tailored hierarchical catalysts*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2007. **233**: p. 596-596.
28. Li, K.H., J. Valla, and J. Garcia-Martinez, *Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking*. Chemcatchem, 2014. **6**(1): p. 46-66.
29. Anderson, M.W., et al., *Hierarchical pore structures through diatom zeolitization*. Angewandte Chemie-International Edition, 2000. **39**(15): p. 2707-2710.
30. Scheffler, F., et al., *Transformation of porous glass BEAds into MFI-type containing BEAds*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. **55**(2): p. 181-191.
31. Mcheik, Z., et al., *Synthesis of Hierarchical MOR-Type Zeolites with Improved Catalytic Properties*. Molecules, 2021. **26**(15).
32. Zou, R., et al., *Controllable Synthesis, Diffusion Study and Catalysis of Hierarchical Zeolites*. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 2021. **42**(1): p. 74-100.
33. Pan, T., Z.J. Wu, and A.C.K. Yip, *Advances in the Green Synthesis of Microporous and Hierarchical Zeolites: A Short Review*. Catalysts, 2019. **9**(3).
34. Eliasova, P., et al., *The ADOR mechanism for the synthesis of new zeolites*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(20): p. 7177-7206.
35. Roth, W.J., et al., *A family of zeolites with controlled pore size prepared using a top-down method*. Nature Chemistry, 2013. **5**(7): p. 628-633.
36. Yakimov, A.V., et al., *Dealumination of Nanosized Zeolites Y*. Petroleum Chemistry, 2019. **59**(5): p. 540-545.
37. Meunier, F.C., et al., *Influence of crystal size and probe molecule on diffusion in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by desilication*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **148**(1): p. 115-121.
38. Valtchev, V. and S. Mintova, *Hierarchical zeolites*. Mrs Bulletin, 2016. **41**(9): p. 689-693.
39. Abello, S., A. Bonilla, and J. Perez-Ramirez, *Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching*. Applied Catalysis a-General, 2009. **364**(1-2): p. 191-198.
40. Zhao, Q., et al., *Discernment and quantification of internal and external acid sites on zeolites*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(17): p. 4462-4469.
41. Thibault-Starzyk, F., et al., *Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites - The accessibility index*. Journal of Catalysis, 2009. **264**(1): p. 11-14.
42. Schulman, E., W. Wu, and D.X. Liu, *Two-Dimensional Zeolite Materials: Structural and Acidity Properties*. Materials, 2020. **13**(8).
43. Rybicki, M. and J. Sauer, *Acidity of two-dimensional zeolites*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(41): p. 27873-27882.
44. Wei, R.C., et al., *2D versus 3D MFI zeolite: The effect of Si/Al ratio on the accessibility of acid sites and catalytic performance*. Materials Today Chemistry, 2018. **8**: p. 1-12.
45. Ho, T.V., P. Nachtigall, and L. Grajciar, *The Lewis acidity of three- and two-dimensional zeolites: The effect of framework topology*. Catalysis Today, 2018. **304**: p. 12-21.
46. Delgado, M.R., et al., *Bronsted acidity of H-MCM-22 as probed by variable-temperature infrared spectroscopy of adsorbed CO and N₂*. Catalysis Today, 2014. **227**: p. 45-49.
47. Arean, C.O., et al., *Measuring the Bronsted acid strength of zeolites - does it correlate with the OH frequency shift probed by a weak base?* Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(21): p. 10129-10141.
48. Derouane, E.G., et al., *The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 2013. **55**(4): p. 454-515.

49. Auroux, A., *Microcalorimetry methods to study the acidity and reactivity of zeolites, pillared clays and mesoporous materials*. Topics in Catalysis, 2002. **19**(3-4): p. 205-213.
50. Weitkamp, J., *Zeolites and catalysis*. Solid State Ionics, 2000. **131**(1-2): p. 175-188.
51. Zecchina, A., et al., *Zeolite characterization with spectroscopic methods*. Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium, Pts a and B, 2002. **142**: p. 3-14.
52. Walling, C., *The Acid Strength of Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(3): p. 1164-1168.
53. Shorter, J., *The prehistory of the Hammett equation*. Chemické Listy, 2000. **94**(4): p. 210-214.
54. Hammett, L.P., J. Phys. Chem., 1940. **8**: p. 644.
55. Benesi, H.A., *Acidity of Catalyst Surfaces .1. Acid Strength from Colors of Adsorbed Indicators*. Journal of the American Chemical Society, 1956. **78**(21): p. 5490-5494.
56. Deeba, M. and W.K. Hall, *Measurement of Catalyst Acidity .1. Titration Measurements*. Journal of Catalysis, 1979. **60**(3): p. 417-429.
57. Niwa, M., M. Iwamoto, and K.I. Segawa, *Temperature-Programmed Desorption of Ammonia on Zeolites - Influence of the Experimental Conditions on the Acidity Measurement*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1986. **59**(12): p. 3735-3739.
58. Katada, N., et al., *Ammonia IRMS-TPD Characterization of Bronsted Acid Sites in Medium-pore Zeolites with Different Framework Topologies*. Topics in Catalysis, 2010. **53**(7-10): p. 664-671.
59. Song, W.G., et al., *Development of improved materials for environmental applications: Nanocrystalline NaY zeolites*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(5): p. 1214-1220.
60. Karge, H.G., *Characterization by infrared spectroscopy*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **22**(4-6): p. 547-549.
61. Cairon, O., et al., *Determination by Ir Spectroscopy of the N(Al-Fram) and Crystallinity Level for Amorphous Phase Containing Hy Zeolites*. Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, 1994. **84**: p. 997-1004.
62. Mortier, W.J., *Zeolite Electronegativity Related to Physicochemical Properties*. Journal of Catalysis, 1978. **55**(2): p. 138-145.
63. Jacobs, P.A., W.J. Mortier, and J.B. Uytterhoeven, *Properties of Zeolites in Relation to Their Electronegativity - Acidity, Carboniogenic Activity and Strength of Interaction in Transition-Metal Complexes*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1978. **40**(11): p. 1919-1923.
64. Hunger, M., *Bronsted acid sites in zeolites characterized by multinuclear solid-state NMR spectroscopy*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1997. **39**(4): p. 345-393.
65. Hunger, M. and T. Horvath, *Sorption of metanol on zeolite HBeta investigated by in situ MAS NMR spectroscopy*. Catalysis Letters, 1997. **49**(1-2): p. 95-100.
66. Hunger, M. and T. Horvath, *Adsorption of metanol on bronsted acid sites in zeolite H-ZSM-5 investigated by multinuclear solid-state NMR spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(49): p. 12302-12308.
67. Feuerstein, M., et al., *Characterisation of sodium cations in dehydrated zeolite NaX by Na-23 NMR spectroscopy*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 1996. **7**(2): p. 95-103.
68. Sachsenroder, H., et al., *Low-temperature H-1 MAS NMR and FTIR investigations on the interaction of tetrachloroethylene with surface hydroxyl groups in H-zeolites*. Microporous Materials, 1996. **6**(5-6): p. 341-347.
69. Zecchina, A. and C.O. Arean, *Diatomic molecular probes for mid-IR studies of zeolites*. Chemical Society Reviews, 1996. **25**(3): p. 187-+.
70. Paukshtis, E.A. and E.N. Yurchenko, *Estimation of Proton Donor Ability of Surface Hydroxy-Groups in Terms of Proton Affinity*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1981. **16**(2-3): p. 131-135.
71. Paukshtis, E.A. and E.N. Yurchenko, *Use of Ir-Spectroscopy in Studies of Acid-Basic Properties of Heterogeneous Catalysts*. Uspekhi Khimii, 1983. **52**(3): p. 426-454.
72. Gorte, R.J., *Characterization of Zeolites Using Calorimetry and Tpd*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1992. **204**: p. 30-Coll.

73. Llewellyn, P.L. and G. Maurin, *Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials*. Comptes Rendus Chimie, 2005. **8**(3-4): p. 283-302.
74. Bulanek, R., et al., *H/D reactivity and acidity of Bronsted acid sites of MWW zeolites: Comparison with MFI zeolite*. Applied Catalysis a-General, 2019. **575**: p. 180-186.
75. Arean, C.O., *Probing Bronsted Acidity of Protonic Zeolites with Variable-Temperature Infrared Spectroscopy*. Ukrainian Journal of Physics, 2018. **63**(6): p. 538-545.
76. Farneth, W.E. and R.J. Gorte, *Methods for Characterizing Zeolite Acidity*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 615-635.
77. Deshlahra, P. and E. Iglesia, *Toward more Complete Descriptors of Reactivity in Catalysis by Solid Acids*. Acs Catalysis, 2016. **6**(8): p. 5386-5392.
78. Aronson, M.T., R.J. Gorte, and W.E. Farneth, *The Influence of Oxonium Ion and Carbenium Ion Stabilities on the Alcohol/H-Zsm-5 Interaction*. Journal of Catalysis, 1986. **98**(2): p. 434-443.
79. <https://webbook.nist.gov/chemistry/pa-ser/>.
80. Lee, C., et al., *Relationship between differential heats of adsorption and Bronsted acid strengths of acidic zeolites: H-ZSM-5 and H-mordenite*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(13): p. 3262-3268.
81. Parrillo, D.J., R.J. Gorte, and W.E. Farneth, *A Calorimetric Study of Simple Bases in H-Zsm-5 - a Comparison with Gas-Phase and Solution-Phase Acidities*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(26): p. 12441-12445.
82. Amenomiya, Y., J.H.B. Chenier, and R.J. Cvetanovic, *Application of Flash-Desorption Method to Catalyst Studies .4. Adsorption of Ammonia on Alumina + Its Effect on Adsorption of Ethylene*. Journal of Physical Chemistry, 1964. **68**(1): p. 52-&.
83. Gorte, R.J., *Design Parameters for Temperature Programmed Desorption from Porous Catalysts*. Journal of Catalysis, 1982. **75**(1): p. 164-174.
84. Hunger, B. and J. Hoffmann, *Temperature Programmed Desorption (Tpd) Studies of the Deammoniation Kinetics of Nh4nay Zeolites Using a Hyperbolic Temperature Program*. Journal of Thermal Analysis, 1983. **27**(2): p. 353-358.
85. Herz, R.K., J.B. Kiela, and S.P. Marin, *Readsorption Effects during Temperature-Programmed Desorption from Porous Catalysts*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1981. **181**(Mar): p. 55-Coll.
86. Kissinger, H.E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry, 1957. **29**(11): p. 1702-1706.
87. Kissinger, H.E., *Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956. **57**(4): p. 217-221.
88. Unverricht, S., et al., *Zeolite Mcm-22 - Synthesis, Dealumination and Structural Characterization*. Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, 1994. **84**: p. 37-44.
89. Auroux, A., *Acidity and Basicity: Determination by Adsorption Microcalorimetry*. Springer, 2008. **45 - 152**.
90. Niwa, M. and N. Katada, *New Method for the Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review*. Chemical Record, 2013. **13**(5): p. 432-455.
91. Guisnet, M. and P. Magnoux, *Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration*. Catalysis Today, 1997. **36**(4): p. 477-483.
92. Lombardo, E.A., G.A. Sill, and W.K. Hall, *The Assay of Acid Sites on Zeolites as Measured by Ammonia Poisoning*. Journal of Catalysis, 1989. **119**(2): p. 426-440.
93. Ponomareva, T.P., V.S. Yushchenko, and E.D. Shchukin, *Study of the Deformation of Linear Carbon - Quantum-Chemical Calculations*. Colloid Journal, 1995. **57**(4): p. 512-518.
94. Zholobenko, V.L., et al., *On the Possible Nature of Sites Responsible for the Enhancement of Cracking Activity of Hzsm-5 Zeolites Dealuminated under Mild Steaming Conditions*. Zeolites, 1990. **10**(4): p. 304-306.

95. Kubota, T., et al., *Consideration of Acid Strength of a Single OH Group on Zeolites by Isotope Exchange Reaction with Etane at High Temperatures*. Topics in Catalysis, 2017. **60**(19-20): p. 1496-1505.
96. Wang, C., et al., *Host-Guest Interactions and Their Catalytic Consequences in Metanol to Olefins Conversion on Zeolites Studied by C-13-Al-27 Double-Resonance Solid-State NMR Spectroscopy*. Acs Catalysis, 2017. **7**(9): p. 6094-6103.
97. Seo, G., J.H. Kim, and H.G. Jang, *Metanol-to-Olefin Conversion over Zeolite Catalysts: Active Intermediates and Deactivation*. Catalysis Surveys from Asia, 2013. **17**(3-4): p. 103-118.
98. Park, J.W. and G. Seo, *IR study on metanol-to-olefin reaction over zeolites with different pore structures and acidities*. Applied Catalysis a-General, 2009. **356**(2): p. 180-188.
99. Shamzhy, M., et al., *MWW and MFI Frameworks as Model Layered Zeolites: Structures, Transformations, Properties, and Activity*. Acs Catalysis, 2021. **11**(4): p. 2366-2396.
100. Diaz, I., et al., *Surface structure of zeolite (MFI) crystals*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(25): p. 5226-5232.
101. Ahmad, A., et al., *Synthesis, characterization and catalytic testing of MCM-22 derived catalysts for n-hexane cracking*. Scientific Reports, 2020. **10**(1).
102. Katada, N., et al., *Correlation between Bronsted Acid Strength and Local Structure in Zeolites*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(44): p. 19208-19217.
103. Suzuki, K., et al., *IRMS-TPD of ammonia: Direct and individual measurement of Bronsted acidity in zeolites and its relationship with the catalytic cracking activity*. Journal of Catalysis, 2007. **250**(1): p. 151-160.
104. Dragoi, B., et al., *Adsorption of organic pollutants over microporous solids investigated by microcalorimetry techniques*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010. **99**(3): p. 733-740.
105. Dragoi, B., et al., *Calorimetric determination of the acidic character of amorphous and crystalline aluminosilicates*. Thermochimica Acta, 2004. **420**(1-2): p. 127-134.
106. Nachtigallova, D., et al., *The vibrational dynamics of carbon monoxide in a confined space - CO in zeolites*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(42): p. 4849-4852.