

POROWATE HETEROSTRUKTURY ILASTE (PCH) NA OSNOWIE MONTMORILLONITU JAKO SELEKTYWNE KATALIZATORY

W ostatnich latach szczególne zainteresowanie budzą mezoporowate materiały, o jednorodnej, ściśle określonej średnicy porów, które mogą pełnić rolę sit molekularnych oraz katalizatorów dla wielkocząsteczkowych procesów chemicznych. Do takich materiałów należą tzw. porowate heterostrukтуры ilaste (PCH), otrzymywane na bazie minerałów smektytowych.

Smektyty należą do krzemianów warstwowych typu 2:1. Smektyty zbudowane są z pakietów składających się z dwóch warstw tetraedrycznych i zawartej między nimi warstwy oktaedrycznej. Podstawowymi elementami strukturalnymi warstwy tetraedrycznej są czworościany krzemotlenowe połączone ze sobą narożami, a warstwy oktaedrycznej ośmiościany metalotlenowodorotlenowe połączone między sobą krawędziami. Aniony tlenu – wspólne dla obu warstw – otaczają razem z grupami wodorotlenowymi kationy glinu, tworząc ośmiościany warstwy oktaedrycznej. Pakiety obdarzone są ujemnym ładunkiem, będącym konsekwencją heterowalentnej diadochii, np. $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ w warstwie oktaedrycznej lub/i $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ w warstwie tetraedrycznej. Ładunek ten jest kompensowany kationami (np.: Na^+ , Ca^{2+}) zlokalizowanymi w przestrzeniach międzypakietowych.

Smektyty stanowią doskonały materiał konstrukcyjny do projektowania katalizatorów i sorbentów, ponieważ ich skład chemiczny, struktura, tekstura, właściwości kwasowo-zasadowe i redoksove mogą być łatwo modyfikowane na drodze odpowiedniej preparatyki.

W pierwszym etapie formowania porowatych heterostruktur ilastych (PCH) (Galarneau et al. 1995, Pires et al. 2004), długołańcuchowe kationy amonowe (surfaktant $Q^+ = C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+$) są wprowadzane do struktury montmorillonitu na drodze wymiany z kationami międzypakietowymi. Rozsuniecie pakietów powoduje „otwarcie struktury” dla innych, nawet niejonowych cząstek. Następnym krokiem jest interkalacja neutralnymi aminami ($C_nH_{2n+1}NH_2$) oraz tetraetoksyksylanem (TEOS) będącym źródłem krzemu. W efekcie w przestrzeniach międzypakietowych tworzą się micelle w formie prętów, a na ich powierzchniach zewnętrznych następuje polimeryzacja krzemu. Ostatnim krokiem prowadzącym do powstania mezoporowatych heterostruktur ilastych – o termicznie stabilnych porach

(Benjelloun et al. 2002) - jest kalcynacja w 550°C, podczas której usuwana jest część organiczna a pozostały szkielet krzemionkowy tworzy rurki o średnicy 14-22 Å.

Otrzymane w powyższy sposób, tak zwane porowate heterostrukтуры ilaste mogą być wykorzystane w projektowaniu sorbentów, np. fenoli (Arellano-Cárdenas et al. 2005) oraz katalizatorów w reakcjach takich jak: dehydratacja alkoholi, konwersja metanolu, oligomeryzacja, alkilowanie oraz krakowanie olejów.

Do badań użyto frakcji poniżej 2 µm wydzielonych przez sedimentację w słupie wody z bentonitów z Jelšovego Potoku (Słowacja) i Milowic (Polska).

Wydzielenie frakcji poprzedzone było badaniami uziarnienia obu bentonitów, które wykonano przy użyciu fotosedymentatora.

Skład fazowy oraz morfologia minerałów ilastych, będących głównymi składnikami mineralnymi obu bentonitów określono metodami dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz mikroskopii elektronowej (SEM) z analizą w mikroobszarze przy użyciu spektrometru dyspersji energii (EDS). Przeprowadzono także test (Greene-Kelly, 1955), który pozwolił stwierdzić, że w obu bentonitach minerałem smektytowym jest montmorillonit.

Jako materiał wyjściowy w przeprowadzanych eksperymentach formowania porowatych heterostruktur ilastych wykorzystano sodową formę montmorillonitu. Celem prezentowanej pracy będzie w przyszłości określenie wpływu ilości wprowadzanego surfaktantu oraz długości łańcucha węglowego w aminie na właściwości strukturalne materiałów typu PCH.

Literatura:

1. Arellano-Cárdenas, S., Gallardo-Velázquez, T., Osorio-Revilla, G., López-Cortéz, M., Gómez-Perea, B. (2005) Adsorption of phenol and dichlorophenols from aqueous solutions by porous clay heterostructure (PCH). *J. Mex. Chem. Soc.* 49, 287-291
2. Benjelloun, M., Cool, P., Van Der Voort, P., Vansant, E.F. (2002) Template extraction from porous clay heterostructures: Influence on the porosity and the hydrothermal stability of the materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 2818–2823, doi: 10.1039/b108361a
3. Galarneau, A., Barodawalla, A., Pinnavaia, T.J. (1995) Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis. *Nature* 374, 529-531
4. Greene-Kelly, R. (1955) Dehydration in montmorillonite minerals. *Mineralogical Magazine* 30, 604-615
5. Pires, J., Araújo, A.C., Carvalho, A.P., Pinto, M.L., González-Calbet, J.M., Ramírez-Castellanos, J. (2004) Porous materials from clays by the gallery template approach: synthesis, characterization and

adsorption properties. *Micropor. Mesopor. Mater.* 73, 175-180,
doi:10.1016/j.micromeso.2004.05.009