

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2020

Jakub Halamek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Studium adsorpce CO₂ a CH₄ na heterogenně substituovaných CHA zeolitech

Jakub Halamek

Diplomová práce

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Halamek**
Osobní číslo: **C18534**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Téma práce: **Studium adsorpce CO_2 a CH_4 na heterogenně substituovaných CHA zeolitech**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Na základě dostupných literárních zdrojů shrňte současné znalosti o struktuře a fyzikálně chemických vlastnostech zeolitů strukturního typu CHA s důrazem na jejich adsorpční vlastnosti.
2. Proveďte základní charakterizaci předložených vzorků zeolitů pomocí XRD, N_2 adsorpce, SEM a EDX chemické analýzy.
3. Na charakterizovaných vzorcích proměřte adsorpční izotermy CO_2 a CH_4 za různých teplot a získaná data popište vhodným modelem adsorpční izotermy a odhadněte adsorpční tepla pro oba studované plyny.
4. Zhodnoťte adsorpční vlastnosti studovaných vzorků z hlediska selektivity adsorpce obou plynů a vypočítejte adsorpční selektivitu pomocí modelu IAST.
5. Získané výsledky experimentální studie adsorpce CO_2 a CH_4 na CHA zeolitech porovnejte a diskutujte s informacemi, které lze o adsorpčních vlastnostech těchto materiálů nalézt v literárních zdrojích.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem tuto práci 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 Sendražicích dne 11. 6. 2020

Jakub Halamek

PODĚKOVÁNÍ

Poděkovat bych chtěl v první řadě mému školiteli panu prof. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph.D. za odborné vedení při psaní této práce. Také bych chtěl poděkovat Ing. Evě Koudelkové, Ph.D. za cenné rady a asistenci při experimentech. Konečně bych také chtěl poděkovat mé rodině za jejich podporu během studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce se věnuje studiu adsorpce oxidu uhličitého a methanu na zeolitových materiálech strukturního typu CHA obsahujících heterogenně substituované atomy (Si-, B-, Al-, Ti-, Ga-CHA). V teoretické části jsou shrnuty základní informace o zeolitových materiálech, současný stav poznání týkající se chabazitových zeolitů a jejich aplikace. V rámci experimentální části je provedena charakterizace zkoumaných vzorků a poté pomocí experimentů na volumetrické aparatuře studována adsorpce oxidu uhličitého a methanu. Změřená data jsou diskutována s dostupnými informacemi z literatury.

KLÍČOVÁ SLOVA

adsorpce, zeolit, chabazit, heterosubstituovaný, oxid uhličitý, methan

TITLE

A study of CO₂ and CH₄ adsorption on heterosubstituted CHA zeolites

ANNOTATION

This diploma thesis deals with carbon dioxide and methane adsorption on chabazite zeolites containing heterosubstituted atoms (Si-, B-, Al-, Ti-, Ga-CHA). Basic information about the zeolite materials and the current state of knowledge concerning chabazite zeolites and their applications is summarized in the theoretical section. In the experimental section, a characterization of the studied samples along with a study of adsorption of carbon dioxide and methane using a volumetric apparatus is carried out. The obtained data are then discussed with available information from literature.

KEYWORDS

adsorption, zeolite, chabazite, heterosubstituted, carbon dioxide, methane

OBSAH

0	ÚVOD	8
1	TEORETICKÁ ČÁST	9
1.1	Zeolity	9
1.1.1	Základní informace – historie a obecné aplikace zeolitů	9
1.1.2	Názvosloví a struktura zeolitů	13
1.1.3	Zeolity typu CHA	17
1.2	Adsorpce	21
1.2.1	Základní pojmy	21
1.2.2	Popis adsorpční rovnováhy pevný adsorbent-plynný adsorptiv	22
1.2.3	Mechanismy adsorpčních separací	27
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
2.1	Použité materiály	29
2.2	Použité aparatury na měření adsorpce a experimentální podmínky	31
2.3	Zpracování naměřených dat	36
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	38
3.1	Charakterizace vzorků	38
3.2	Studium adsorpce oxidu uhličitého a methanu	44
3.2.1	Si-CHA	44
3.2.2	B-CHA	51
3.2.3	Al-CHA	57
3.2.4	Ti-CHA	64
3.2.5	Ga-CHA	74
3.3	Celková diskuze a shrnutí	82
4	ZÁVĚR	90
5	Použitá literatura	91

0 ÚVOD

Zeolitové materiály jsou v současné době již po desetiletí jedním ze základních kamenů moderních technologických procesů. Materiály na jejich bázi v současnosti nacházejí aplikace mimo jiné jako změkčovadla vody, katalyzátory významných technologických procesů, sušidla, adsorbenty do separačních zařízení, ale například i jako příměsi do hnojiv. Tento ohromný rozsah aplikací vyvolává poptávku po hlubším teoretickém porozumění problematice zeolitové chemie – konkrétně hlavně adsorpčního chování.

Jednou skupinou průmyslově používaných zeolitových materiálů jsou zeolity na bázi chabazitové mřížky. Tyto zeolity jsou v současné době jako katalyzátory již tradičně zavedené například v procesech MTO a DMTO na výrobu olefinů ze základních surovin (uhlí, zemní plyn), popř. v selektivní katalytické redukci oxidu dusíků, přičemž je studováno jejich možné využití v mnoha dalších aplikacích. Jedna z těchto slibných aplikací je čištění zemního plynu (tj. lehkých uhlovodíků) od nežádoucího oxidu uhličitého pomocí adsorpční separace. Pro účely této specifické aplikace bylo již v mnoha minulých letech publikováno velké množství experimentálních dat.

Cílem této práce je rozšířit již existující vědomosti týkající se adsorpce oxidu uhličitého a methanu na chabazitových materiálech. Konkrétně se tato práce zabývá studiem adsorpce oxidu uhličitého a methanu na nově syntetizovaných vzorcích materiálů na bázi chabazitové mřížky obsahující namísto běžně používaného hliníku či pouze křemíku též heteroatomy boru, titanu a galia.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Zeolity

1.1.1 Základní informace – historie a obecné aplikace zeolitů

Zeolity jsou obecně anorganické krystalické materiály – konkrétně hlinitokřemičitany, přírodního nebo syntetického původu, které jsou charakteristické svojí unikátní mikroporézní strukturou. Tato struktura jim propůjčuje mnoho zajímavých vlastností, díky kterým pak nalézají využití ve velmi širokém rozmezí různých aplikací. Již v samotném jejich názvu je jedna z jejich klíčových vlastností zmíněna. Slovo zeolit se totiž skládá z řeckých slov ζέω (zeó) – vařím a λίθος (lithos) – kámen. Při zahřátí zeolitového materiálu totiž dochází k produkci vodní páry – tj. probíhá desorpce dříve adsorbované vody. Tento název byl zvolen již v roce 1756 švédským mineralogem Axelem Fredrikem Cronstedtem, který je taktéž považován za prvního, který zeolitové materiály popsal a charakterizoval – první materiál, který byl popsán jako zeolit, byl právě v roce 1756 minerál stilbit¹. V následujících desetiletích pak byly popsány další přírodní zeolitové materiály, z nichž mezi nejvýznamnější patří: chabazit (1772)², natrolit (1803)³, faujasit (1842)⁴ a mordenit (1864)⁵.



Obrázek 1: Axel Fredrik Cronstedt⁶

Během 19. století docházelo též postupně k rozšíření znalostí týkajících se vlastností těchto zeolitových materiálů. V roce 1840 publikoval Augustin Alexis Damour poznatek, že zeolitové krystaly mohou být vratně dehydratovány bez toho, aniž by došlo k nějaké významné změně jejich průhlednosti nebo morfologie⁷. Německý chemik H. Eichhorn v roce 1858 popsal vratnou záměnu jejich kationtů.⁸ V roce 1862 publikoval Henri Étienne Sainte Claire-Deville první hydrotermální syntézu zeolitického materiálu – konkrétně se jednalo o levynit⁹. V roce 1896 byla Georgesem Friedelem poprvé formulována myšlenka, že struktura dehydratovaných zeolitů má jakýsi houbovitý charakter s dutinami o jisté definované velikosti

– k tomuto závěru došel poté, co si všiml, že některé kapaliny jsou zeolitem „absorbovány“ a jiné kapaliny nejsou¹⁰. V roce 1925 byl O. Weigelem a E. Steinhoffem poprvé popsán molekulově-sítový efekt, všimli si totiž, že látky složené z molekul s menším kinetickým průměrem (např. voda, methanol a ethanol) se velmi dobře adsorbují na dehydratované krystaly chabazitových zeolitů, zatímco látky složené z molekul s trochu větším kinetickým průměrem (např. aceton a benzen) se neadsorbují vůbec¹¹. Pojem „molekulové síto“, označující pevnou látku, která se jako síto chová na molekulární úrovni, byl pak zaveden v roce 1932 Jamesem Williamem McBainem¹². V roce 1927 bylo R. J. Leonardem popsáno první využití rentgenové difrakce za účelem identifikace produktů syntézy zeolitů, což velmi výrazně zlepšilo schopnost chemiků identifikovat produkty jejich syntéz¹³. V roce 1945 vytvořil Richard Maling Barrer první klasifikaci zeolitových materiálů na základě jejich mikroskopického složení¹⁴.

Ke skutečnému nárůstu významu zeolitových materiálů ovšem došlo až v 50. letech minulého století, kdy byly poprvé vyvinuty syntézy zeolitových materiálů o přesně daném složení v průmyslovém měřítku. Do té doby se do určité míry jednalo pouze o objekt zájmu mineralogů a chemiků, protože přírodní zeolity se kvůli velkému množství nečistot a nedostatečně přesně definovanému složení pro většinu průmyslových aplikací příliš nehodily. Byl to právě již zmíněný R. M. Barrer, který v roce 1948 publikoval první syntézy několika zeolitových materiálů proveditelné v průmyslovém měřítku – konkrétně se jednalo například o syntetický ekvivalent minerálu mordenit¹⁵. Barrerova práce pak dál vedla R. M. Milтона a D. W. Brecka (pracující pro společnost Linde Air Product – filiálku společnosti Union Carbide) k další práci v oblasti syntézy zeolitů. Toto jejich úsilí vedlo k vyvinutí syntéz několika dodnes průmyslově velmi významných zeolitových materiálů – konkrétně materiálů známých jako A, X a Y (názvosloví užívané v zeolitové chemii bude vysvětleno v následující kapitole)¹⁶.



Obrázek 2: R. M. Milton (vlevo) a R. M. Barrer (vpravo)¹⁷

V roce 1954 začala společnost Union Carbide tyto nově vyvinuté materiály prodávat pro aplikace v čistících a separačních procesech.¹⁶

Objev těchto relativně dostupných a snadno proveditelných průmyslových syntéz následně vedl k obrovskému zvýšení zájmu o zeolitové materiály. Studium jejich vlastností se výrazně zintenzivnilo, výzkum taktéž vedl rychle k objevu dalších struktur, často zatím neobjevených v přírodě. Tyto nově vyvíjené materiály začaly poté velmi rychle nacházet využití pro různé aplikace. Např. v roce 1959 začala již zmíněná společnost Union Carbide prodávat zeolitové materiály pro jimi vyvinutý tzv. IsoSiv proces, což bylo první průmyslové využití molekulově-sítového efektu – konkrétně se jednalo o separaci izoparafínů¹⁶. Ve stejném roce začala stejná společnost též prodávat katalyzátor (na bázi zeolitu Y) pro některé izomerace¹⁶. Významným milníkem bylo též objevení průmyslových syntéz tzv. pentasilových zeolitů typu ZSM-5 firmou Mobil Oil na konci 60. let¹⁶. Materiály na bázi tohoto zeolitu jsou dodnes užívány v mnoha průmyslových aplikacích (obzvláště v petrochemickém průmyslu). Od té doby zájem o zeolitové materiály neutuchá.

Obrovský rozmach využití syntetických zeolitových materiálů lze též ilustrovat následujícími čísly: na konci 50. let jich bylo produkováno kolem 100 t/rok, v roce 1975 to již bylo 60 000 t/rok, v roce 1987 to pak bylo 460 000 t/rok, v roce 1994 to už bylo 1 200 000 t/rok¹⁸ a v roce 2008 to bylo 1 800 000 t/rok¹⁶. Od té doby celková produkce zeolitů (jak syntetických, tak přírodních) dále roste.

Objemově jsou nejvíce stále využívány přírodní zeolity (v roce 2008 se jednalo o zhruba 2 900 000 tun). Tyto materiály se převážně používají jako příměs do různých stavebních materiálů (např. do cementů)¹⁶. Další uplatnění nacházejí tyto materiály v zemědělství – konkrétně se používají v hnojivech jako příměsi podporující zadržování vody a schopné provádět iontovou výměnu, čímž vytváří vhodnější půdní složení¹⁹. Jejich další využití je oproti syntetickým zeolitům velmi omezené z již zmíněných důvodů.¹⁶

Co se týká syntetických zeolitů, tak jejich drtivá většina se používá jako iontoměniče, katalyzátory, nebo adsorbenty. Objemově zdaleka nejvýznamnější aplikace je iontová výměna – např. v roce 2008 bylo zhruba 72 % veškerých vyprodukovaných syntetických zeolitů využito právě za tímto účelem (jednalo se zhruba o 1 270 000 tun z celkových vyprodukovaných 1 800 000 tun všech syntetických zeolitů)¹⁶. Zeolity se za tímto účelem používají téměř výhradně jako příměs do pracích prášků, jejímž cílem je změkčení vody – tj. náhrada vápenatých a hořečnatých iontů, které se ve vodě nacházejí, za sodné ionty. V této

aplikaci je využita schopnost zeolitů vratně vyměňovat své mimomřížkové kationty. Zeolity v pracích prášcích nahradily dříve používané iontoměniče na bázi fosforečnanů (např. STPP – trifosforečnan pentasodný), které byly ze zdravotního a environmentálního hlediska problematické. Zeolity jsou oproti tomu zdravotně nezávadné a lze je snadno z roztoku odfiltrovat, což u zmíněných fosforečnanových materiálů nebylo možné. Za tímto účelem jsou téměř výhradně používány materiály na bázi zeolitů A nebo P.¹⁸

Objemově druhým nejvýznamnějším odvětvím byla v roce 2008 heterogenní katalýza. Za tímto účelem bylo spotřebováno asi 17 % vyprodukovaných syntetických zeolitů (zhruba 300 000 tun), přičemž se ovšem finančně jednalo o asi 55 % celkového trhu se syntetickými zeolity. Zdaleka nejvýznamnější oblast zeolitové katalýzy je jednoznačně petrochemie. Konkrétně na fluidní katalytické krakování (FCC) bylo v roce 2008 spotřebováno až 95 % všech syntetických zeolitů, které byly spotřebovány jako katalyzátory – zde má dominantní roli zeolit Y.¹⁶ Za tímto účelem se využívá schopnost zeolitových materiálů fungovat jako pevná kyselina – používají se materiály, které mají jako mimomřížkové kationty vodíkové kationty. Tyto materiály pak mohou v chemických procesech, jakožto heterogenní katalyzátory, plnit roli původně používaných minerálních kyselin. Obrovská výhoda heterogenních katalyzátorů je, že při těchto procesech nevzniká žádný kyselý odpad. Zeolity mají oproti jiným pevným katalyzátorům ještě další výhody navíc. Například v některých případech lze u bočních reakcí využít strukturu jejich mřížky pro selektivní produkci pouze některých produktů v závislosti na jejich prostorové struktuře – tvarová selektivita. Tímto v podstatě plní zeolity zároveň roli katalyzátoru i separátoru. Kromě FCC jsou zeolitové katalyzátory využívány v menším měřítku i v dalších aplikacích – nejvýznamnější jsou např. konverze methanolu na uhlovodíky, alkylace aromátů, izomerace, oligomerace, hydratace alkenů aj.^{16, 18}

Třetím nejvýznamnějším odvětvím, co se celkové spotřeby syntetických zeolitů týče, jsou aplikace v adsorpčních a membránových procesech. Pro tyto aplikace se konkrétně v roce 2008 spotřebovalo 10 % vyprodukovaných syntetických zeolitů (což odpovídalo zhruba 180 000 tunám)¹⁶. Hlavními aplikacemi jsou separační, čistící, a hlavně sušící procesy jak v plynné, tak v kapalně fázi. Pro adsorpci vody jsou využívány zejména zeolity typu A a X. Sušících procesů užívajících zeolitové adsorbenty je celá řada, mezi nejvýznamnější sušící procesy patří sušení vzduchu a zemního plynu, ale zeolity jsou používány též pro sušení některých reakčních směsí a dalších technických plynů¹⁶. Mimo odstraňování vlhkosti se zeolity používají i pro řadu dalších čistících procesů. Mezi nejvýznamnější patří např.

odstraňování oxidu uhličitého z různých jiných technických plynů (např. ze zemního plynu). Pomocí zeolitových adsorbentů lze též z různých technických plynů odstraňovat zbytkový sulfan, oxidy dusíky a oxidy síry¹⁸. Podobně jako u sušení jsou i v těchto aplikacích nejzavedenější zeolitové materiály typu A a X, popř. zeolity typu Y. Separacích procesů, které užívají zeolitových adsorbentů je také v současné době již vyvinuto velké množství. Zeolity jsou klíčové při separacích směsí obsahujících vodík – tyto procesy jsou prováděny většinou tak, že kromě vodíku dojde k adsorpci zbylých komponent směsi a zbylý plyn obsahuje převážně vodík. K tomuto zpracování dochází např. při parním reformování zemního plynu. Další významnou aplikací je separace kyslíku ze vzduchu. Tento proces není schopen poskytnout ani zdaleka tak čisté produkty jako tradiční frakční rektifikace zkapalněného vzduchu (např. Lindeho proces), ale pro účely, kde postačuje kyslík o čistotě zhruba 95 %, se jedná o výrazně levnější alternativu¹⁶. Další, již méně významné aplikace jsou např.: separace kyslíku a ozonu, separace vyšších n-alkanů od ekvivalentních iso-alkanů, popř. separace různých xylenových izomerů.^{16, 18} Existuje hned několik základních mechanismů, kterými jsou všechny tyto separační a čistící procesy prováděny, o těch bude pojednáno v kapitole 1.2.3 „Mechanismy adsorpčních separací“.

Mimo těchto tří stěžejních oblastí se syntetické zeolity používají (spíše okrajově popř. pouze na experimentální bázi) i v mnoha dalších aplikacích (v roce 2008 to odpovídalo zbylému zhruba 1 % celkové produkce syntetických zeolitů). Je zkoumáno například jejich možné užití jako nosičů různých (většinou nebezpečných) látek. Zde je velmi významné například skladování vodíku v adsorbované formě na zeolitových materiálech za vysokého tlaku²⁰. Dále je s nimi např. experimentováno v medicíně jako s materiály, které mohou, díky své schopnosti adsorbovat vodu a některé krevní bílkoviny, zastavovat nebo zpomalovat krvácení²¹⁻²².

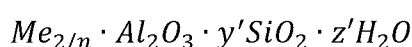
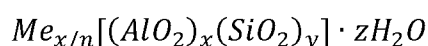
1.1.2 Názvosloví a struktura zeolitů

Z historických důvodů má většinou každý důležitější zeolitový materiál hned několik označení. Na počátku byly zeolity objevovány mineralogy – zeolity, které se také vyskytují jako přírodní materiály, mají tedy vždy mineralogické označení (např.: chabazit, sodalit, stilbit, ...). Když začaly být zeolity syntetizovány na průmyslové bázi, bylo běžné, že společnosti dávaly svým produktům nějaká kódová označení – často se jednalo o písmena z latinské nebo řecké abecedy nebo například nějaké zkratky. Lze zmínit například materiály A, Y a X prodávané společností Union Carbide, nebo materiály Alpha, Omega a ZSM-5 prodávané společností Mobil Oil (ZSM je zkratka pro „Zeolite Socony Mobil“). Z důvodu

této zdánlivé libovlnosti pojmenovávání nových materiálů byla v roce 1977 založena komise při IUPAC („The Structure Commission of the International Zeolite Association“), která zavedla nové sjednocené názvosloví pro všechny známé zeolitové materiály – každá struktura dostala třípísmenný kód¹⁶. Například výše zmíněné materiály dostaly následující označení: chabazit – **CHA**, sodalit – **SOD**, stilbit – **STI**, A, Alpha – **LTA**, X, Y – **FAU**, Omega – **MAZ**, ZSM-5 – **MFI** (materiály X a Y jsou ve skutečnosti materiály o stejné krystalické struktuře, pouze jiném chemickém složení, to stejné platí pro materiály A a Alpha)²³

Jak již bylo naznačeno v první kapitole, existuje velké množství různých struktur zeolitových materiálů. Konkrétně v současné době (únor 2020) udává mezinárodní zeolitová asociace IZA celkem 237 různých identifikovaných struktur²³. Všechny tyto struktury mají ovšem totožný chemický základ. Každý zeolit je hlinito-křemičitanovým materiálem, který se na mikroskopické úrovni skládá ze siloxanových $[\text{SiO}_4]^{4-}$, a alumoxanových $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedrů, kde každé dva sousední tetraedry sdílí jeden kyslíkový atom. Tyto tetraedry představují primární stavební jednotky (PBU – primary building unit) zeolitových materiálů. Pro zeolitové materiály platí, že tetraedrů obsahujících hliník je ovšem vždy méně než tetraedrů obsahujících křemík (nebo maximálně stejné množství), protože vazby Al – O – Al nejsou v zeolitech přípustné vzhledem k jejich nižší stabilitě – tzv. Löwensteinovo pravidlo²⁴. Tyto tetraedry se pak spojují do větších útvarů (nejčastěji např. kruhů), které představují sekundární stavební jednotky (SBU – secondary building unit). Vzhledem k tomu, že atomy hliníku mají v tomto uspořádání ve svém blízkém okolí na místo svých obvyklých tří elektronů elektrony čtyři, tak jejich přítomnost vnáší do mřížky jako takové záporný náboj, který je nutné kompenzovat. Za tímto účelem jsou v prázdných prostorách zeolitových struktur (póry, dutiny) na předem daných místech koordinovány mimo-mřížkové kationty – nejčastěji se jedná o kationty alkalických kovů, kovů alkalických zemin, H^+ , NH_4^+ , ale přítomny mohou být i další kationty. Mimo-mřížkové kationty je obecně v zeolitových materiálech možné reverzibilně vyměňovat.

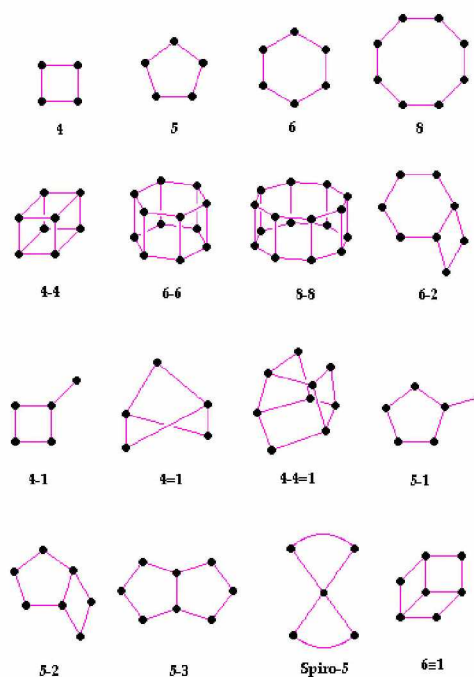
Předpokládáme-li, že zeolitový materiál obsahuje pouze jeden druh mimo-mřížkových kationtů, pak je možné zeolitové materiály popsat následujícími vzorci¹⁶:



kde pro první vzorec platí, že Me je mimo-mřížkový kationt, n je jeho náboj, x je počet hliníků v elementární buňce, y je počet křemíků v elementární buňce (dle Löwensteinova

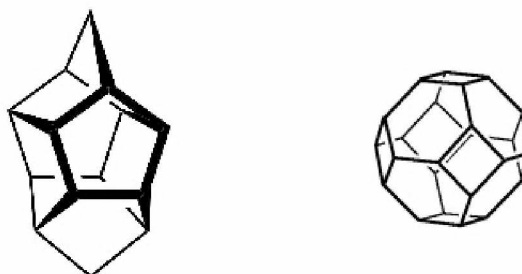
pravidla musí platit, že $y \geq x$) a z je počet molekul vody v jedné elementární buňce. Druhý vzorec není vztažen na elementární buňku, ale na jednu hypotetickou molekulu Al_2O_3 – tj. zde platí, že y' je dvojnásobek poměru Si/Al a z' je dvojnásobek poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$. Přestože první vzorec popisuje zeolitový materiál lépe, v literatuře se stále nejčastěji uvádí pro svoji jednoduchost druhý vzorec.

Již zmíněných sekundárních stavebních jednotek je v zeolitech celá řada. Časté příklady jsou na obrázku 3.



Obrázek 3: Příklady sekundární stavebních jednotek v zeolitových materiálech²⁵

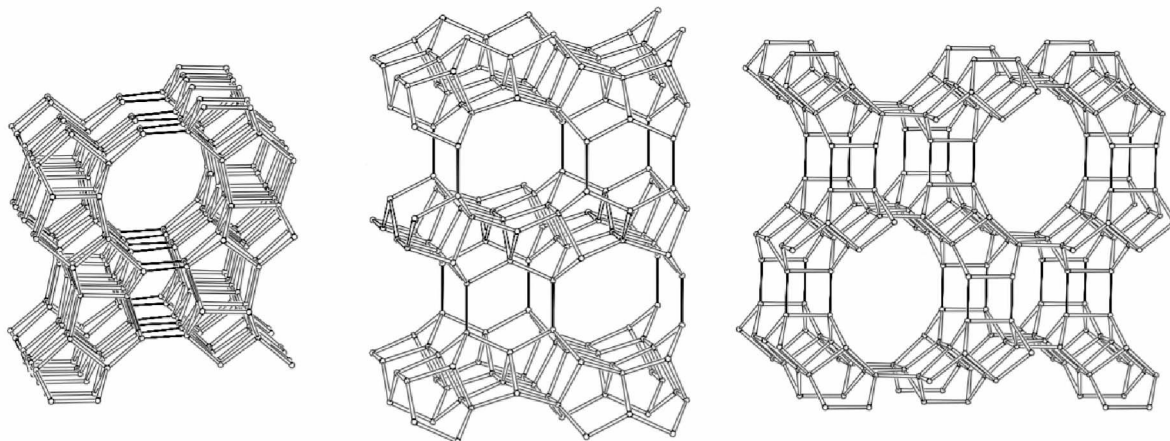
Tyto sekundární stavební jednotky se pak dále spojují a vytváří další komplikovanější motivy. Zde stojí za zmínku sodalitová a pentasilová strukturální jednotka (viz obrázek 4).



Obrázek 4: Pentasilová²⁶ (vlevo) a sodalitová²⁷ (vpravo) strukturální jednotka

Na bázi těchto dvou prostorových segmentů jsou totiž postaveny struktury mnoha průmyslově klíčových zeolitových materiálů.

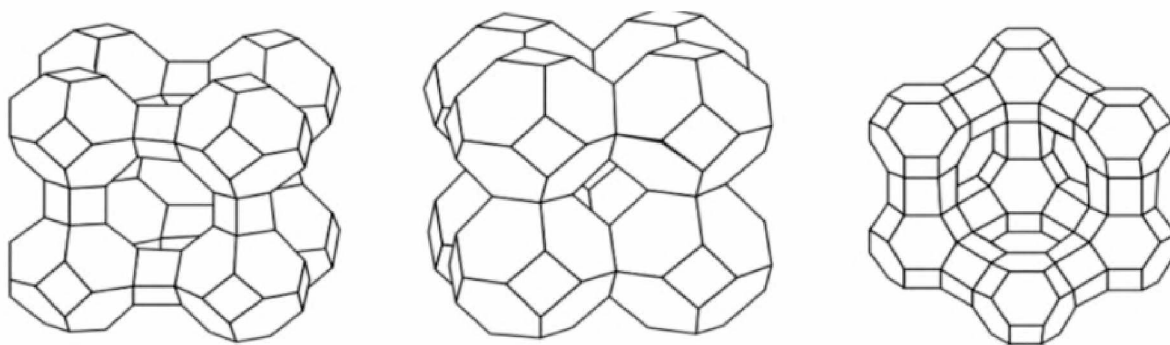
Významné zeolitové materiály složené z pentasilových strukturních jednotek jsou například zeolity typu ZSM-5 (**MFI**), ferrierit (**FER**) a mordenit (**MOR**). Nákresy jejich struktur jsou na obrázku 5.



Obrázek 5: Struktury významných pentasilových zeolitů (zleva doprava MFI, FER, MOR)²⁸⁻³⁰

Pro zeolity složené z pentasilových jednotek je charakteristické, že v jejich strukturách se nenacházejí žádné objemné kavity. Místo toho jsou prázdné vnitřní prostory dány soustavou kanálů – často i více druhů kanálů šířícími se ve směru více os, které se různé protínají. Kanály mohou být jak kruhového (např. u **FER**), tak oválného průřezu (např. u **MFI** a **MOR**) a v prostoru se mohou šířit jak lineárně, tak i nelineárně, jako například lomené kanály v MFI (anglicky „zig-zag“).

Nejvýznamnějšími zástupci zeolitových materiálů složených ze sodalitových jednotek jsou zeolity typu X a Y (**FAU**) a A (**LTA**). Nákresy jejich struktur jsou na obrázku 6 (pro ilustraci je tam dále uvedena struktura sodalitu – **SOD**).



Obrázek 6: Struktury významných sodalitových zeolitů (zleva doprava LTA, SOD, FAU)³¹

Oproti zeolitům složeným z pentasilových jednotek je klíčovým motivem struktur zeolitů složených ze sodalitových jednotek přítomnost velmi dobře definovaných dutin propojených

vstupními okny. U třech uvedených materiálů je z těchto kanálů a dutin vytvořen trojrozměrný systém. Objem dutin a průměr kanálů závisí na způsobu, jakým jsou sodalitové jednotky k sobě vázány. Například u sodalitu dochází k přímému spojení sodalitových jednotek přes své čtyřčlenné kruhy, což vytváří strukturu o velmi malých vstupních oknech a dutině s nevelkým objemem. V případě zeolitu LTA jsou sodalitové jednotky opět spojené přes své čtyřčlenné kruhy, ale za přítomnosti dalšího čtyřčlenného čtvercového segmentu. Toto uspořádání výrazně zvětšuje velikost vstupních oken a objem dutiny. Konečně, u zeolitu FAU je vytvořena struktura s největšími vstupními okny a objemem kavity, protože ke spojení sodalitových jednotek dochází přes jejich šestičlenné kruhy, za přítomnosti dalšího šestičlenného segmentu.

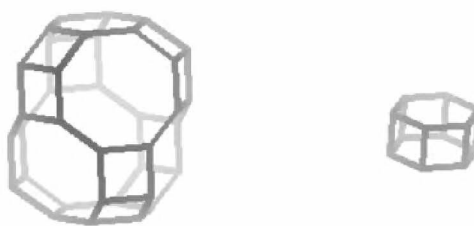
1.1.3 Zeolity typu CHA

Předmětem studia této diplomové práce jsou zeolitové materiály typu **CHA**. Materiál tohoto typu byl poprvé, jakožto nerost, objeven a popsán již v roce 1772 rakouským osvícenským učencem Ignácem Antonínem Bornem². Z hlediska kontextu naší země není bez zajímavosti, že Born strávil velkou část svého života v Praze, kde byla mimo jiné právě publikována zmíněná práce, ve které je chabazit (jím tehdy pojmenován jako „zeolithus crystallisatus cubicus Islandiae“, což lze přeložit jako „Islandský krystalický krychlový zeolit“) poprvé popsán. Současný název navrhl v roce 1792 francouzský přírodovědec Louis-Augustin Bosc d'Antic³². Výraz pochází z řeckého slova χαβάζιος (chabazios), které označuje jeden ze dvaceti kamenů ve starořecké básni Περὶ λίθων (Peri lithón) opěvující krásu kamenů, připisované samotnému Orfeovi.



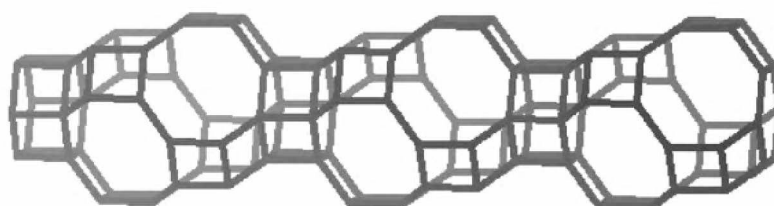
Obrázek 7: Krystaly přírodního chabazitu³³

Chabazitová krystalická mřížka se skládá ze dvou opakujících se prostorových segmentů – charakteristické chabazitové cely a šestibokého hranolu (anglicky „double six ring“, tj. D6R) (viz obrázek 8)



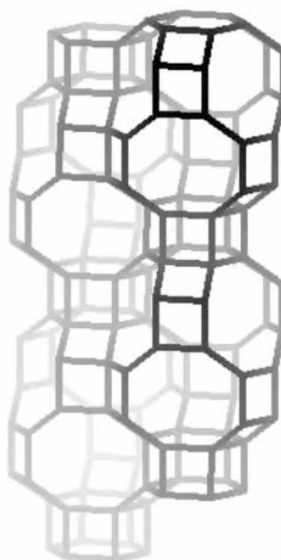
Obrázek 8: Chabazitová cela (vlevo) a D6R (vpravo)³⁴

Spojením chabazitových cel pomocí šestibokých hranolů přes své šestičlenné kruhy (na obrázku jsou tyto kruhy v chabazitové cele nahoře a dole) jsou vytvořeny jakési „sloupy“ (viz obrázek 9).



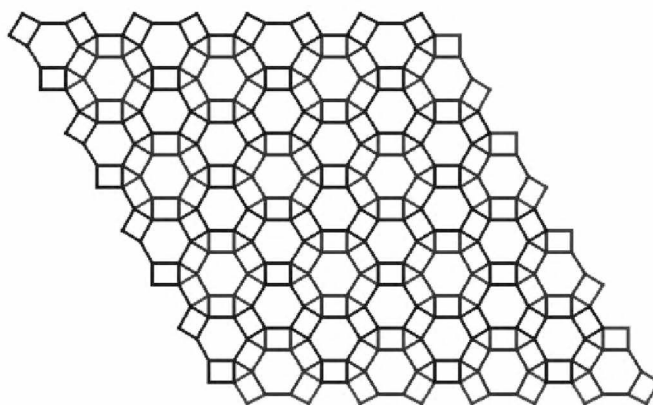
Obrázek 9: Chabazitové cely pospojované pomocí D6R³⁴

Postavením těchto „sloupů“ vedle sebe (tj. jejich vzájemným spojením přes své čtyřčlenné a osmičlenné kruhy) pak vznikne celá chabazitová mřížka (viz obrázek 10).



Obrázek 10: Chabazitová mřížka³⁴

Půdorys této struktury má pak hexagonální uspořádání (viz obrázek 11).



Obrázek 11: Půdorys chabazitové struktury³⁴

Výše popsaná struktura vytváří trojrozměrný systém vzájemně propojených kanálů obsahujících dutiny (každá dutina je v podstatě přímo výše popsaná chabazitová klec) s osmičlennými vstupními okny o průměru 0,38 nm³⁵. Toto uspořádání činí chabazitové materiály vhodné pro různé, převážně adsorpčně-separační aplikace, protože přes výše popsaná osmičlenná vstupní okna mohou pronikat pouze některé molekuly plynů, zatímco jiné do struktury difundují velmi špatně. Další skutečnost činící chabazit pro adsorpční aplikace zajímavým je jeho relativně velká adsorpční kapacita způsobená poměrně velkým objemem chabazitových klecí (tj. dutin ve své struktuře).

Velmi důležitý poznatek, týkající se chabazitové struktury, je skutečnost, že všechny T-atomy (atomy křemíku nebo hliníku) jsou z hlediska symetrie vzájemně totožné (tj. existuje pouze jedna T-pozice). Tato skutečnost například značně usnadňuje teoretické modelování jevů probíhajících na materiálech s touto mřížkou.

Jak již bylo naznačeno, je chabazit jedním ze zeolitů, které našly svoje uplatnění v praxi (navzdory tomu, že je známo více než dvě stě struktur, v praxi je jich využíváno pouze několik). Nejvýznamnější využití materiálů na bázi chabazitové mřížky je proces MTO („methanol to olefins“), resp. proces DMTO („dimethylether or methanol to olefins“)³⁶. Tyto dva procesy nachází své využití, protože je díky nim možné převádět základní suroviny jako uhlí nebo zemní plyn (které jsou nejprve oxidovány na alkohol nebo ether) na mnohem hodnotnější alkeny, jež jsou díky své reaktivitě použitelné v mnoha dalších procesech, a na trhu jich je obecně nedostatek. Pro účely této reakce se používá materiál s triviálním názvem SAPO-34, což je materiál s totožnou konfigurací mřížky jako běžný zeolit typu **CHA**, ovšem s tím rozdílem, že kromě křemíkových a hliníkových atomů jsou do mřížky ještě zakomponovány atomy fosforu. Přítomnost těchto atomů pak výrazně zvyšuje katalytickou aktivitu materiálu. Mechanismus této reakce je komplikovaný a není doposud úplně známý,

nicméně bylo experimentálně prokázáno, že přítomnost charakteristických osmičlenných oken ve struktuře katalyzátoru je klíčová³⁶. Kromě procesu MTO (či DMTO) se materiál SAPO-34 jeví též vhodným i pro aplikaci v procesu STO („synthesis gas to olefins“)³⁷.

Druhou významnou komerční aplikací chabazitových materiálů je selektivní katalytická redukce nitrozních plynů amoniakem ($\text{NH}_3\text{-SCR-NO}_x$)³⁸. Jedná se o proces, při kterém v oxidačním prostředí na katalyzátoru reaguje amoniak s nitrozními plyny za vzniku dusíku a vody. Pro stacionární zdroje (elektrárny, chemické výroby atd.) se jedná o nejvýznamnější způsob odstraňování nitrozních plynů. V této aplikaci se nejčastěji užívá zeolitový materiál s triviálním názvem SSZ-13 (mající taktéž strukturu **CHA**), který obsahuje mimo-mřížkové měďnaté kationty. Tyto kationty mají rozhodující roli pro chemickou reakci jako takovou. Pro tento proces byly též testovány materiály SAPO-34, taktéž s mimo-mřížkovými měďnatými kationty, které také poskytují velmi dobré výsledky.³⁹

Další aplikací chabazitových materiálů je čištění technických plynů, popř. separace jejich složek. Jedná se především o odstraňování dusíku a oxidu uhličitého, jež představují u většiny technických plynů často přítomné nečistoty. Pro tyto procesy se zatím jeví výhodné membránové uspořádání, ale i náplňové uspořádání (fixed bed) je testováno. Pro tyto aplikace se používá již v kapitole 1.1.1. zmíněný molekulově-síťový efekt. Zjednodušeně řečeno, zeolitová membrána propustí přes svá osmičlenná vstupní okna pouze molekuly o dostatečně malém kinetickém průměru a rychlost jejich difuze je řízena jejich velikostí. Chabazitové materiály jsou pro tyto separace vhodné právě kvůli tomu, že malé molekuly (jako dusík, methan, oxid uhličitý atd.) mají kinetické průměry podobné velikosti jako je velikost osmičlenných vstupních oken do dutin chabazitové struktury. Konkrétním příkladem aplikace, která je již ve velkém měřítku prováděna, je například odstraňování dusíku ze zemního plynu na membráně, přičemž byly vyvinuty procesy užívající jak standardní chabazitový zeolitový materiál obsahující pouze křemík a hliník, tak i procesy využívající materiál SAPO-34 obsahující fosfor.⁴⁰ Patent existuje také pro ekvivalentní proces, pouze v náplňovém a nikoliv membránovém provedení. V tomto případě je užíván chabazitový zeolit s vápenatými mimo-mřížkovými kationty⁴¹. Dále je velmi intenzivně zkoumána možnost odstraňovat oxid uhličitý ze zemního plynu pomocí membrán ze chabazitových materiálů nebo jejich ekvivalentů obsahujících fosfor (SAPO-34)⁴²⁻⁴⁵. Ještě jsem pro tuto aplikaci ovšem nenalezl žádný příklad velkotonážního procesu. Touto tematikou se mimo jiné zabývá tato diplomová práce.

Příkladem dalšího využití, které již bylo patentováno, je například separace směsi propanu a propenu na adsorbentu na bázi chabazitu⁴⁶. V tomto případě je využíváno skutečnosti, že zatímco propen se přes osmičlenná vstupní okna do dutin struktury materiálu dostává (i když pouze velmi pomalu), tak propan přes tyto vstupní okna nedifunduje.

Konečně se chabazitové materiály využívají v některých aplikacích i jako iontoměniče. Zavedenou aplikací je například odstraňování amonných kationtů z vody⁴⁷. Za tímto účelem lze pro dosažení žádaného efektu využívat i některé čistější přírodní materiály. Odstraněním amonných kationtů z vody dochází k jejich hromadění v použitém zeolitu. Tyto amonné kationty pak lze z adsorbentu znovu získat. Díky své ionto-výměnné schopnosti se chabazitové materiály též používají pro odstraňování těžkých kovů z jimi kontaminovaných roztoků⁴⁸, popř. jako příměsi do hnojiv pro zlepšení chemického složení půdy a lepší zadržování vody¹⁹. Zde je ovšem nutné dodat, že pro tyto aplikace se běžně používají i jiné zeolity a spíše záleží na jejich dostupnosti než na specifických vlastnostech chabazitových materiálů.

1.2 Adsorpce

1.2.1 Základní pojmy

Pojem adsorpce obecně popisuje jev, při kterém se ve vícesložkovém systému v bezprostřední blízkosti povrchového rozhraní dvou fází mění koncentrace určité složky (nebo složek) v porovnání s koncentrací v objemové fázi (z pohledu sledované složky se může jednat buď o pozitivní adsorpci – v blízkosti povrchového rozhraní se koncentrace této složky zvyšuje v porovnání s koncentrací v objemové fázi, nebo o negativní adsorpci – v blízkosti povrchového rozhraní se koncentrace této složky snižuje v porovnání s koncentrací v objemové fázi). O adsorpci lze obecně hovořit u všech systémů, kde vzniká jasně definované povrchové rozhraní a kde alespoň jedna fáze je fluidní (plynná nebo kapalná) (tj. v systémech o libovolných dvou fázích vyjma systému o dvou pevných fázích). Adsorpce je obecně vždy samovolný jev. Opačným jevem k adsorpci je desorpce. Vzhledem k tomu, že předmětem studia této práce jsou systémy složené z pevné a plynné fáze, budou se následující definice vztahovat na tyto systémy.

Pevná látka, na jejímž povrchu k adsorpci dochází, se nazývá adsorbent. Složka plynu, která se může adsorbovat, se nazývá adsorptiv. Již adsorbovaná látka je pak označována jako adsorbát. Místo na povrchu adsorbentu, kde dochází k navázání adsorptivu (či se kterým adsorptiv interaguje) se nazývá aktivní (adsorpční) centrum. Podle charakteru interakce mezi

adsorbentem a adsorbátem se adsorpce dá rozdělit na fyzikální adsorpci (tzv. fyzisorpci) a na chemickou adsorpci (tzv. chemisorpci). V případě fyzisorpce dochází k interakci adsorbátu a adsorbentu pomocí slabých interakcí. Během fyzisorpce velmi často dochází k adsorpci do více vrstev, protože interakce mezi adsorbentem a adsorbátem jsou srovnatelné silou a povahou s interakcemi mezi dvěma molekulami adsorbátu. O fyzisorpci lze též říct, že se jedná o vratný jev, přičemž fyzisorpční rovnováhu lze velmi snadno ovlivnit změnou fyzikálních podmínek (často stačí změna tlaku). Naopak v případě chemisorpce je interakce adsorbátu a adsorbentu zprostředkována kovalentními vazbami za vzniku maximálně monovrstvy adsorbátu. Chemisorpce může být vratná i nevratná v závislosti na síle a povaze vzniklé vazby (může dojít i ke změně chemického složení molekuly adsorbátu), přičemž chemisorpční rovnováhu lze změnou podmínek ovlivnit výrazně hůře než fyzisorpční rovnováhu (obvykle je nutné pro dosažení měřitelné rychlosti desorpce mimo snížení tlaku zvýšit teplotu).

1.2.2 Popis adsorpční rovnováhy pevný adsorbent-plynný adsorptiv

Pro teoretický popis kvantitativního průběhu adsorpčních rovnováh existuje rozsáhlý matematický aparát (podrobně rozpracovaný například v knize „Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics“, kterou napsal Duong D. Do⁴⁹). V rámci této diplomové práce se omezují pouze na uvedení vztahů, které jsou v této konkrétní práci používány.

Nejpoužívanější závislost, která se pro kvantitativní popis adsorpčních rovnováh používá, je tzv. adsorpční izoterma. Obecně se jedná o následující závislost:

$$n_{ads} = f(p)_{T = konst.} \quad (1)$$

Adsorbované látkové množství adsorptivu (n_{ads}) se převážně vztahuje na navážku adsorbentu. V literatuře lze taktéž nalézt vyjádření adsorbovaného látkového množství adsorptivu pomocí volumetrických údajů (tzv. adsorbovaného objemu). Tím je dnes téměř vždy míněn objem, jež by adsorbované látkové množství adsorptivu zaujímalo při normálních podmínkách ($T = 273,15 \text{ K}$; $p = 101\,325 \text{ Pa}$). Pokud zanedbáme odchylky od stavového chování ideálního plynu, pak platí prostý přepočet:

$$n_{ads} = \frac{V_{ads}}{V_m} \approx \frac{V_{ads}}{22,4138 \frac{dm^3}{mol}} \quad (2)$$

U jednotky takto vypočítaného objemu se v literatuře dopisuje zkratka STP (angl. „standard temperature and pressure“).

Významnou teoretickou adsorpční izotermou je tzv. Langmuirova izoterma (rovnice 3), která byla odvozena na základě kinetických představ o dynamické rovnováze při platnosti několika zjednodušujících předpokladů. Zprvce se předpokládá, že každý adsorbent má konečné dané množství energeticky rovnocenných center. Dále se předpokládá, že na každé adsorpční centrum může být navázána pouze jedna částice adsorptivu. U těchto částic adsorbátu se pak předpokládá, že mezi sebou neinteragují. A konečně se předpokládá, že adsorpce probíhá vratně.

$$n_{ads} = n_{max} \frac{bp}{1 + bp} \quad (3)$$

V této rovnici n_{max} vyjadřuje maximální možné adsorbovatelné látkové množství (adsorbované látkové množství pro prostředí, kde tlak adsorptivu limituje do nekonečna) a konstanta b představuje poměr rychlostních konstant adsorpce a desorpce, má tedy charakter rovnovážné konstanty. Parametr b je závislý na teplotě dle rovnice 4, přičemž z exponentu je možné získat hodnotu adsorpčního tepla.

$$b = b_{max} e^{-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}} \quad (4)$$

Pro Langmuirovu izotermu platí, že při nízkých tlacích přechází do lineární závislosti (v podstatě do Henryho izotermy – viz rovnice 14) a při vysokých tlacích limituje do hodnoty adsorbovaného množství označovaného jako maximální adsorbovatelné množství nebo také maximální adsorpční kapacita.

Na základě Langmuirovy izotermy pak bylo odvozeno velké množství dalších teoretických nebo semi-empirických izoterm. Na adsorpční izotermy oxidu uhličitého a methanu měřené v rámci této diplomové práce byly kromě Langmuirova modelu dále aplikovány modely Freundlicha (rovnice 5), Těmkina (rovnice 6), Sipse (rovnice 7) a Tótha (rovnice 8) – všechny odvozeny z Langmuirova modelu. U všech těchto modelů je ovšem nutno dodat, že jejich parametry již nemají, na rozdíl od Langmuirovy izotermy, fyzikální význam.

Freundlichova izoterma (rovnice 5) byla původně určena empiricky. Nicméně později bylo zjištěno, že lze odvodit též z Langmuirovy izotermy za užití předpokladu, že adsorpční teplo není konstantní, ale že v závislosti na pokrytí logaritmicky klesá.

$$n_{ads} = kp^n \quad (5)$$

Konstanta n je většinou větší než jedna (jinak by izoterma byla konvexního charakteru, což není běžně). Freundlichova izoterma pro nízké, resp. vysoké tlaky, na rozdíl od Langmuirovy

izotermy, nepřechází na lineární závislost, resp. konstantní závislost. Protože pro tento model neexistuje limitní konstantní závislost, tak pomocí něj nelze stanovit hodnotu n_{max} .

Těmkinova izoterma (rovnice 6) byla určena obdobně jako Freundlichova izoterma nejprve empiricky, přičemž později bylo zjištěno, že lze odvodit z Langmuirovy izotermy podobně jako Freundlichova izoterma, s tím rozdílem, že předpokládá v závislosti na pokrytí lineární pokles adsorpčního tepla.

$$n_{ads} = A \ln(Bp) \quad (6)$$

Konstanta B tentokrát může nabývat teoreticky libovolných kladných hodnot. Stejně jako Freundlichova izoterma nevykazuje oblast lineární závislosti ani horní limitu. Opět tedy není možné pomocí tohoto modelu stanovit hodnotu n_{max} .

Sipsova izoterma (rovnice 7) vznikla v podstatě kombinací Langmuirova a Freundlichova modelu.

$$n_{ads} = n_{max} \frac{(bp)^{\frac{1}{n}}}{1 + (bp)^{\frac{1}{n}}} \quad (7)$$

Z tohoto modelu již je možné, oproti Freundlichovu a Těmkinovu modelu, stanovit hodnotu maximálního adsorbovaného množství n_{max} . Hodnota parametru n kvantitativně určuje odchylku chování izotermy od Langmuirovského chování (tj. míru energetické heterogenity povrchu adsorbentu). Oproti předchozím dvěma modelům přechází Sipsův model při vyšších tlacích na konstantní závislost. Na lineární závislost ovšem tento model při nižších tlacích nepřechází.

Posledním modelem, aplikovaným na změřené adsorpční izotermy oxidu uhličitého a methanu, byla Tóthova izoterma (rovnice 8). Tento model je ze všech výše uvedených adsorpčních modelů nejnovější, přičemž k jeho odvození vedla snaha vyřešit nedostatky výše uvedených modelů.

$$n_{ads} = n_{max} \frac{bp}{[(1 + bp)^t]^{1/t}} \quad (8)$$

Tento model je principiálně podobný Sipsovu modelu, přičemž obecně popisuje naměřené izotermy většinou podobně dobře. Podobně jako Sipsův model limituje Tóthův model při velkých tlacích do maximálního adsorbovaného množství. Nicméně oproti Sipsovu modelu limituje tento model při nižších tlacích do lineární závislosti, čímž splňuje vlastnosti obou limit Langmuirovy izotermy.

Pro popis dusíkové izotermy měřené pod kritickou teplotou (konkrétně při teplotě kapalného dusíku – 77,3 K) (jejichž měření je taktéž součástí této práce) se obvykle používá izoterma B.E.T. (rovnice 9) odvozená pro vícevrstvou adsorpci. Tato izoterma se většinou aplikuje pouze na rozsah relativních tlaků zhruba 0,05-0,3 (obecně to závisí na okolnostech). V případě této izotermy se v podstatě nejedná o nic jiného než o rozšíření Langmuirovy izotermy pro adsorpci do nekonečně velkého množství vrstev.

$$n_{ads} = n_m \frac{Cx}{(1-x)(1+Cx-x)} \quad (9)$$

V B.E.T. izotermě má parametr n_m význam adsorbovaného látkového množství odpovídajícího statistické monovrstvě (ve skutečnosti dochází u adsorpce dusíku při 77,3 K k adsorpci do vyšších vrstev ještě dříve, než vznikne monovrstva), parametr C udává svojí velikostí charakter izotermy (je závislý na teplotě, adsorpčním teple do první vrstvy a kondenzačním teple) a x představuje relativní tlak $x = p/p^\circ$, kde p° je tlak nasycených par (při dané teplotě měření).

Oba parametry se z této rovnice standardně získají pomocí modifikace do následné linearizované podoby (rovnice 10):

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{C-1}{n_m C} x + \frac{1}{n_m C} \quad (10)$$

Když se tato závislost vynese ve formě $\frac{x}{n(1-x)} = f(x)$, pak směrnici odpovídá výraz $\frac{C-1}{n_m C}$ a úseku výraz $\frac{1}{n_m C}$. Z těchto dvou výrazů se pak hledané parametry vypočítají.

Z parametru n_m izotermy B.E.T. se pak dá stanovit S_{BET} (rovnice 11), který má pro mikroporézní látky obecně spíše význam jakéhosi parametru, dle kterého lze porovnávat jednotlivé vzorky, než údaje o skutečném povrchu, protože model B.E.T. předpokládá rovinný povrch bez pórů.

$$S_{BET} = n_m N_A \Sigma \quad (11)$$

V této rovnici N_A je Avogadrova konstanta a Σ je povrch zaujímaný jednou molekulou adsorbátu (což v případě molekul dusíku je 0,162 nm²/molekula)

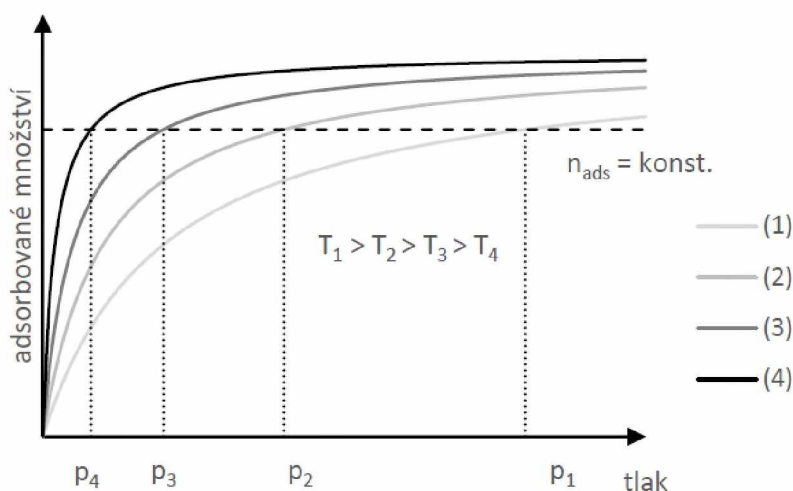
Z dusíkových izoterem se dále dají pomocí tzv. metody t-graf stanovit další parametry (objem mikropórů a vnější povrch). Tato metoda spočívá v porovnání adsorpčních dat, která se získají na zkoumaném vzorku, s adsorpčními daty získanými na neporézním materiálu (fungujícímu jako standard) se stejným nebo alespoň podobným chemickým charakterem. Pro

tyto účely se obvykle používá některá zvolená standardní izoterma (závislost tloušťky t adsorbované vrstvy na relativním tlaku x adsorbátu – vše na neporézním materiálu). Pro tuto práci jsem se rozhodl použít rovnici Harkinse a Jury⁴⁹ (rovnice 12).

$$t = \sqrt{\frac{0,1399}{0,0340 - \log x}} [nm] \quad (12)$$

Metoda t-graf jako taková pak spočívá ve vynesení naměřeného adsorbovaného množství na zkoumaném vzorku v závislosti na tloušťce adsorbované vrstvy na neporézním materiálu. Ze směrnic získaných lomených závislostí se pak vypočítá vnější povrch a povrch mikropórů, z úseku odpovídajícímu přímkové závislosti pro větší tloušťku vrstvy se pak vypočítá objem mikropórů. Podrobněji je celá metoda vysvětlena v literatuře⁴⁹.

Jsou-li adsorpční izotermy naměřeny pro daný plyn na daném adsorbentu za různých teplot, lze díky tzv. metodě izosterických řezů (viz obrázek 12) pro různá adsorbovaná látková množství odhadnout adsorpční tepla.



Obrázek 12: Metoda izosterických řezů

Principem této metody je vytvoření „řezu“ na grafu adsorpčních izoterm pro jedno zvolené adsorbované látkové množství. Na základě tohoto řezu pak pro každou izotermu lze získat dvojici tlaku a teploty. Z těchto hodnot se pak pomocí lineární regrese dá z rovnice 13 (což je v podstatě Clausius-Clapeyronova rovnice pro dvojici fází adsorbovaná vrstva – plynný adsorptiv) stanovit změna adsorpční entalpie.

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + konst. \quad (13)$$

V této rovnici je tentokrát p° standardní tlak ($p^\circ = 10^5$ Pa).

Jednoduchým způsobem je též možné vypočítat hodnotu adsorpčního tepla při nulovém pokrytí. Proloží-li se pro každou izotermu několik prvních bodů izotermy lineární funkcí (tj. Henryho izotermou – rovnice 14), pak ze závislosti směrnice (tj. vlastně rovnovážné konstanty) na teplotě lze adsorpční teplo vypočítat pomocí Van't Hoffovy izobary (rovnice 15).

$$n_{ads} = k(T) \cdot p \quad (14)$$

$$\ln k(T) = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + konst. \quad (15)$$

Byly-li naměřeny při stejné teplotě na stejných adsorbentech adsorpční izotermy pro více plynů, lze pomocí znalosti rovnic adsorpčních modelů vypočítat teoretické rovnovážné selektivity dle obecně platící rovnice 16 (platí jak pro experimentální, tak i pro teoreticky vypočítaná data).

$$S_{A/B} = \frac{x_A/y_A}{x_B/y_B} \quad (16)$$

V této rovnici x_i odpovídá molárnímu zlomku látky i v adsorbované vrstvě a y_i odpovídá molárnímu zlomku látky i v plynné fázi. Pro výpočet selektivity se molární zlomky látky v plynné fázi obvykle zvolí, zatímco molární zlomky látky v adsorbované vrstvě se musí stanovit. V případě experimentu (lze použít například metodu průřezových křivek) lze složení adsorbované vrstvy přímo určit. Jsou-li k dispozici pouze adsorpční izotermy jednotlivých čistých plynů, lze použít například teorii IAST (angl. „ideal adsorption solution theory“). Matematický aparát této teorie je komplikovaný, přičemž výsledná soustava rovnic pro komplikovanější adsorpční modely (jako například v této práci používaná Tóthova izoterma) není analyticky řešitelná a vyžaduje použití výpočetní techniky a numerických metod řešení. Matematický aparát této teorie ani používané počítačové algoritmy zde rozepisovat nebudu, lze je najít například v již uvedené knize „Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics“, kterou napsal Duong D. Do⁴⁹.

1.2.3 Mechanismy adsorpčních separací

Nejvýznamnější aplikací adsorpce jsou separační a čisticí procesy. Z toho důvodu považuji za účelné v této práci popsat základní molekulární mechanismy, kterými je možné tyto procesy provádět.

V literatuře jsou nejčastěji popsány tři odlišné mechanismy⁵⁰. Prvním mechanismem je rovnovážně řízená separace. V tomto případě se předpokládá, že do porézní struktury adsorbentu pronikají všechny druhy molekul a k separačnímu efektu dochází na bázi rozdílných termodynamických vlastností těchto molekul plynu (a že vše probíhá dokonale vratně). Na aktivní centra adsorbentu se přednostně navazují molekuly toho plynu, jehož adsorpce způsobí největší pokles adsorpční Gibbsovy energie. Zjednodušeně lze říct, že k separaci dochází na bázi odlišných sil interakcí mezi adsorbentem a různými molekulami adsorbátu. Struktura adsorbentu hraje v případě tohoto mechanismu roli pouze v tom, že spolu s aktivními centry spoluvytváří prostředí s určitými termodynamickými vlastnostmi.

Druhým mechanismem je kineticky řízená separace. Dle tohoto mechanismu dochází k separaci směsi plynu na základě rozdílných rychlostí ustalování rovnováhy pro různé plyny na daném adsorbentu (tj. na základě rozdílných rychlostí difuze různých molekul do pórů adsorbentu). Klíčovým parametrem, kterým je možné rychlost ustalování rovnováhy v těchto systémech kvantifikovat je difuzní koeficient. Oproti předchozímu mechanismu hraje v tomto případě struktura adsorbentu (konkrétně její nejužší místa – vstupní okna do kanálů, popř. dutin) bezprostřední klíčovou roli, protože její konfigurace přímo ovlivňuje difuzivitu různých plynů do daných adsorbentů.

Posledním mechanismem je stericky řízená separace. Tomuto mechanismu se též říká „molekulově-sítový efekt“. V podstatě se jedná o krajní případ kineticky řízené separace, kde některé složky plyné směsi ze sterických důvodů do struktury adsorbentu vůbec nejsou schopny difundovat, zatímco jiné složky do adsorbentu difundovat mohou.

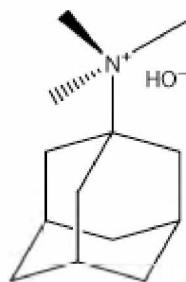
Zde je nutné dodat, že reálné separační procesy většinou neprobíhají pouze na bázi jednoho z těchto mechanismů, ale že často je pro získání kýženého separačního efektu užívána kombinace těchto mechanismů.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité materiály

V této diplomové práci byla studována adsorpce oxidu uhličitého a methanu na pěti vzorcích zeolitů typu **CHA** syntetizovaných na pracovišti Katedry fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze⁵¹. Konkrétně se jednalo o jeden vzorek čistě silikátového chabazitu a čtyři vzorky, které místo některých atomů křemíku obsahovaly izomorfne koordinované atomy jiného prvku (B, Al, Ga a Ti). Mimomřížkovými kationty v případě materiálů s izomorfne substituovanými trojmocnými prvky (B, Al, Ga) byly v těchto vzorcích vodíkové kationty.

Všechny vzorky byly syntetizovány hydrotermálně za pomoci templátu TMAdaOH (N,N,N-trimethyl-1-adamantanoniumhydroxid) (obrázek 13)



Obrázek 13: N,N,N-trimethyl-1-adamantanoniumový kationt⁵²

Vzorek čistě silikátového chabazitu byl syntetizován z reakčního gelu o složení 1 SiO₂ : 0,5 TMAdaOH: 0,5 HF: 3 H₂O při teplotě 160 °C po dobu 48 hodin. Po syntéze byl materiál kvůli odstranění templátu kalcinován při teplotě 600 °C (rychlost ohřevu byla 1 °C/min) po dobu 6 hodin.

Vzorky obsahující heterogenně substituované atomy hliníku, boru a galia byly syntetizovány ze směsi o následném poměrném molárním složení (tabulka 1)

Tabulka 1: Složení výchozích směsí pro syntézu vzorků Al-, B- a Ga-CHA

	SiO ₂	TMAdaOH	Al/B/Ga	H ₂ O
Al-CHA	1	0,5	0,05	44
B-CHA	1	0,4	0,2	44
Ga-CHA	1	0,4	0,05	44

Jako zdroj hliníku byl použit Al(OH)₃, jako zdroj boru H₃BO₃ a jako zdroj galia Ga(NO₃)₃·xH₂O. Zdrojem křemíku byla v případě Al-CHA vodná suspenze koloidní siliky o

koncentraci 40 hm. % a v případě B-CHA a Ga-CHA pyrogenní silika (angl. „fumed silica“). Ve všech třech případech bylo po ustálení složení gelu přidáno malé množství dříve syntetizovaného čistě silikátového chabazitu, jehož částice sloužily jako nukleační jádra. Syntéza všech těchto tří materiálů byla prováděna při teplotě 150 °C, přičemž pro Al-CHA a B-CHA trvala 24 hodin a pro Ga-CHA trvala 72 hodin. Po provedení syntézy byly vzorky kalcinovány stejným způsobem jako vzorek čistě silikátového CHA (tj. při teplotě 600 °C po dobu 6 hodin).

Vzorek Ti-CHA byl syntetizován obdobně jako ostatní vzorky heterogenně substituovaných CHA s tím rozdílem, že do výchozího reakčního gelu byl též přidán zdroj fluoru (podobně jako při syntéze čistě silikátového CHA). Reakční gel tvořilo 1 SiO₂ : 1,4 TMAdaOH : 0,05 TiO₂ : 1,4 HF : 6 H₂O. Zdrojem Ti byl pro účely této syntézy ethoxid titaničitý. Po ustálení složení reakční směsi bylo stejně jako u předchozích tří vzorků přidáno malé množství Si-CHA sloužícího jako zdroj nukleačních jader. Syntéza tohoto materiálu byla prováděna při teplotě 150 °C po dobu 30 h. Následná kalcinace byla opět provedena při teplotě 600 °C po dobu 6 hodin.

Kromě těchto adsorbentů byly též použity následující plyny (tabulka 2):

Tabulka 2: Seznam použitých plynů

Plyn	Čistota	dodavatel
Dusík	99,9999	Linde, a.s.
Helium	99,999	Linde, a.s.
oxid uhličitý	99,9996	Linde, a.s.
Methan	99,997	Linde, a.s.

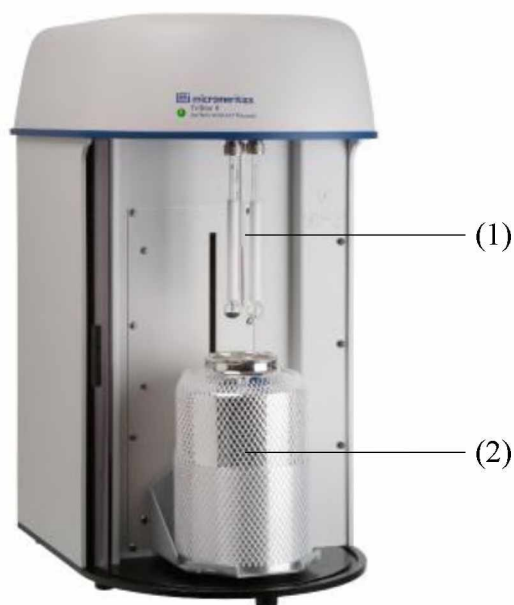
Difraktogramy a mikrofotografie studovaných zeolitů byly získány na pracovišti Katedry fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Pro změření difraktogramů byl použit přístroj D8 Advance společnosti Bruker AXS s grafitovým monochromátorem užívající záření s elektronovým přechodem Cu-K α v Bragg-Brentanově uspořádání. Použitým elektronovým mikroskopem byl přístroj Vega od společnosti TESCAN. Elementární složení bylo určeno pomocí emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES – Thermo Scientific iCAP 7000).

2.2 Použité aparatury na měření adsorpce a experimentální podmínky

K veškerým adsorpčním experimentům prováděným v rámci této diplomové práce byly využity dvě komerční volumetrické aparatury od společnosti Micromeritics (ASAP 2020 Plus Physisorption (obrázek 14) a Tristar II (obrázek 15)).



Obrázek 14: Příklad ASAP 2020 Plus Physisorption společnosti Micromeritics⁵³ (1 – odplynovací port, 2 – vymrazovací prsty v Dewarově nádobě s kapalným dusíkem, 3 – měřicí port, 4 – Dewarova nádoba s kapalným dusíkem pro udržování konstantní teploty během experimentu – pro teploty 0-80 °C se používá termostat na bázi Peltierových článků)



Obrázek 15: Příklad Tristar II společnosti Micromeritics⁵⁴ (1 – měřicí port umožňující tři měření naráz, 2 – Dewarova nádoba s kapalným dusíkem pro udržování konstantní teploty během experimentu)

Kromě těchto dvou aparatur byla též používána evakuační linka Smart VacPrep 067 (obrázek 16) pro předúpravu vzorků před vlastním měřením



Obrázek 16: Evakuační linka Smart VacPrep 067 společnosti Micromeritics⁵⁵

Adsorpce oxidu uhličitého a methanu byla měřena pouze na přístroji ASAP 2020 Plus Physisorption, zatímco adsorpce dusíku za teploty kapalného dusíku byla měřena na obou přístrojích.

U adsorpce dusíku byla konstantní teplota experimentu zajišťována ponořením kyvet do Dewarovy nádoby (viz obrázky 14 a 15) obsahující vroucí kapalný dusík. Na kyvetě byl během těchto experimentů nasazen porézní izotermální návlek, ve kterém se v důsledku kapilárních jevů velmi dobře drží kapalný dusík. Tímto bylo zajištěno, že i při snížení hladiny kapalného dusíku v Dewarově nádobě byla stále stejná část kyvety v prostředí o teplotě kapalného dusíku.

V případě adsorpce oxidu uhličitého a methanu při teplotách blízkých pokojové teplotě byl pro regulaci teploty využíván termostat Isotherm 0-80 °C (E-lab services, ČR) (obrázek 17) speciálně vyrobený pro sérii aparatur ASAP 2020. Tento termostat reguloval teplotu pomocí baterie Peltierových článků. Snímání teploty bylo prováděno platinovým senzorem. Teplota byla udržována v tomto termostatu na žádané teplotě s přesností $\pm 0,1$ °C. Při užívání tohoto termostatu se na kyvetu nasazoval hliníkový blok z důvodu usnadnění přenosu tepla a homogenizace teplotního pole.



Obrázek 17: Termostat Isotherm 0-80 °C

Evakuace všech aparatur byla obstarávána turbomolekulárními pumpami firmy Pfeiffer HiCube 80 (obrázek 18).



Obrázek 18: Turbomolekulární pumpa HiCube 80 společnosti Pfeiffer⁵⁶

Pro účely studia adsorpce na volumetrických aparaturách bylo od každého vzorku heterogenně substituovaného **CHA** naváženo zhruba (75 ± 10) mg. Navážka čistě silikátového **CHA** byla zhruba 140 mg. Vážení bylo prováděno na analytických vahách s přesností na pět desetinných míst.

Pokaždé před prvním experimentem byl po navážení vzorku povrch vyčištěn evakuací spojenou se zahřátím vzorku (buď na odplyňovací lince přístroje ASAP 2020 Plus Physisorption nebo na evakuační lince Smart VacPrep 067). Odplyňovací program byl následující:

V první (evakuační) fázi byl vzorek rychlostí $0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ zahříván na teplotu $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Tato evakuace byla prováděna rychlostí 1 Torr/s dokud nebylo dosaženo absolutního tlaku 1 Torr. Poté probíhala evakuace bez omezení až do tlaku 10 mTorr. Po dosažení tohoto tlaku byla odpočítána jedna hodina volné evakuace.

Ve druhé (zahřívací) fázi byl vzorek z teploty $110 \text{ }^\circ\text{C}$ zahříván rychlostí $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ až na teplotu $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Tato teplota pak byla udržována následujících 8 hodin za stálého odtahu plynné fáze. Po uplynutí této doby byl vzorek ponechán volně chladnout (nadále ve vakuu) až na teplotu $50 \text{ }^\circ\text{C}$, při které byla pak kyveta naplněna 800 Torr dusíku a příprava vzorku tím byla ukončena. Odplyněný vzorek byl opět zvážen na analytických vahách a veškerá adsorbovaná množství uváděná v diplomové práci byla vztažena vždy k hmotnosti odplyněných vzorků. Pro zabránění kontaktu odplyněného vzorku s okolním vzduchem při vážení a manipulaci s kyvetou, byly kyvety po celou dobu odplyňování i měření osazeny kulovými ventilkami pro uzavření kyvety při odpojení od portů aparatur.

Evakuace byla též prováděna i mezi sériemi experimentů s různými plyny. V tomto případě byl použit zkrácený program, kde v zahřívací fázi byla nastavena cílová teplota 200 °C, na které byl vzorek ponechán pouze jednu hodinu namísto osmi.

Po zahájení adsorpčního experimentu byla před samotným měřením adsorpce, jak pro dusíkové izotermy za nízké teploty, tak pro izotermy oxidu uhličitého a methanu při teplotě podobné pokojové teplotě, nejprve evakuací odstraněna dusíková atmosféra (kterou kyveta obsahovala po fázi úpravy vzorku). Po dosažení tlaku 10 mTorr byl vzorek dále evakuován tři a půl hodiny. Po této úvodní fázi byl pomocí expanze helia změřen volný objem kyvety. Po změření volného objemu byl vzorek dále po dobu dalších tří a půl hodin evakuován pro odstranění veškerého helia. Po této úvodní fázi experimentu byl prováděn samotný adsorpční experiment.

Adsorpce dusíku při teplotě kapalného dusíku byla měřena pro následující hodnoty relativních tlaků:

Tabulka 3: Hodnoty relativních tlaků, při kterých byla měřena adsorpce dusíku

relativní tlak p/p°							
0,01	0,08	0,2	0,34	0,48	0,62	0,76	0,9
0,02	0,09	0,22	0,36	0,5	0,64	0,78	0,92
0,03	0,1	0,24	0,38	0,52	0,66	0,8	0,94
0,04	0,12	0,26	0,4	0,54	0,68	0,82	0,96
0,05	0,14	0,28	0,42	0,56	0,7	0,84	0,98
0,06	0,16	0,3	0,44	0,58	0,72	0,86	0,995
0,07	0,18	0,32	0,46	0,6	0,74	0,88	-

Přičemž poté byla měřena i desorpční větev izotermy při následujících relativních tlacích:

Tabulka 4: Hodnoty relativních tlaků, při kterých byla měřena desorpce dusíku

relativní tlak p/p°				
0,98	0,84	0,7	0,56	0,42
0,96	0,82	0,68	0,54	0,4
0,94	0,8	0,66	0,52	0,38
0,92	0,78	0,64	0,5	0,36
0,9	0,76	0,62	0,48	0,34
0,88	0,74	0,6	0,46	0,32
0,86	0,72	0,58	0,44	0,3

Tlak par (kterým je nutné vydělit naměřený tlak, abychom získali relativní tlak) byl opakovaně měřen v průběhu experimentu v saturační trubici, která je integrální součástí konstrukce volumetrické aparatury

V případě adsorpce dusíku při teplotě varu kapalného dusíku byla jako kritérium rovnováhy nastavena změna tlaku nižší než 0,01 rel. % na pětisekundovém intervalu.

Adsorpce oxidu uhličitého a methanu byla měřena v rozsahu tlaků 0,1 – 800 Torr pro následující hodnoty absolutních tlaků:

Tabulka 5: Hodnoty tlaků, při kterých byla měřena adsorpce oxidu uhličitého a methanu

tlak [Torr]					
0,1	3	8	40	90	500
0,4	4	9	50	100	600
0,7	5	10	60	200	700
1	6	20	70	300	800
2	7	30	80	400	-

Pro měření adsorpce oxidu uhličitého a methanu byla jako kritérium rovnováhy nastavena změna tlaku nižší než 0,01 rel. % na dvacetisekundovém intervalu.

Adsorpce oxidu uhličitého a methanu byla měřena pro každou kombinaci adsorbent-adsorptiv vždy při třech teplotách 25 – 12,5 – 5 nebo 0 °C (použitou nejnižší teplotou bylo u některých vzorků 5 °C místo 0 °C, protože experimenty probíhaly v létě během horkého počasí a termostat měl problémy ustálit teplotu na hodnotě 0 °C).

2.3 Zpracování naměřených dat

Difraktogramy byly srovnány s modelovými difraktogramy získanými pomocí programu Mercury z odpovídajícího cif souboru struktury **CHA**, který je k dispozici na stránkách mezinárodní zeolitové asociace⁵⁷. Dále byly pomocí programu MAUD stanoveny Rietveldovou metodou velikosti jednotkových cel a vypočítány odpovídající objemy cel.

Dusíkové izotermny byly analyzovány pomocí softwaru MicroActive společnosti Micromeritics, prodávaném společně s měřicími aparaturami. Konkrétně byla pro každou izotermu stanovena hodnota S_{BET} dle standardního postupu (pro rozsahu relativních tlaků 0,05 – 0,3). Dále byly pomocí metody t-plot stanoveny hodnoty objemů mikropórů a vnějšího povrchu. Pro účely metody t-plot byla použita standardní izoterma Harkinse a Jury.

Naměřené izotermy oxidu uhličitého a methanu byly v softwaru OriginLab 2018 fitovány různými modely (konkrétně Langmuirovým, Freundlichovým, Těmkinovým, Sipsovým a Tóthovým). Ve všech případech byla data nejlépe proložena Sipsovým a Tóthovým modelem, přičemž některé izotermy byly též dobře popsány Langmuirovým modelem. Z důvodu jednotnosti byl pro popis všech izoterem zvolen Tóthův model.

Izosterická adsorpční tepla byla stanovena pomocí funkce „Heat of Adsorption“ obsažené v ovládacím softwaru aparatury ASAP 2020 Plus Physisorption společnosti Micromeritics. Tato funkce umožňuje pomocí numerické interpolace vypočítat pro libovolně zvolená adsorbovaná množství příslušné hodnoty tlaků pro izotermy při různých teplotách a následně z těchto dvojic hodnot teplota-tlak pomocí lineární regrese vypočítat samotná adsorpční tepla pro zvolená adsorbovaná množství.

Dále byla pro nejnižší adsorbovaná množství, pomocí Henryho izotermy, stanovena adsorpční tepla při nulovém pokrytí. Za tímto účelem bylo pro každou izotermu většinou použito prvních pět změřených bodů.

Vzhledem k tomu, že s určitou přesností bylo možné všechny naměřené izotermy proložit Langmuirovou izotermou, byla adsorpční tepla též vyhodnocena ze závislosti Langmuirova adsorpčního koeficientu na teplotě.

Teoretické rovnovážné selektivity byly vypočítány pomocí již připraveného programu v softwaru SciLab. Za účelem výpočtu selektivit bylo ve všech případech použito proložení Tóthovou izotermou.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Charakterizace vzorků

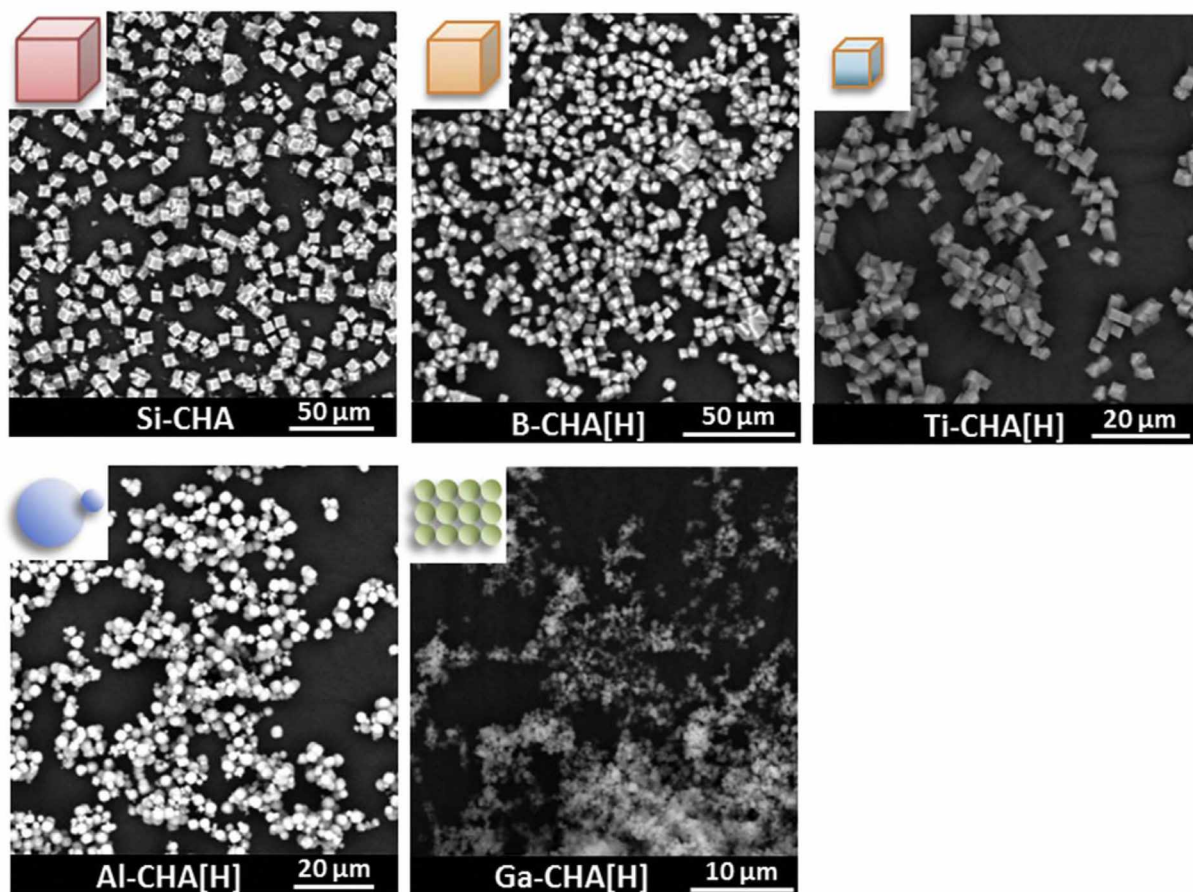
V tabulce 6 jsou pro vzorky s heterogenně substituovanými atomy uvedeny poměry Si/M stanovené pomocí ICP-OES. Pro srovnání jsou též uvedeny tyto poměry pro výchozí reakční směsi, ze kterých byly vzorky syntetizovány.

Tabulka 6: Elementární složení vzorků heterogenně substituovaných CHA

vzorek	Si/M v gelu	Si/M v produktu
B-CHA	5	$\rightarrow \infty$
Al-CHA	20	16,6
Ti-CHA	20	49,1
Ga-CHA	20	25,7

Navzdory zvýšené koncentraci boru ve výchozím reakčním gelu se ve výsledném produktu nepodařilo detekovat měřitelné množství boru. V případě vzorků Al-CHA a Ga-CHA se ve výsledném produktu nacházejí odpovídající atomy zhruba v podobném množství, v jakém se nacházely ve výchozí reakční směsi. Pro vzorek Ti-CHA platí, že v důsledku pomalejšího začleňování atomu titanu do struktury CHA je ve výsledném produktu koncentrace titanu zhruba poloviční než je koncentrace odpovídajících kovů u vzorků Al-CHA a Ga-CHA⁵¹. Zde je důležité poznamenat, že pro vzorky s měřitelným množstvím trojmocných heteroatomů (Al-CHA a Ga-CHA) též musí platit, že záporný náboj poskytnutý krystalické mřížce těmito heteroatomy je kompenzován odpovídajícím množstvím kationtů – v tomto případě vodíkových protonů.

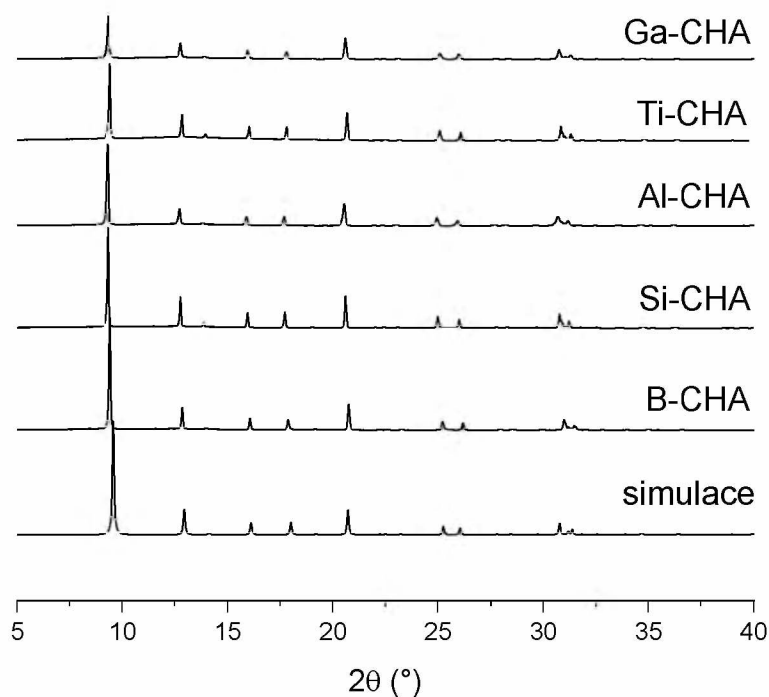
Na obrázku 19 jsou pro všechny vzorky získané záznamy ze skenovací elektronové mikroskopie. Pro čistě silikátový materiál Si-CHA bylo zjištěno, že jeho krystaly jsou krychlového charakteru, přičemž délka strany byla zhruba 6 μm . Není překvapující, že velmi podobné jsou též krystaly pro materiál B-CHA (do jehož struktury se bor dostával velmi špatně, a tudíž se jedná o velmi podobný materiál), které se od krystalů materiálu Si-CHA liší pouze velikostí – konkrétně jsou jejich strany dlouhé zhruba 4 μm . Krychlového tvaru jsou též krystaly materiálu Ti-CHA. Délka jejich strany je ovšem tentokrát pouze 2 μm . Výše uvedené vzorky mají společné, že jejich heteroatomy jsou čtyřmocné (popř. jsou trojmocné, ale jejich koncentrace je zanedbatelná).



Obrázek 19: SEM záznamy pro všechny zkoumané vzorky⁵¹

Oba vzorky s nezanedbatelným množstvím trojmocných heteroatomů jsou tvořeny místo krychlových krystalů krystaly kulovými. Oproti výše uvedeným vzorkům (Si-CHA, B-CHA a Ti-CHA) se materiál Al-CHA kromě toho skládá z krystalů různé velikosti, přičemž největší krystaly mají průměr zhruba 3,5 μm . Krystaly materiálu Ga-CHA jsou výrazně menší než u všech ostatních zkoumaných vzorků. Jedná se o kulové částice o průměru zhruba 0,5 μm . Ke vzniku takto malých krystalů došlo navzdory skutečnosti, že syntéza Ga-CHA byla prováděna zhruba třikrát déle než syntézy ostatních vzorků.

Na obrázku 20 jsou vyneseny difraktogramy pro všech pět zkoumaných vzorků společně se teoretickým nasimulovaným záznamem pro chabazitové materiály získaném pomocí softwaru Mercury výpočtem z cif souboru dostupného na iza-structure.org⁵⁷.



Obrázek 20: Difraktogramy všech zkoumaných vzorků a teoretická simulace struktury CHA

Pro difraktogramy všech pěti vzorků platí, že, nepočítá-li se několik velmi slabých linií, všechny pozorované linie byly linie odpovídající teoretickému výpočtu. Tato skutečnost potvrzuje, že se ve všech pěti případech opravdu jednalo o materiály se chabazitovou strukturou. Ze získaných dat byly pak dále Rietveldovou metodou pomocí softwaru MAUD stanoveny velikosti cel jednotlivých vzorků. Získané hodnoty jsou v tabulce 7, pro srovnání je uvedena i teoretická hodnota odpovídající modelovým datům a vypočtené objemy cel.

Tabulka 7: Velikosti cel jednotlivých vzorků získané pomocí Rietveldovy metody

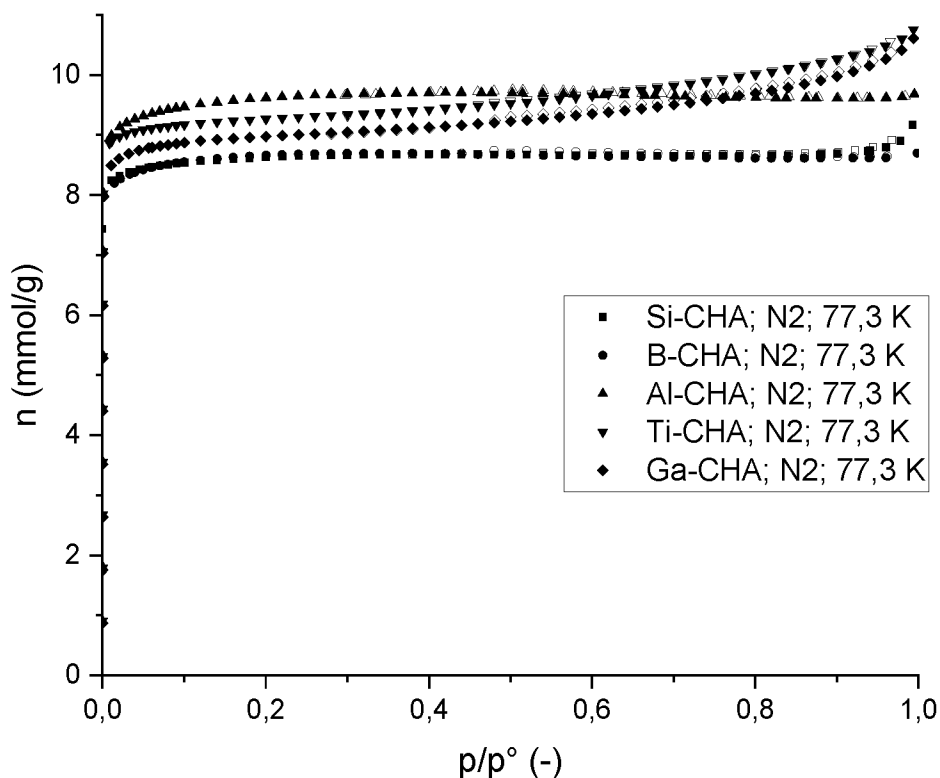
vzorek	a,b[Å]	c[Å]	V[Å ³]
B-CHA	13,47	14,64	2300,87
Si-CHA	13,55	14,77	2348,18
Al-CHA	13,60	14,79	2369,45
Ga-CHA	13,58	14,72	2349,79
Ti-CHA	13,56	14,76	2350,68
model	13,68	14,77	2391,54

Stanovené hodnoty délek stran jsou obecně podobné. Nejmenší jednotkovou celu má materiál **B-CHA**, což by teoreticky mohlo souviset se skutečností, že bor má ze všech použitých heteroatomů zdaleka nejmenší atomový poloměr, nicméně vzhledem k velmi malému obsahu

boru (viz tabulka 6) je tato malá velikost jednotkové cely spíše důsledkem jiných faktorů (např. přítomností defektů popř. nedokonalým změřením)

Ostatní použité heteroatomy mají obecně velmi podobné hodnoty atomových poloměrů, což vysvětluje, proč jsou objemy jednotkových cel odpovídajících materiálů podobné velikosti. Největší celu má vzorek **Al-CHA**. Obecně platí, že experimentálně stanovené velikosti jednotkových cel, jsou nižší než v případě teoretického modelu.

Na obrázku 21 jsou pro všechny zkoumané vzorky vyneseny dusíkové izotermy (s adsorpční i desorpční větví), které byly naměřeny před prováděním ostatních adsorpčních experimentů.



Obrázek 21: Dusíkové izotermy při teplotě 77,3 K pro všechny zkoumané vzorky

O všech izotermách lze říct, že se dle klasifikace IUPAC jedná o izotermy prvního typu. Při velmi nízkých tlacích dochází k okamžitému zaplnění mikropórů. Pro relativní tlaky zhruba od 0,1 do 0,9 nedochází u vzorků **Si-CHA**, **B-CHA** a **Al-CHA** k téměř žádné adsorpci, z čehož lze vyvodit, že jejich externí povrch bude mít velmi nízkou hodnotu. V případě **Ti-CHA** a **Ga-CHA** dochází v tomto rozmezí tlaků k nepříliš strmému vzrůstu adsorbovaného

množství, což je v souladu s menší velikostí částic a tudíž větším externím povrchem. Toto tvrzení lze doložit záznamy ze SEM (obrázek 19).

Pro všechny vzorky platí, že desorpčním větvím pro vyšší relativní tlaky odpovídá trochu vyšší hodnota látkového množství než adsorpční větvi. Pro **Si-CHA**, **Al-CHA** a **Ti-CHA** se relativní rozdíl mezi adsorpční a desorpční větví pohybuje zhruba kolem 0,2 – 0,4 %, pro vzorky **B-CHA** a **Ga-CHA** je to zhruba dvojnásobek (tedy 0,4 – 0,8 %). Pro relativní tlaky v rozmezí 0,45 – 0,5 dochází pro všechny vzorky ke srovnání adsorpční a desorpční větve na hodnoty stejných adsorbovaných množství. Tyto hysterezní smyčky (dle nomenklatury IUPAC se jedná o hysterezní smyčky typu H4) souvisí s kapilární kondenzací mezi jednotlivými krystaly materiálů.

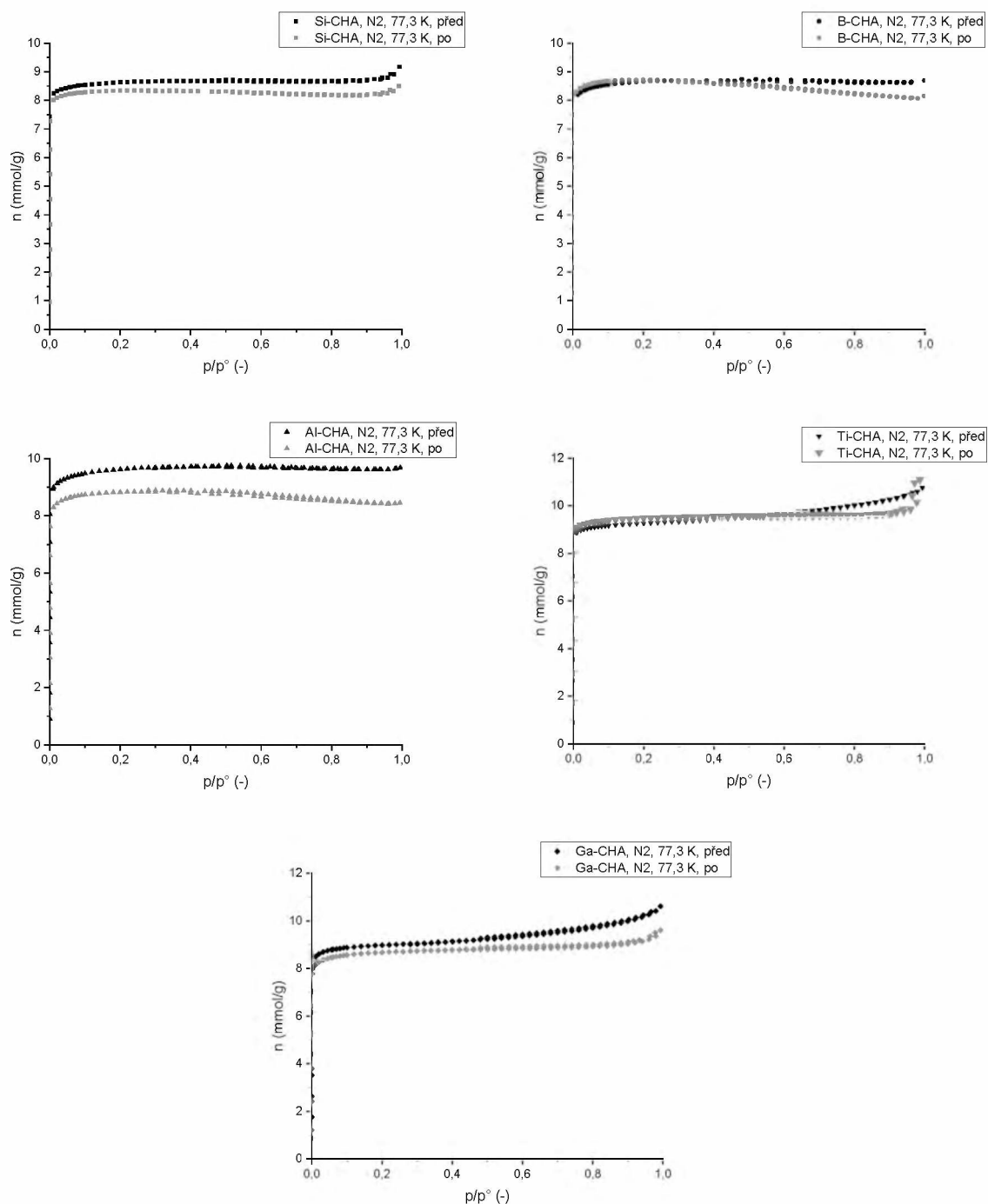
Standardním postupem (pro rozsah relativních tlaků 0,05 – 0,3) byla pomocí rovnice B.E.T. získána pro každý vzorek hodnota povrchu. Dále byly pomocí metody t-plot (jako standardní izoterma byla použita rovnice Harkinse-Jury) stanoveny hodnoty externího povrchu a objemu mikropórů jednotlivých vzorků. Tyto stanovené údaje jsou v tabulce 8.

Tabulka 8: Stanovené hodnoty S_{BET} , V_{mik} a S_{ex} pro zkoumané vzorky

vzorek	$S_{BET}[m^2/g]$	$S_{ex}[m^2/g]$	$V_{mik}[cm^3/g]$
Si-CHA	586,8	4,1	0,298
B-CHA	590,4	2,3	0,300
Al-CHA	651,9	17,4	0,325
Ti-CHA	632,9	45,4	0,302
Ga-CHA	612,2	43,3	0,293

Pro všechny vzorky se hodnoty S_{BET} pohybují v rozsahu zhruba 580 až 650 m^2/g . Zde je důležité poznamenat, že získané hodnoty povrchu získané pomocí rovnice B.E.T. nemají fyzikální význam, protože odpovídající hodnoty konstant C, získané optimalizací rovnice B.E.T. mají pro všechny vzorky zápornou hodnotu, což není fyzikálně možné. Pro vzorky **Si-CHA**, **B-CHA** byly stanoveny velmi nízké hodnoty externího povrchu, což koresponduje se skutečností, že jejich krystaly jsou větší než u ostatních vzorků (viz obrázek 19). Největší externí povrch mají naopak vzorky **Ti-CHA** a **Ga-CHA**, jejichž krystaly jsou menších rozměrů (obzvláště v případě vzorku **Ga-CHA** byly na SEM pozorovány výrazně menší krystaly). Objem mikropórů se u všech vzorků kromě **Al-CHA** pohybuje velmi blízko hodnotě 0,30 cm^3/g . Pro vzorek **Al-CHA** je stanovená hodnota trochu vyšší, konkrétně zhruba 0,33 cm^3/g .

Dusíkové izotermny byly změřeny pro kontrolu i po provedení adsorpčních experimentů. Pro úplnost jsou společně s původními izotermami uvedeny na obrázku 22.



Obrázek 22: Dusíkové izotermny všech vzorků před a po experimentech

Pro všechny vzorky kromě Al-CHA lze říci, že během adsorpčních experimentů nedošlo k zásadnějším změnám jejich dusíkových izoterm. Pokles adsorbovaných množství u vzorků B-CHA, Ti-CHA a Ga-CHA pro vyšší relativní tlaky byl s největší pravděpodobností

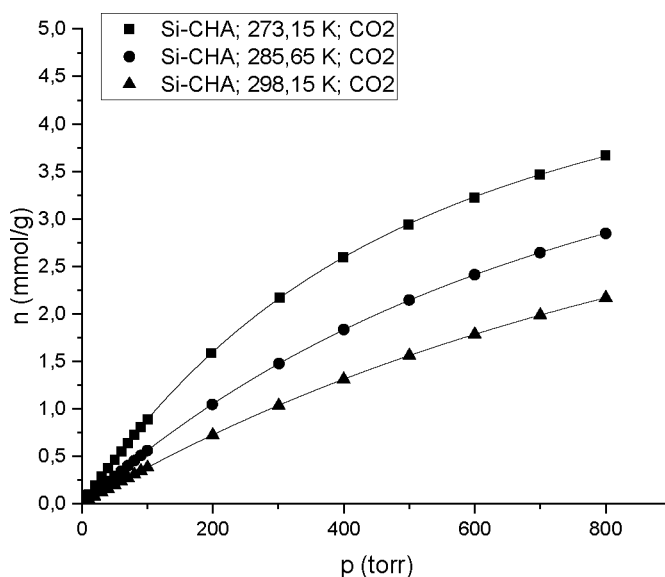
způsoben změnou vzájemného uspořádání krystalů jednotlivých vzorků, konkrétně pravděpodobně docházelo k pomalému zmenšování mezikrystalových prostor v čase, mezi změřením první a druhé a dusíkové izotermy totiž uplynulo několik měsíců.

U vzorku Al-CHA byl pozorován větší, již nezanedbatelný, pokles adsorbovaného množství dusíku. Tento pokles byl s největší pravděpodobností způsoben tím, že mezi změřením obou dusíkových izoterm bylo na tomto vzorku (společně se vzorky Si-CHA a B-CHA) prováděno několik experimentů s propanem a propenem. Ve vzorku Al-CHA se totiž vyskytují protonová centra a tyto centra mohou s propanem interagovat za vzniku jeho oligomerů. Když jsem tyto experimenty prováděl, tak jsem si této skutečnosti nebyl vědom, a částečně jsem tím pádem pravděpodobně vzorek Al-CHA znehodnotil (některé jeho mikropóry byly zaplněny či zablokovány vzniklými organickými sloučeninami). Vliv těchto experimentů s uhlovodíky se na Si-CHA a B-CHA neprojevil, protože tyto vzorky neobsahují téměř žádná protonová centra.

3.2 Studium adsorpce oxidu uhličitého a methanu

3.2.1 Si-CHA

Na obrázku 23 jsou naměřené adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku čistě silikátového Si-CHA pro teploty 0; 12,5 a 25 °C.



Obrázek 23: Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Si-CHA

Jedná se o izotermy prvního druhu (dle názvosloví IUPAC). Izotermy mají pro všechny teploty v zásadě stejný charakter, přičemž se zvyšující se teplotou se strmost izoterem zmenšuje. Pro nejnižší naměřenou teplotu se maximální změřené adsorbované množství pohybuje kolem 3,5 mmol/g, zatímco pro nejvyšší naměřenou teplotu je maximální změřené adsorbované množství zhruba 2 mmol/g.

V tabulce 9 jsou pro adsorpční izotermy oxidu uhličitého na Si-CHA (viz obrázek 23) uvedeny konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace hodnot parametrů byla prováděna najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 9: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy oxidu uhličitého na Si-CHA

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b[1/torr]	t[-]	R^2 [-]
273,15	$5,39304 \pm 0,02528$	$0,00180 \pm 0,00001$	$1,26548 \pm 0,00786$	0,99999
285,65		$0,00110 \pm 0,00000$	$1,20910 \pm 0,00613$	1
298,15		$0,00074 \pm 0,00000$	$1,13233 \pm 0,00587$	1

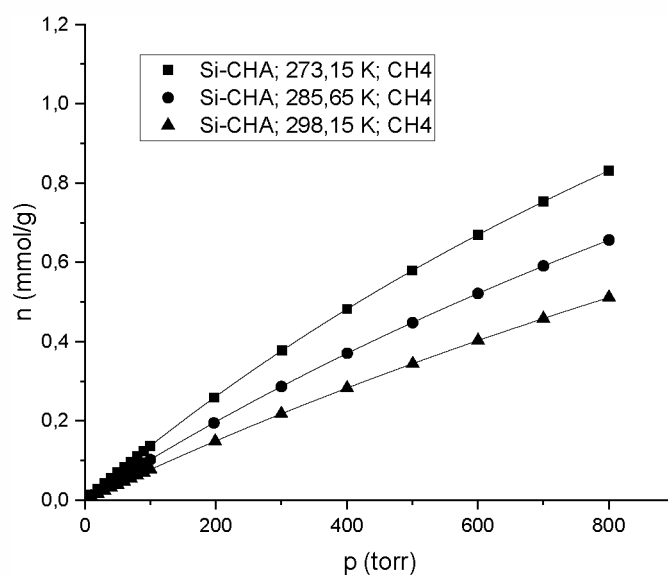
Z této tabulky je vidět, že se zvyšující se teplotou dochází k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b a též k poklesu hodnoty exponentu t.

V tabulce 10 jsou pro srovnání vypsané koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na těchto třech izotermách (pro nezávislé optimalizace s nesdílenými konstantami).

Tabulka 10: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izoterem oxidu uhličitého na Si-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
273,15	0,99981	0,99231	0,83405	0,99997	0,99999
285,65	0,99992	0,99635	0,81071	0,99998	1
298,15	0,99999	0,99825	0,80425	0,99999	1

Na obrázku 24 jsou naměřené adsorpční izotermy methanu na vzorku čistě silikátového Si-CHA pro teploty 0; 12,5 a 25 °C.



Obrázek 24: Adsorpční izotermy methanu na vzorku Si-CHA

Opět se jedná dle názvosloví IUPAC o izotermy prvního druhu. Oproti adsorpčním izotermám oxidu uhličitého jsou adsorpční izotermy methanu výrazně méně strmé a v měřeném rozsahu tlaků dochází k adsorpci menšího množství adsorptivu. Se zvyšující se teplotou se opět strmost snižuje. Konkrétně pro nejnižší měřenou teplotu je maximální měřené adsorbované množství zhruba 0,8 mmol/g a pro nejvyšší měřenou teplotu zhruba 0,5 mmol/g. Mnohem menší adsorbované množství, než jaké bylo pozorováno v případě adsorpce oxidu uhličitého, je způsobeno výrazně slabší interakcí methanu s adsorbentem (a tedy menší hodnotou adsorpčního tepla), než v případě oxidu uhličitého (viz obrázek 25).

V tabulce 11 jsou pro izotermy methanu na vzorku Si-CHA konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace parametrů byly opět prováděny najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 11: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy methanu na Si-CHA

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b [1/torr]	t [-]	R^2 [-]
273,15	$3,02315 \pm 0,04959$	$0,000474 \pm 0,000007$	$0,99922 \pm 0,00938$	1
285,65		$0,000352 \pm 0,000005$	$0,97523 \pm 0,00823$	1
298,15		$0,000264 \pm 0,000004$	$0,94001 \pm 0,00741$	1

I zde dochází se zvyšující se teplotou k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b a k poklesu hodnoty exponentu t . Tentokrát je ovšem exponent t blíže jedné, což poukazuje na Langmuirovské chování – toto je také patrné z hodnot koeficientů determinace

(viz tabulka 12) Maximální adsorbované množství vycházející z optimalizace Tóthovým modelem je v tomto případě výrazně menší než v případě adsorpce oxidu uhličitého. Tato skutečnost je způsobena pravděpodobně tím, že molekuly methanu mají větší rozměr než molekuly oxidu uhličitého a tím pádem se jich do dutin chabazitové struktury vejde méně.

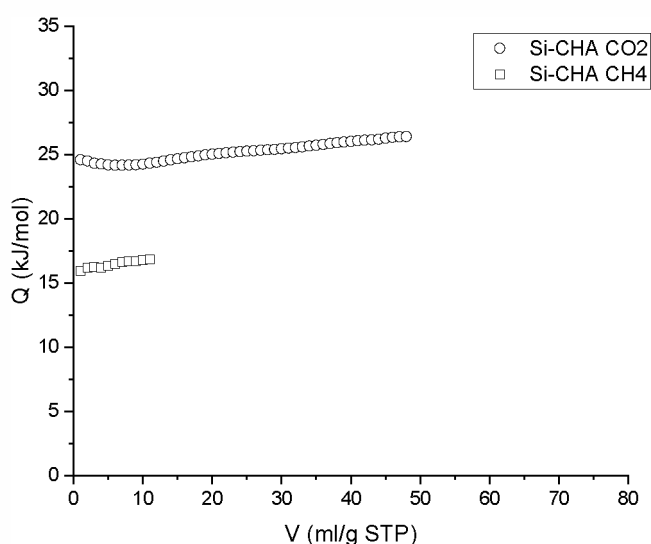
V tabulce 12 jsou pro srovnání vypsané koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na izotermách methanu na vzorku Si-CHA (pro nezávislé fity s nesdílenými konstantami).

Tabulka 12: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izoterm methanu na Si-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
273,15	1	0,99900	0,79235	1	1
285,65	1	0,99942	0,79104	1	1
298,15	0,99999	0,99961	0,78631	1	1

V tomto případě jsou závislosti výborně popsány nejen Tóthovým a Sipsovým, ale též i Langmuirovým modelem, na což již bylo výše poukázáno.

Na obrázku 25 jsou pro obě výše uvedené sady adsorpčních izoterm vypočítané závislosti izosterických adsorpčních tepel na adsorbovaném množství.



Obrázek 25: Izosterická adsorpční tepla CO₂ a CH₄ na vzorku Si-CHA

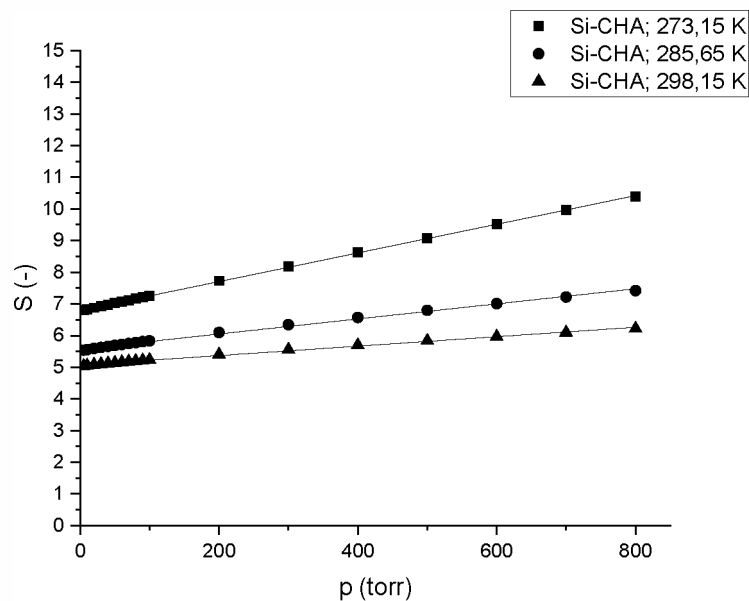
V případě oxidu uhličitého se v celém rozsahu adsorbovaných množství hodnota adsorpčních tepel pohybuje v rozsahu 24,2-26,4 kJ/mol. Adsorpční tepla methanu jsou výrazně nižší,

přičemž jejich hodnoty se v celém rozsahu adsorbovaných množství pohybují v rozsahu 15,9-16,8 kJ/mol. Tento relativně velmi malý rozptyl hodnot tepel poukazuje na relativní homogenitu povrchu vzorku. To je v souladu se skutečností, že vnitřní povrch zeolitových kanálů Si-CHA je tvořen pouze kyslíky silikátové mříže. Dále lze říci, že pro oba plyny hodnoty tepel obecně mírně stoupají (s výjimkou adsorpce malých množství oxidu uhličitého – tam dochází k mírnému poklesu hodnoty tepla). Mírně rostoucí závislost adsorpčních tepel na adsorbovaném množství lze vysvětlit vlivem tzv. laterálních interakcí (tj. interakcí adsorbát-adsorbát). Počáteční mírný pokles hodnoty adsorpčního tepla při adsorpci malých množství oxidu uhličitého by mohl být připsán specifické interakci polární molekuly CO₂ s malým množstvím polárních adsorpčních center, kterými by mohly být silanoly v místech defektů mřížky. Zde je ovšem nutné brát v potaz, že adsorpční tepla získaná metodou izosterických řezů nemusí být nejpřesnější, pro existenci vnitřních defektních míst a jejich množství nejsou k dispozici dostatečné experimentální informace.

Dále byla vypočítána adsorpční tepla při nulovém pokrytí pomocí fitování Henryho izotermou (použité lineární závislosti byly získány proložení prvních pěti bodů každé izotermy). Konkrétně pro oxid uhličitý byla získána hodnota 23,4 kJ/mol a pro methan byla získána hodnota 15,0 kJ/mol. V obou dvou případech jsou získané hodnoty o něco menší než hodnoty získané metodou izosterických řezů.

Vzhledem k relativně Langmuirovskému chování naměřených izoterm (které poukazuje na energetickou homogenitu povrchu vzorku) lze adsorpční tepla vypočítat i ze závislosti adsorpčního Langmuirova koeficientu na teplotě (viz rovnice 4). Optimalizace parametrů byla podobně jako v případě Tóthovy izotermy provedena za sdílení parametru n_{\max} pro každou trojici izoterm. Získaná hodnota pro methan je 16,7 kJ/mol. Pro oxid uhličitý byla získána hodnota 25,6 kJ/mol. Obě tyto hodnoty korespondují velmi dobře s hodnotami získanými pomocí izosterických řezů

Na obrázku 26 jsou pro všechny měřené teploty uvedeny závislosti rovnovážné selektivity (získané pomocí IAST) na celkovém tlaku směsi pro ekvimolární směs oxidu uhličitého a methanu.



Obrázek 26: Teoretické rovnovážné selektivity ekvimolární směsi CO₂-CH₄ na vzorku Si-CHA

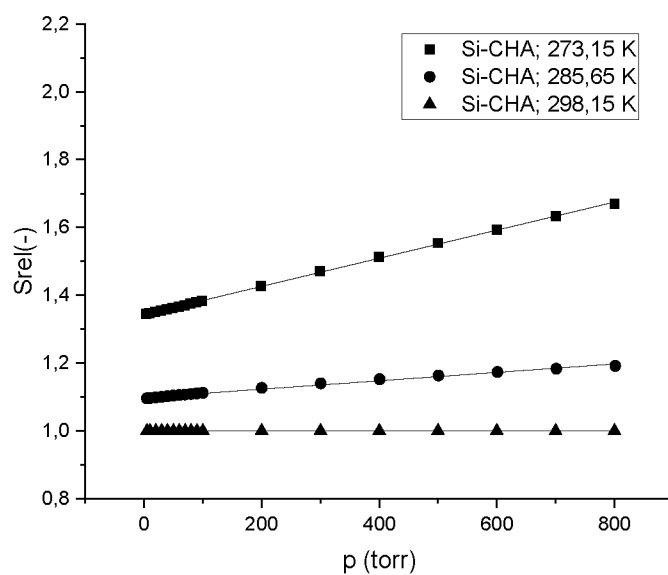
Pro všechny tři teploty obecně hodnota selektivity ve zkoumaném rozsahu s tlakem roste. S teplotou naproti tomu hodnota selektivit klesá.

Pro všechny tři teploty je závislost selektivity na celkovém tlaku lineárního charakteru. Hodnoty směrníc, úseků a koeficientů determinace R^2 těchto tří závislostí jsou v tabulce 13.

Tabulka 13: Koeficienty přímkových závislostí popisujících závislosti selektivity na vzorku Si-CHA na tlaku

T[K]	a[1/torr]	b[-]	R^2
273,15	$0,00452 \pm 0,00001$	$6,80055 \pm 0,00481$	0,99984
285,65	$0,00238 \pm 0,00003$	$5,57542 \pm 0,01080$	0,99714
298,15	$0,00149 \pm 0,00002$	$5,07179 \pm 0,00757$	0,99642

Skutečnost, že závislosti selektivit na tlaku mají lineární charakter poukazuje na to, že izotermy pro oba plyny mají podobný charakter. Pro ilustraci jsou na obrázku 27 závislosti relativních selektivit $S_T/S_{298,15}$ vztahované vůči selektivě při teplotě 298,15 K.



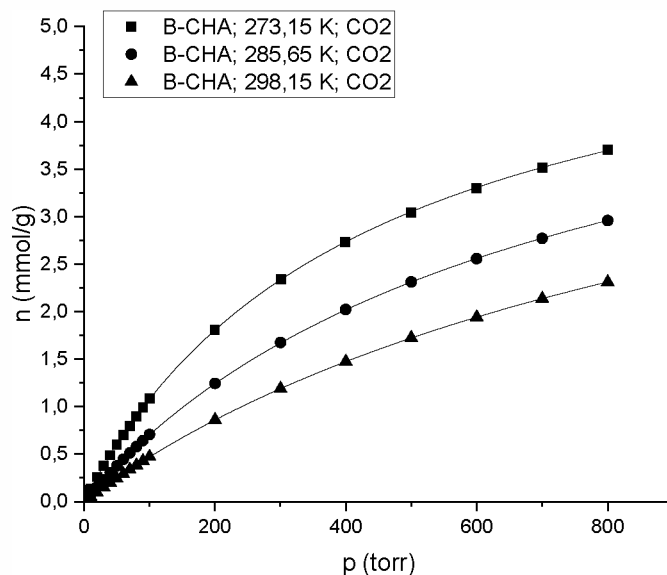
Obrázek 27: Závislost relativních selektivit na vzorku Si-CHA na celkovém tlaku (vztaženo k selektivitě při teplotě 298,15 K)

Z tohoto obrázku je zřejmé, že s rostoucím tlakem se rozdíl mezi selektivitami pro jednotlivé teploty postupně zvětšuje.

Pro tento vzorek bylo největší selektivita dosaženo při tlaku 800 torrů (106,6 kPa) a při teplotě 0 °C. Její hodnota byla 10,4.

3.2.2 B-CHA

Na obrázku 28 jsou naměřené adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku B-CHA, obsahujícím heterogenně substituované atomy boru, při teplotách 0; 12,5 a 25 °C.



Obrázek 28: Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku B-CHA

Dle nomenklatury IUPAC se jedná opět o izotermy prvního druhu stejného charakteru, jejichž strmost se s teplotou snižuje. Obecně jsou tyto izotermy velmi podobné ekvivalentním izotermám na vzorku čistě silikátového Si-CHA (co se tvaru, strmosti a dosažených hodnot adsorbovaných množství týče).

V tabulce 14 jsou pro tyto izotermy konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace parametrů byly opět prováděny najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 14: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy oxidu uhličitého na B-CHA

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b[1/torr]	t[-]	R^2 [-]
273,15	$5,75881 \pm 0,02739$	$0,00233 \pm 0,00001$	$0,97880 \pm 0,00544$	0,99999
285,65		$0,00142 \pm 0,00001$	$0,95233 \pm 0,00440$	0,99999
298,15		$0,00091 \pm 0,00000$	$0,93675 \pm 0,00426$	1

Z této tabulky je vidět, že se zvyšující se teplotou opět dochází k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b a též k poklesu hodnoty exponentu t . Platí, že hodnoty koeficientu t jsou relativně blízké jedné, což poukazuje na Langmuirovské chování.

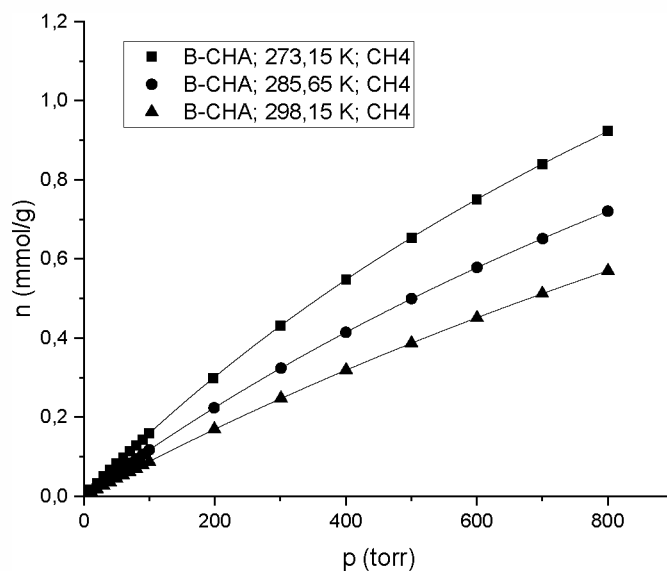
V tabulce 15 jsou pro srovnání vypsány koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na těchto třech izotermách (pro nezávislé fity s nesdílenými konstantami).

Tabulka 15: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izotermem oxidu uhličitého na B-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
273,15	0,99999	0,99109	0,85034	0,99999	0,99999
285,65	1	0,99484	0,82619	1	1
298,15	1	0,99718	0,80159	1	1

V tomto případě jsou závislosti popsány v podstatě perfektně nejen Tóthovým, Sipsovým a i Langmuirovým modelem.

Na obrázku 29 jsou naměřené adsorpční izotermy methanu na vzorku heterogenně substituovaného B-CHA pro teploty 0; 12,5 a 25 °C.



Obrázek 29: Adsorpční izotermy methanu na vzorku B-CHA

Opět se jedná dle názvosloví IUPAC o izotermy prvního druhu. Stejně jako v případě adsorpčních izoterm oxidu uhličitého změřených na tomto vzorku jsou tyto izotermy

charakterem, strmostí i celkovým adsorbovaným množstvím velmi podobné těm, které byly naměřeny na Si-CHA.

V tabulce 16 jsou pro izotermy methanu na vzorku B-CHA konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace parametrů byly opět prováděny najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 16: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy methanu na B-CHA

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b[1/torr]	t[-]	R^2 [-]
273,15	2,95992 ± 0,05614	0,000570 ± 0,000010	0,99160 ± 0,01158	1
285,65		0,000416 ± 0,000007	0,95615 ± 0,00991	0,99999
298,15		0,000308 ± 0,000006	0,95280 ± 0,00938	0,99999

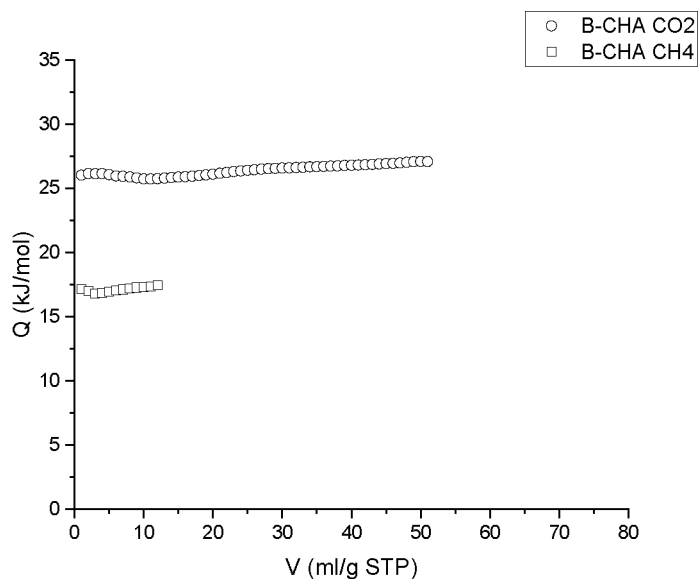
Jako u všech předcházejících případů dochází se zvyšující se teplotou k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b a k poklesu hodnoty exponentu t. Podobně jako u izoterem methanu na Si-CHA (a koneckonců i izoterem oxidu uhličitého na B-CHA) jsou exponenty t blízké jedné. Tentokrát je ovšem exponent t blíže jedné, což poukazuje na Langmuirovské chování. V tabulce 17 jsou pro srovnání vypsány koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na izotermách methanu na vzorku B-CHA (pro nesdílený parametr n_{\max}).

Tabulka 17: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izoterem methanu na B-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
273,15	1	0,99875	0,77577	1	1
285,65	0,99999	0,99921	0,76635	0,99999	0,99999
298,15	0,99999	0,99942	0,76779	0,99999	0,99999

Opět jako v případě oxidu uhličitého jsou izotermy popsány v podstatě perfektně pomocí Tóthova, Sipsova i Langmuirova modelu.

Na obrázku 30 jsou pro obě výše uvedené sady adsorpčních izoterem vypočítané závislosti izosterických adsorpčních tepel na adsorbovaném množství.



Obrázek 30: Izosterická adsorpční tepla CO₂ a CH₄ na vzorku B-CHA

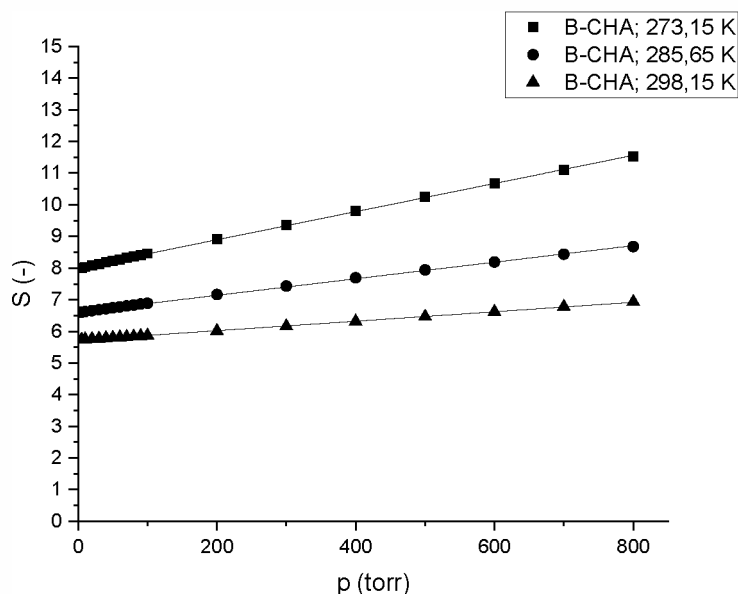
V případě oxidu uhličitého se v celém rozsahu adsorbovaných množství hodnota adsorpčních tepel pohybuje v rozsahu 25,7-27,1 kJ/mol. Adsorpční tepla methanu jsou výrazně nižší, přičemž jejich hodnoty se v celém rozsahu adsorbovaných množství pohybují v rozsahu 16,8-17,4 kJ/mol. Rozptyl získaných hodnot je relativně malý, podobně jako u Si-CHA, a poukazuje na relativní homogenitu povrchu vzorku, což již bylo naznačeno velmi dobrým proložením Langmuirovým modelem, který by izotermy vzorku s více heterogenním povrchem popisoval hůře. Pro větší adsorbovaná množství opět dochází k mírnému stoupání hodnot tepel, což je zapříčiněno přítomností laterálních interakcí. V případě methanu dochází při nízkých adsorbovaných množstvích nejprve k pozorovatelnému poklesu hodnoty adsorpčního tepla.

Pomocí lineárního fitování prvních pěti bodů izoterem a následného zkonstruování závislosti logaritmu směrnice na reciproké hodnotě teploty byla pro oxid uhličitý získána hodnota adsorpčního tepla při nulovém pokrytí 26,0 kJ/mol. V případě methanu mělo adsorpční teplo při nulovém pokrytí hodnotu 19,3 kJ/mol. V případě oxidu uhličitého koresponduje získaná hodnota velmi dobře s hodnotami získanými metodou izosterických řezů. V případě methanu je adsorpční teplo při nulovém pokrytí až o téměř 2 kJ/mol větší než nejvyšší hodnota získaná metodou izosterických řezů.

Vzhledem k Langmuirovskému chování naměřených izoterem lze adsorpční tepla vypočítat i ze závislosti adsorpčního Langmuirova koeficientu na teplotě (viz rovnice 4). Použité hodnoty Langmuirových adsorpčních koeficientů byly podobně jako v případě Tóthovy izotermy

získány fitováním za sdílení parametru n_{\max} pro každou trojici izoterem. Získaná hodnota pro methan je 17,4 kJ/mol. Pro oxid uhličitý byla získána hodnota 26,8 kJ/mol. Obě tyto hodnoty korespondují velmi dobře s hodnotami získanými pomocí izosterických řezů

Na obrázku 31 jsou pro všechny měřené teploty závislosti rovnovážné selektivity (získané pomocí IAST) na celkovém tlaku směsi pro ekvimolární směs oxidu uhličitého a methanu.



Obrázek 31: Teoretické rovnovážné selektivity ekvimolární směsi $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ na vzorku B-CHA

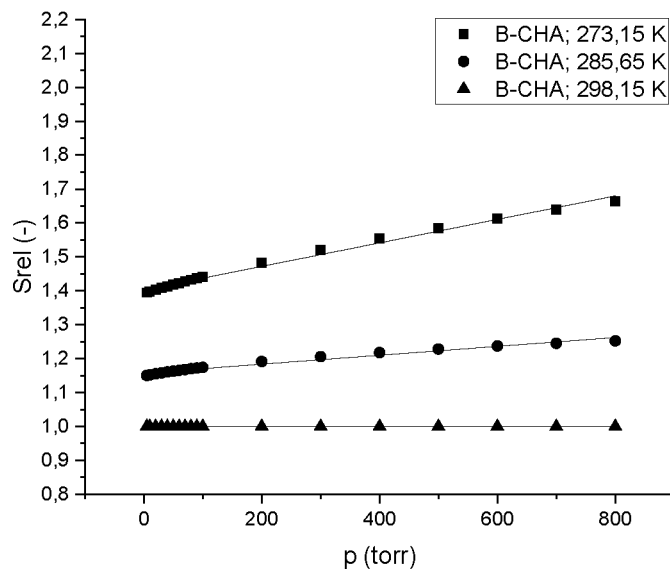
Pro všechny tři teploty obecně hodnota selektivity ve zkoumaném rozsahu s tlakem roste. S teplotou naproti tomu hodnota selektivit klesá.

Pro všechny tři teploty je závislost selektivity na celkovém tlaku lineárního charakteru. Proložení je tentokrát ještě lepší než u stejných závislostí pro čistě silikátový Si-CHA. Hodnoty směrníc, úseků a koeficientů determinace R^2 těchto tří závislostí jsou v tabulce 18.

Tabulka 18: Koeficienty přímkových závislostí popisujících závislosti selektivity na vzorku B-CHA na tlaku

T[K]	a[l/torr]	b[-]	R^2
273,15	$0,00445 \pm 0,00002$	$8,00442 \pm 0,00531$	0,99980
285,65	$0,00262 \pm 0,00002$	$6,61599 \pm 0,00568$	0,99934
298,15	$0,00149 \pm 0,00001$	$5,72286 \pm 0,00227$	0,99968

Skutečnost, že závislosti selektivit na tlaku mají lineární charakter opět poukazuje na to, že izotermy pro oba plyny mají podobný charakter. Pro ilustraci jsou na obrázku 32 vyneseny závislosti relativních selektivit $S_T/S_{298,15}$ vztažené vůči selektivě při teplotě 298,15 K.



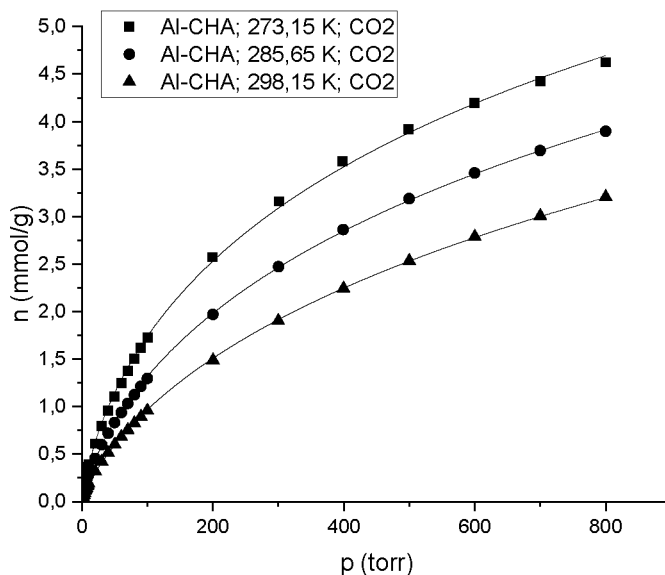
Obrázek 32: Závislost relativních selektivit na vzorku B-CHA na celkovém tlaku (vztaženo k selektivě při teplotě 298,15 K)

Z tohoto obrázku je zřejmé, že s rostoucím tlakem se rozdíl mezi selektivitami pro jednotlivé teploty postupně zvětšuje. Nicméně oproti selektivitám získaným pro vzorek Si-CHA se selektivita s teplotou mění trochu více rovnoměrně.

Pro tento vzorek bylo největší selektivita dosaženo při tlaku 800 torrů (106,6 kPa) a při teplotě 0 °C. Její hodnota byla 11,5.

3.2.3 Al-CHA

Na obrázku 33 jsou naměřené adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Al-CHA, obsahujícím heterogenně substituované atomy hliníku, při teplotě 0; 12,5 a 25 °C.



Obrázek 33: Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Al-CHA

Dle nomenklatury IUPAC se opět jako u obou předchozích vzorků jedná o izotermy prvního druhu stejného charakteru, jejichž strmost se s teplotou snižuje. Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Al-CHA jsou obecně výrazně strmější než v případě předchozích dvou vzorků. Pro nejnižší naměřenou teplotu se maximální změřené adsorbované množství pohybuje kolem 4,6 mmol/g, zatímco pro nejvyšší naměřenou teplotu je maximální změřené adsorbované množství zhruba 3,2 mmol/g. Toto zvýšení strmosti izoterem (a adsorbovaného množství) je způsobeno tím, že se ve struktuře Al-CHA nachází oproti předchozím vzorkům nezanedbatelné množství mimomřížkových kationtů (konkrétně protonů). Tyto mimomřížkové kationty pak slouží jako adsorpční centra, se kterými polární molekuly oxidu uhličitého interagují silněji než s kyslíky silikátové mříže. V důsledku přítomnosti těchto silnějších interakcí jsou pak izotermy strmější.

V tabulce 19 jsou pro izotermy oxidu uhličitého na vzorku Al-CHA konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace parametrů byly opět prováděny najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 19: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy oxidu uhličitého na Al-CHA

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b [1/torr]	t [-]	R^2 [-]
273,15	$17,0244 \pm 1,3572$	$0,00450 \pm 0,00013$	$0,37407 \pm 0,01597$	0,99950
285,65		$0,00275 \pm 0,00012$	$0,37776 \pm 0,01479$	0,99977
298,15		$0,00160 \pm 0,00009$	$0,38688 \pm 0,01415$	0,99985

Z této tabulky je vidět, že se zvyšující se teplotou opět dochází k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b . Hodnota exponentu t je tentokrát velmi výrazně odchýlená od hodnoty jedna, což poukazuje na velký rozdíl oproti Langmuirovskému chování – tedy na energetickou heterogenitu povrchu. Důležité je také zmínit to, že hodnota parametru n_{\max} je velmi vysoká a fyzikálně nereálná (pro stanovený objem mikropórů $V_{\text{mik}} = 0,325 \text{ cm}^3/\text{g}$ by při adsorpci tohoto látkového množství musela být hustota adsorbované fáze zhruba $2,3 \text{ g/cm}^3$, což je výrazně vyšší hodnota než hustota pevného stavu CO_2 – suchého ledu, jejíž hodnota je zhruba $1,56 \text{ g/cm}^3$). Zde je nutné dodat, že ačkoliv je nejlepšího proložení dosaženo užitím této fyzikálně nereálné hodnoty adsorpční kapacity, tak je-li optimalizace prováděna s hodnotami n_{\max} zafixovanými na libovolných hodnotách od 8 až do 100 mmol/g, tak se koeficienty determinace vždy pohybují nad hodnotou 0,999. Kvalita proložení tudíž na hodnotě parametru n_{\max} příliš nezáleží. Jsou-li optimalizována pouze data naměřená pro tlaky 100 a více torr, tak je obdržena hodnota $n_m = (9,34568 \pm 0,43208) \text{ mmol/g}$. Tato hodnota již teoreticky fyzikálně reálná být může, přinejmenším na základě výše napsané úvahy. Z tohoto důvodu bude dále v textu používána tato hodnota parametru n_m .

V tabulce 20 jsou pro srovnání vypsány koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na těchto třech izotermách (pro nezávislé optimalizace s nesdílenými konstantami).

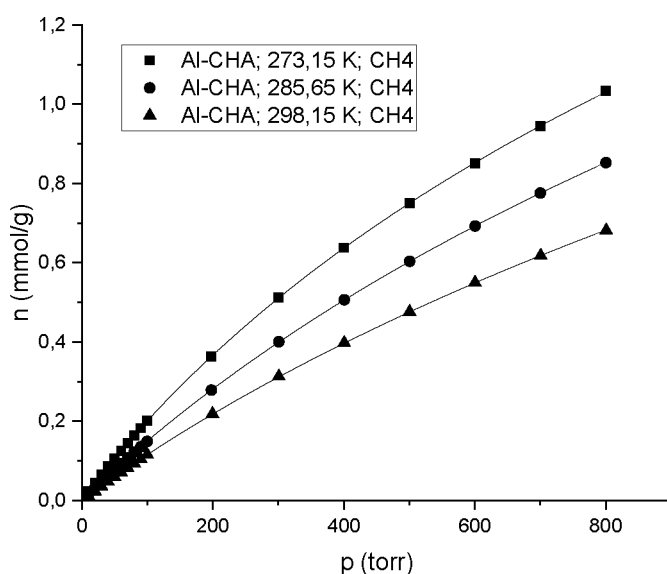
Tabulka 20: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izoterem oxidu uhličitého na Al-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
273,15	0,99584	0,99401	0,83179	0,99988	0,99954
285,65	0,99519	0,99676	0,85233	0,99998	0,99981
298,15	0,99589	0,99806	0,83935	0,99999	0,99995

Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na Al-CHA jsou opět nejlépe popsány Tóthovým a Sipsovým modelem. V tomto případě je dokonce Sipsův model pro každou teplotu o něco lepší než Tóthův model. Rozdíl ovšem není tak markantní, tak jsem se pro jednotnost i

v tomto případě rozhodl primárně vycházet z Tóthova modelu. Velmi zajímavým poznatkem je též skutečnost, že tato sada izoterm je lépe popsána Freundlichovou než Langmuirovou izotermou, což naznačuje, že by závislost adsorpčních tepel na pokrytí mohla mít charakter podobný klesající logaritmické závislosti.

Na obrázku 34 jsou naměřené adsorpční izotermy methanu na vzorku heterogenně substituovaného Al-CHA pro teploty 0; 12,5 a 25 °C.



Obrázek 34: Adsorpční izotermy methanu na vzorku Al-CHA

Opět se jedná dle názvosloví IUPAC o izotermy prvního druhu, jejichž strmost s teplotou klesá. Stejně jako v případě adsorpčních izoterm oxidu uhličitého změřených na tomto vzorku jsou tyto izotermy strmější než v případě předchozích dvou vzorků. Rozdíl ve strmosti oproti ekvivalentním izotermám na předchozích vzorcích ovšem není tak velký jako v případě izoterm oxidu uhličitého. Pro nejnižší naměřenou teplotu se maximální změřené adsorbované množství pohybuje kolem 1 mmol/g, zatímco pro nejvyšší naměřenou teplotu je maximální změřené adsorbované množství zhruba 0,7 mmol/g. V případě adsorpce methanu nedochází k tak velkému růstu strmosti (v porovnání s adsorpcí oxidu uhličitého) z toho důvodu, že methan není polární molekulou a z toho důvodu není síla interakce methanu s povrchem adsorbentu ovlivněna přítomností mimomřížkových kationtů tolik jako v případě adsorpce oxidu uhličitého, jehož molekuly jsou výrazně polárnější (oxid uhličitý výrazně silněji interaguje s elektrostatickým polem, zatímco interakce methanu s elektrostatickým polem je výrazně slabší).

V tabulce 21 jsou pro izotermy methanu na vzorku Al-CHA konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace parametrů byla opět prováděna najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 21: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy methanu na Al-CHA

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b [1/torr]	t [-]	R^2 [-]
273,15	$3,77980 \pm 0,08790$	$0,000611 \pm 0,000012$	$0,77675 \pm 0,00996$	0,99999
285,65		$0,000437 \pm 0,000009$	$0,81098 \pm 0,00967$	1
298,15		$0,000335 \pm 0,000007$	$0,77635 \pm 0,00865$	0,99998

Jako u všech předcházejících případů dochází se zvyšující se teplotou k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b . Koeficient t je tentokrát výrazně bližší jedné než v případě oxidu uhličitého, ale pořád není tak blízko jedné jako u předchozích vzorků. Skutečnost, že hodnota koeficientu t je bližší jedné než v případě adsorpce oxidu uhličitého, naznačuje, že adsorpce methanu probíhá více Langmuirovsky než adsorpce oxidu uhličitého, tj. vzhledem k methanu je povrch energeticky více homogenní než vzhledem k oxidu uhličitého. Kromě toho je nutné poznamenat, že Tóthova izoterma vyhovuje pro adsorpci methanu lépe než pro adsorpci oxidu uhličitého.

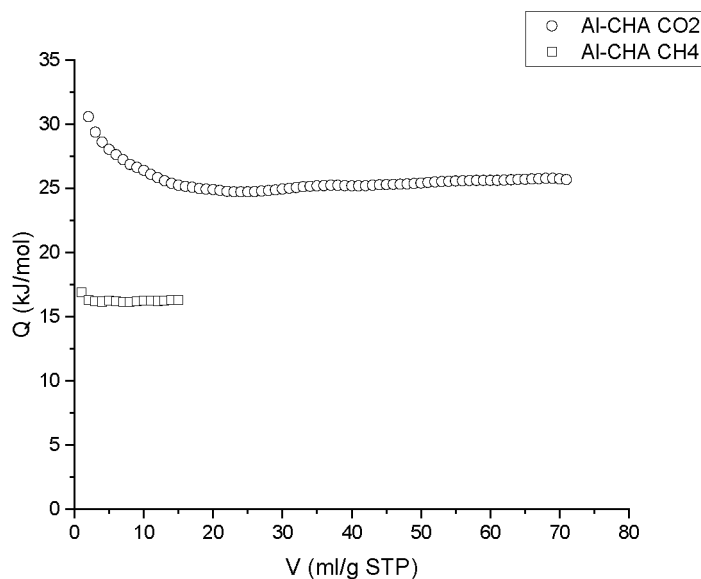
V tabulce 22 jsou pro srovnání vypsány koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na izotermách methanu na vzorku Al-CHA (pro nesdílený parametr n_{\max}).

Tabulka 22: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izoterem methanu na Al-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
273,15	0,99990	0,99840	0,79175	0,99999	1
285,65	0,99997	0,99894	0,77166	1	1
298,15	0,99998	0,99903	0,77231	0,99999	0,99999

Opět jako v případě oxidu uhličitého jsou izotermy popsány v podstatě perfektně pomocí Tóthova a Sipsova modelu, nicméně tentokrát vyhovuje velmi dobře i Langmuirův model, který pro izotermy oxidu uhličitého na tomto vzorku vyhovoval hůře než Freundlichův model. Fakt, že tentokrát Langmuirův model vyhovuje dobře, poukazuje na již výše zmíněnou skutečnost, že by vzhledem k methanu měl povrch adsorbentu být relativně energeticky homogenní.

Na obrázku 35 jsou pro obě výše uvedené sady adsorpčních izoterm vypočítané závislosti izosterických adsorpčních tepel na adsorbovaném množství.

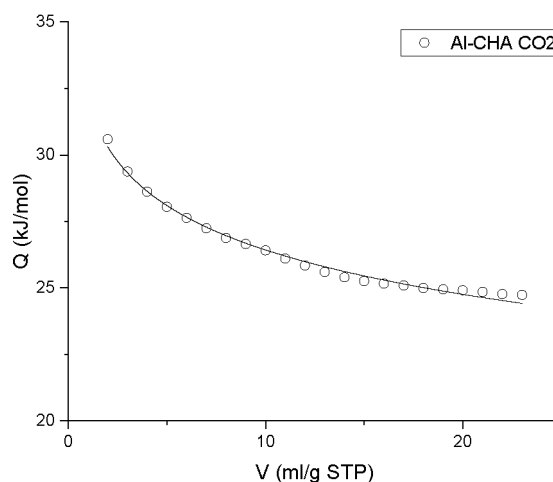


Obrázek 35: Izosterická adsorpční tepla CO₂ a CH₄ na vzorku Al-CHA

V případě oxidu uhličitého dochází v oblasti adsorbovaného množství pod 1 mmol/g k poklesu hodnoty adsorpčních tepel přibližně z hodnoty 30,6 kJ/mol až na hodnotu 24,7 kJ/mol. V tomto intervalu adsorbovaných množství lze získanou závislost izosterických adsorpčních tepel relativně dobře proložit logaritmickou rovnicí (rovnice 17) optimalizováním parametrů a a V_{max} .

$$Q = -a \ln \frac{V_{ads}}{V_{max}} \quad (17)$$

Získaný logaritmický fit je na obrázku 36.



Obrázek 36: Izosterická adsorpční tepla oxidu uhličitého na vzorku Al-CHA pro nízká pokrytí

Podle této optimalizace se parametr a rovná $(-2,4098 \pm 0,0508)$ kJ/mol a parametr V_{\max} se rovná (579269 ± 134075) ml/g. Je naprosto zřejmé, že oba parametry nemají fyzikální charakter, nicméně skutečnost, že tepla pro nižší pokrytí závisí v tomto případě na pokrytí logaritmicky, odůvodňuje, proč v tomto případě lépe vyhovoval Freundlichův model než Langmuirův model, který předpokládá konstantní hodnotu adsorpčních tepel pro všechny hodnoty pokrytí.

Tento relativně velký pokles hodnoty adsorpčních tepel byl pravděpodobně způsoben specifickou interakcí oxidu uhličitého s protony, přičemž tvar závislosti izosterických adsorpčních tepel oxidu uhličitého na pokrytí může být dán Boltzmannovským rozmytím schodu (který by se měl nacházet na hodnotě adsorbovaného množství odpovídající plnému pokrytí mimomřížkových kationtů molekulami oxidu uhličitého). Po zaplnění těchto protonových center pak dále probíhala adsorpce stejně jako u předchozích vzorků.

Od zhruba prvního adsorbovaného mmol/g poté podobně jako u předchozích vzorků adsorpční teplo oxidu uhličitého mírně stoupá od počáteční hodnoty 24,7 kJ/mol až na hodnotu 25,8 kJ/mol. Tento malý růst je způsoben stejným mechanismem jako u vzorků **Si-CHA** a **B-CHA**, tj. vlivem laterálních interakcí adsorbát-adsorbát. Tyto hodnoty tepel jsou velmi podobné hodnotám na předchozích dvou vzorcích.

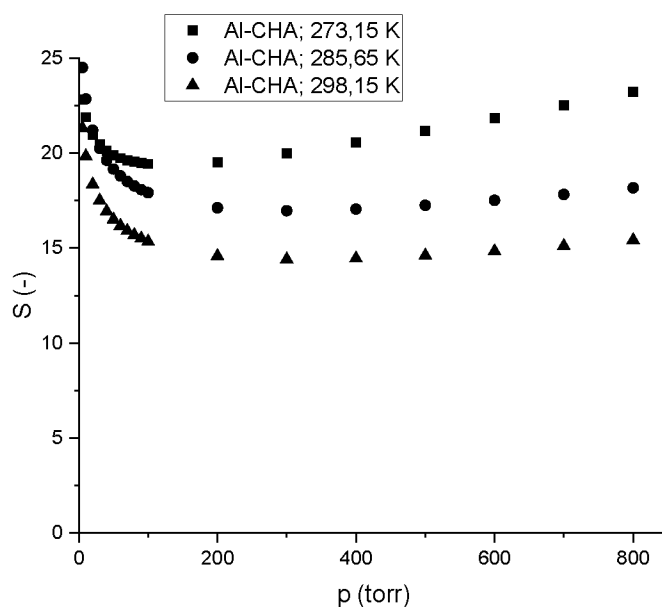
Adsorpční tepla methanu jsou opět výrazně nižší, přičemž jejich hodnoty se v celém rozsahu adsorbovaných množství pohybují v rozsahu 16,2-16,9 kJ/mol. Tento relativně velmi malý rozptyl hodnot tepel poukazuje na relativní homogenitu povrchu vzorku vzhledem k methanu, na což již poukazovala skutečnost, že izotermy šlo velmi dobře popsat Langmuirovým modelem. V tomto případě není pozorován v podstatě žádný pomalý růst hodnot tepel jako v předchozích případech. Naproti tomu je sledován pro nejnižší adsorbovaná množství náhlý pokles hodnoty adsorpčního tepla o zhruba 0,6 kJ/mol. Zde se pravděpodobně jednalo o artefakt numerické nepřesnosti na začátku izoterem.

Pomocí lineárního fitování prvních několika bodů izoterem (pro oxid uhličitý byly použity pouze tři body, protože čtvrtý a pátý se již zřetelně nacházely mimo přímkovou závislost, pro methan bylo zvoleno standardních pět bodů) a následného zkonstruování závislosti logaritmu směrnic na reciproké hodnotě teploty byla pro oxid uhličitý získána hodnota adsorpčního tepla při nulovém pokrytí 29,7 kJ/mol. V případě methanu mělo adsorpční teplo při nulovém pokrytí hodnotu 21,3 kJ/mol. V případě oxidu uhličitého koresponduje získaná hodnota velmi dobře s hodnotami získanými metodou izosterických řezů pro nízká látková množství.

V případě methanu je adsorpční teplo při nulovém pokrytí výrazně vyšší než hodnoty získané pomocí metody izosterických řezů. Tato relativně vysoká hodnota mohla být opět způsobena skutečností, že začátky izoterem nejsou nejpřesněji změřené.

Vzhledem k Langmuirovskému chování naměřených adsorpčních izoterem methanu lze odpovídající adsorpční tepla vypočítat i ze závislosti adsorpčního Langmuirova koeficientu na teplotě (viz rovnice 4). Použité hodnoty Langmuirových adsorpčních koeficientů byly podobně jako v případě Tóthovy izotermy získány optimalizací za sdílení parametru n_{\max} pro všechny tři izotermy. Získaná hodnota pro methan je 16,4 kJ/mol. Pro srovnání byla s přihlédnutím k nižší spolehlivosti vypočítána i odpovídající hodnota pro izotermy oxidu uhličitého. Konkrétně se jednalo o 27,0 kJ/mol. Hodnota získaná pro methan koresponduje velmi dobře s průměrnou hodnotou získanou pomocí metody izosterických řezů. Hodnota získaná pro oxid uhličitý se nachází v intervalu hodnot vytyčeném metodou izosterických řezů, nicméně je téměř o 2 kJ/mol vyšší než průměrná hodnota získaná pomocí metody izosterických řezů. Zde lze nepřesnost vysvětlit tím, že Langmuirův model nepopisuje izotermy oxidu uhličitého úplně nejlépe.

Na obrázku 37 jsou pro všechny měřené teploty závislosti rovnovážné selektivity (získané pomocí IAST) na celkovém tlaku směsi pro ekvimolární směs oxidu uhličitého a methanu.

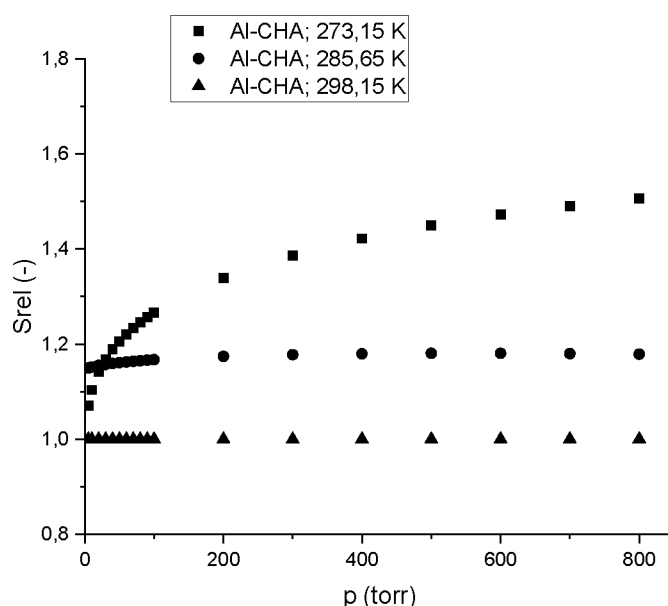


Obrázek 37: Teoretické rovnovážné selektivity ekvimolární směsi CO₂-CH₄ na vzorku Al-CHA

Oproti předchozí dvojici vzorků jsou získané závislosti selektivit na tlaku jednoznačně nelineární. Jedná se ve všech případech o konvexní křivky, které nejprve s tlakem klesají, a po

dosažení určité hodnoty začnou stoupat. Pro tlaky nad 100 torr lze jednoznačně říci, že selektivita klesá s teplotou, podobně jako u předchozích vzorků. Nicméně pro nízké tlaky se protínají křivky pro 273,15 a 285,65 K. Nejvyšší stanovené selektivity je tak tentokrát dosaženo při tlaku 5 torr a teplotě 285,65 K, konkrétně o hodnotě 24,5. Tato hodnota by mohla být takto vysoká ovšem pouze kvůli např. špatnému popisu izotermy Tóthovým modelem při nízkých tlacích. Uvažujeme-li pouze vyšší tlaky, tak je opět selektivita nejvyšší při teplotě 273,15 K a tlaku 800 torr, konkrétně 23,2.

Na obrázku 38 vyneseny závislosti relativních selektivit $S_T/S_{298,15}$ vztažené vůči selektivě při teplotě 298,15 K.

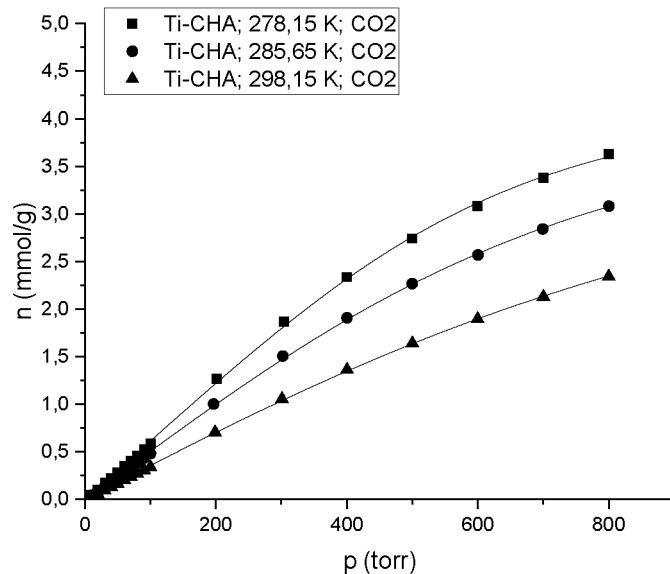


Obrázek 38: Závislost relativních selektivit na vzorku Al-CHA na celkovém tlaku (vztaženo k selektivě při teplotě 298,15 K)

Z tohoto obrázku je zřejmé, že tlakové závislosti selektivity pro teploty 285,65 a 298,15 K mají relativně podobný tvar, zatímco závislost pro 273,15 K má obzvláště pro nízké tlaky velmi odlišný tvar. Tato odlišnost v charakteru závislosti selektivity na tlaku pro nejnižší měřenou teplotu je pravděpodobně způsobená kombinací nepřesného změření adsorbovaných látkových množství při nízkých tlacích, a hlavně nedokonalým matematickým popisem naměřených dat.

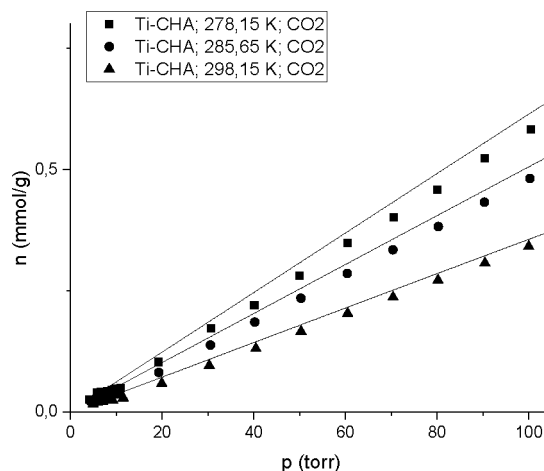
3.2.4 Ti-CHA

Na obrázku 39 jsou naměřené adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Ti-CHA, obsahujícím heterogenně substituované atomy titanu, při teplotě 5; 12,5 a 25 °C.



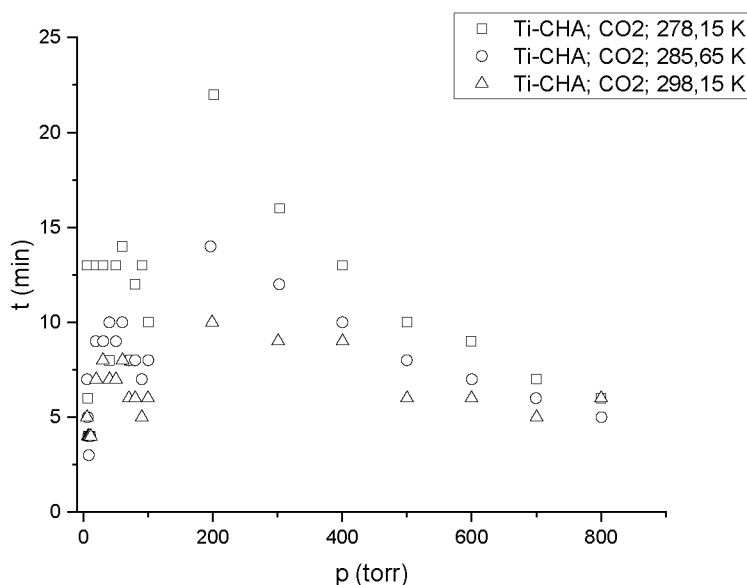
Obrázek 39: Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Ti-CHA

Dle nomenklatury IUPAC se opět jako u obou předchozích vzorků jedná o izotermy prvního druhu stejného charakteru, jejichž strmost se s teplotou snižuje. Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Ti-CHA jsou pro nižší tlaky obecně méně strmé než v případě předchozích dvou vzorků. Pro vyšší tlaky se izotermy přibližně podobají izotermám na čistě silikátovém Si-CHA a heterogenně substituovaném vzorku B-CHA. Při nižších tlacích jsou naměřené izotermy dokonce konvexního charakteru, k čemuž by teoreticky nemělo docházet (obrázek 40).



Obrázek 40: Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Ti-CHA při nízkých tlacích

Tato skutečnost s největší pravděpodobností poukazuje na to, že tyto body, naměřené při tlacích do 100 torr, nejspíše neodpovídaly rovnovážnému stavu. Je možné, že měřicí přístroj dle svých vnitřně nastavených kritérií pro rovnováhu systematicky vyhodnocoval tyto body jako rovnovážné, zatímco ve skutečnosti byly od rovnovážného stavu ještě docela vzdálené. Tato skutečnost mohla být způsobena pomalejší difuzí adsorptivu do struktury zkoumaného vzorku Ti-CHA (docházelo-li k pomalejšímu ustálení rovnováhy, mohl přístroj ještě stále pokračující ustalování stavu vyhodnotit jako rovnovážný stav). Celá tato domněnka je založená na skutečnosti, že dle časových záznamů z těchto třech experimentů mělo dle přístroje docházet při nízkých tlacích (100 torr a méně) k ustálení stavu do rovnováhy řádově o několik minut dříve než pro tlak 200 torr a 300 torr (pro izotermu při teplotě 278,15 K došlo dokonce dle přístroje k ustálení stavu při tlaku 100 torr o 12 minut dříve než při tlaku 200 torr) (viz obrázek 41). K tomuto jevu docházelo ve výrazně menší míře i u některých izoterm na jiných vzorcích, nicméně u nich nebyl konvexní tvar při nízkých tlacích pozorován.



Obrázek 41: Časy ustálení jednotlivých měřených bodů při adsorpci CO₂ na vzorku Ti-CHA

V tabulce 23 jsou pro izotermy oxidu uhličitého na vzorku Ti-CHA pro celý svůj tlakový rozsah konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace parametrů byly opět prováděny najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 23: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy oxidu uhličitého na Ti-CHA (pro celý rozsah tlaků)

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b [1/torr]	t [-]	R^2 [-]
278,15	$4,26698 \pm 0,13325$	$0,00144 \pm 0,00004$	$2,96873 \pm 0,25363$	0,99956
285,65		$0,00119 \pm 0,00003$	$2,30528 \pm 0,13741$	0,99971
298,15		$0,00084 \pm 0,00003$	$1,92799 \pm 0,10636$	0,99979

Z této tabulky je vidět, že se zvyšující se teplotou opět dochází k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b . Hodnota exponentu t je tentokrát výrazně vyšší než jedna, přičemž se s teplotou jeho hodnota také snižuje. Hodnota limitního adsorbovaného množství je v tomto případě nižší než u ostatních vzorků, ale principiálně fyzikálně realistická.

Pro srovnání jsou v tabulce 24 konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 pouze pro tlakový rozsah 200 až 800 torrů. Optimalizace parametrů byly opět prováděny najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 24: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy oxidu uhličitého na Ti-CHA (pro tlaky 200 torr a výše)

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b [1/torr]	t [-]	R^2 [-]
278,15	$5,00546 \pm 0,14075$	$0,00131 \pm 0,00003$	$1,99011 \pm 0,10199$	0,99984
285,65		$0,00107 \pm 0,00002$	$1,71372 \pm 0,06813$	0,99991
298,15		$0,00074 \pm 0,00002$	$1,55165 \pm 0,05247$	0,99993

V tomto případě se hodnota limitního adsorbovaného množství více podobá hodnotám získaným pro vzorky Si-CHA a B-CHA. Hodnoty exponentu t jsou systematicky nižší, než když je optimalizace prováděna pro celý rozsah. I z optimalizace pouze spolehlivějších naměřených bodů vyplývá, že se izoterma nechová Langmuirovsky, tj. povrch pravděpodobně není vzhledem k oxidu uhličitému energeticky příliš homogenní.

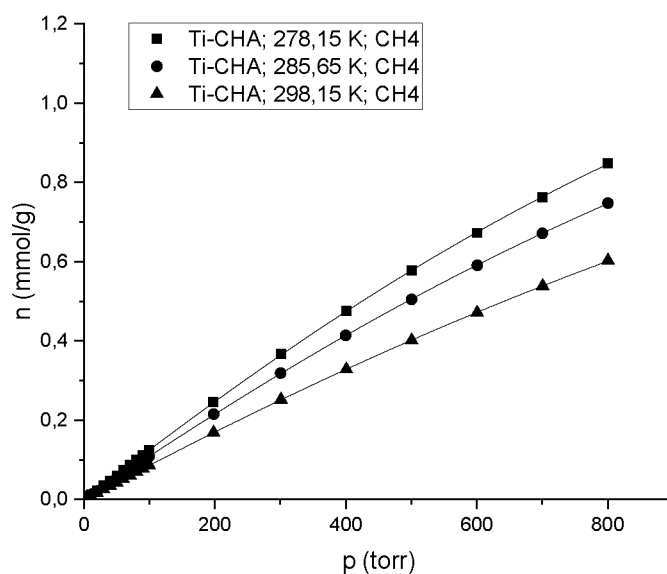
V tabulce 25 jsou pro srovnání vypsány koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na těchto třech izotermách pro celý naměřený tlakový rozsah (pro nezávislé optimalizace s nesdílenými konstantami).

Tabulka 25: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izotermem oxidu uhličitého na Ti-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
278,15	0,99789	0,99327	0,78587	0,99989	0,99956
285,65	0,99870	0,99540	0,77923	0,99996	0,99973
298,15	0,99935	0,99771	0,76972	0,99999	0,99983

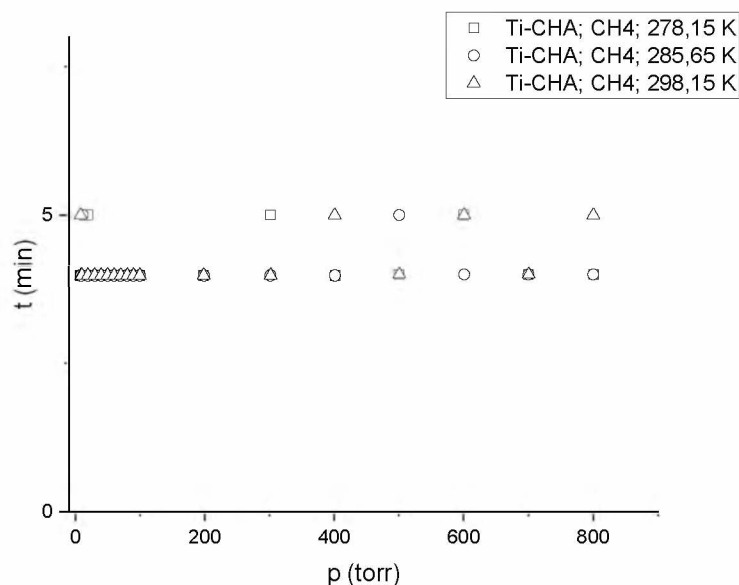
Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na Ti-CHA jsou opět nejlépe popsány Tóthovým a Sipsovým modelem. Podrobnější závěry se ze schopností jednotlivých modelů popsat naměřené izotermy ovšem kvůli nepřesnosti naměřených dat vyvozovat nedají.

Na obrázku 42 jsou naměřené adsorpční izotermy methanu na vzorku heterogenně substituovaného Ti-CHA pro teploty 5; 12,5 a 25 °C.



Obrázek 42: Adsorpční izotermy methanu na vzorku Ti-CHA

Opět se jedná dle názvosloví IUPAC o izotermy prvního druhu, jejichž strmost s teplotou klesá. Adsorpční izotermy methanu na vzorku Ti-CHA jsou obecně trochu strmější než ekvivalentní izotermy na Si-CHA a téměř kopírují ekvivalentní izotermy změřené na B-CHA. Konkrétně pro nejnižší naměřenou teplotu se maximální změřené adsorbované množství pohybuje kolem 0,85 mmol/g, zatímco pro nejvyšší naměřenou teplotu je maximální změřené adsorbované množství zhruba 0,6 mmol/g. Oproti adsorpčním izotermám oxidu uhličitého na tomto vzorku neobsahují izotermy methanu žádný široký interval se závislostí konvexního charakteru. To, že v tomto případě byly opravdu změřeny rovnovážné hodnoty lze též demonstrovat časovými záznamy doby ustalování rovnováhy, ve kterých nebyla přítomna žádná diskrepance podobná té pro adsorpční izotermy oxidu uhličitého. Časy ustálení pro adsorpci methanu na vzorku Ti-CHA jsou pro ilustraci na obrázku 43.



Obrázek 43: Časy ustálení jednotlivých měřených bodů při adsorpci CH₄ na vzorku Ti-CHA

V tabulce 26 jsou pro izotermy methanu na vzorku Ti-CHA konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace parametrů byla opět prováděna najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 26: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy methanu na Ti-CHA

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b [1/torr]	t [-]	R^2 [-]
278,15	$1,94802 \pm 0,10880$	$0,000646 \pm 0,000034$	$1,65802 \pm 0,07962$	0,99995
285,65		$0,000565 \pm 0,000030$	$1,55312 \pm 0,06752$	0,99999
298,15		$0,000446 \pm 0,000024$	$1,42982 \pm 0,05519$	0,99999

Jako u všech předcházejících případů dochází se zvyšující se teplotou k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b . Koeficient t je podobně jako v případě adsorpce oxidu uhličitého jednoznačně vyšší než jedna, což poukazuje na systematickou skutečnost, že adsorpce na vzorku Ti-CHA neprobíhá úplně Langmuirovsky, tj. závislost adsorpčních tepel na pokrytí nebude úplně konstantní.

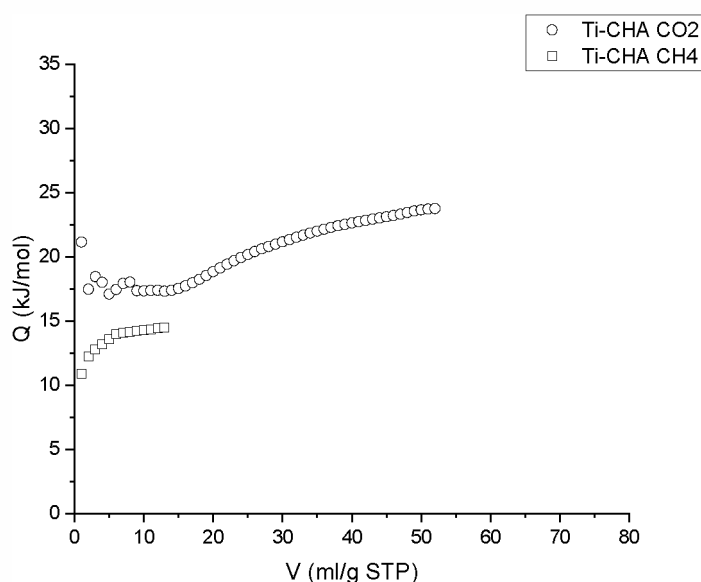
V tabulce 27 jsou pro srovnání vypsané koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na izotermách methanu na vzorku Ti-CHA (pro nesdílený parametr n_{\max}).

Tabulka 27: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izoterem methanu na Ti-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
278,15	0,99984	0,99895	0,78154	0,99999	0,99995
285,65	0,99994	0,99930	0,78582	1	0,99999
298,15	0,99998	0,99958	0,78190	1	0,99999

Oproti izotermám oxidu uhličitého jsou izotermy popsány v podstatě perfektně pomocí Tóthova a Sipsova modelu, celkem dobře vyhovuje i Langmuirův model, což je trochu překvapivé vzhledem ke skutečnosti, že koeficienty t Tóthovy izotermy měly celkem vysoké hodnoty.

Na obrázku 44 jsou pro obě výše uvedené sady adsorpčních izoterm vypočítané závislosti izosterických adsorpčních tepel na adsorbovaném množství.



Obrázek 44: Izosterická adsorpční tepla CO_2 a CH_4 na vzorku Ti-CHA

Oproti všem předchozím vzorkům jsou závislosti izosterických adsorpčních tepel pro oba plyny výrazně méně přesné. Tato skutečnost není vůbec překvapující pro oxid uhličitý, jehož izotermy (a jejich problémy) byly výše diskutovány, nicméně i v případě závislosti adsorpčních tepel methanu na adsorbovaném množství mají vypočítané hodnoty velký rozptyl. V případě oxidu uhličitého pravděpodobně nemá smysl diskutovat hodnoty odpovídající nižším tlakům, při kterých nedocházelo k úplnému ustálení rovnováhy před odečtením hodnot (konkrétně hodnoty zhruba pod 20 ml/g). Tyto hodnoty jsou zkresleny skutečností, že nejsou vypočítány z rovnovážných hodnot, a tudíž poskytují nižší hodnoty,

než ke kterým by se mělo dospět. Pro adsorpční tepla odpovídající vyšším adsorbovaným množstvím (zhruba nad 20 ml/g STP) lze říci, že postupně jejich hodnota roste od zhruba 18,8 až do 23,8 kJ/mol. Tento růst je pravděpodobně částečně jako u předchozích vzorků způsoben vlivem laterálních interakcí adsorbát-adsorbát, ale hlavně se nejspíše jedná o důsledek nepřesně změřených adsorpčních izoterem. S největší pravděpodobností lze ovšem říci, že se přesnost získaných hodnot zvyšuje s tlakem (a tudíž adsorbovaným látkovým množstvím). Hodnoty pro nejvyšší pozorovaná adsorbovaná množství na první pohled limitují k hodnotám adsorpčních tepel získaných z adsorpčních izoterem oxidu uhličitého na ostatních vzorcích.

Adsorpční tepla methanu jsou opět výrazně nižší než adsorpční tepla oxidu uhličitého. Jejich hodnoty se v celém rozsahu adsorbovaných množství pohybují v rozsahu 10,9-14,9 kJ/mol, přičemž dochází pouze k růstu hodnot tepel. Jak již bylo zmíněno, je pro tento vzorek i rozptyl hodnot izosterických adsorpčních tepel methanu výrazně vyšší než u ostatních vzorků. Tato skutečnost poukazuje na to, že možná ani izotermy methanu nebyly, podobně jako izotermy oxidu uhličitého, při nízkých tlacích úplně v pořádku, což na první pohled nebylo zřejmé. Toto zkreslení pak mohlo podobně jako v případě oxidu uhličitého získané hodnoty adsorpčních tepel snížit. Hodnoty tepel odpovídající vyšším tlakům (zhruba odpovídající adsorbovanému množství nad 6 ml/g STP) se pohybují v rozsahu 14,0-14,9 kJ/mol, přičemž v tomto intervalu dochází již k podobnému chování, jaké bylo vidět u ostatních vzorků, tj. mírnému růstu hodnot tepel vlivem přítomnosti interakcí adsorbát-adsorbát. Obdobně jako v případě adsorpčních tepel oxidu uhličitého na první pohled tyto hodnoty limitují k hodnotám adsorpčních tepel získaných z adsorpčních izoterem methanu na ostatních vzorcích.

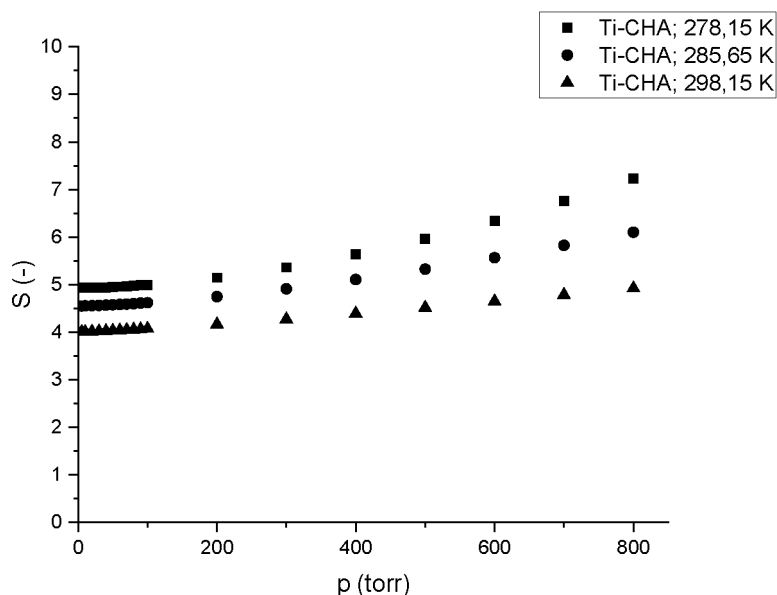
Dále jsem pro oxid uhličitý i methan zkoušel stanovit z nízkotlakých částí izoterem pomocí lineárního proložení adsorpční tepla při nulovém pokrytí. Pro methan byla získána hodnota pouze 5,2 kJ/mol, přičemž použity byly první tři body každé izotermy. Tato hodnota dále podporuje podezření, že nízkotlaké části změřených izoterem methanu na vzorku Ti-CHA nelze považovat za dostatečně přesné (stejně jako nízkotlaké části ekvivalentních izoterem oxidu uhličitého). Pro oxid uhličitý pro změnu nebylo možné touto metodou žádnou spolehlivější hodnotu získat, protože série prvních bodů zřetelně neměla lineární charakter a výsledek tak velmi silně záležel na počtu zvolených bodů.

Hodnoty adsorpčních tepel se dále pro oba plyny daly získat z teplotních závislostí Langmuirových adsorpčních koeficientů (použité hodnoty Langmuirových adsorpčních

koeficientů byly podobně jako v případě Tóthovy izotermy získány optimalizací za sdílení parametru n_{\max} pro všechny tři izotermy). Získaná hodnota pro oxid uhličitý, byly-li izotermy optimalizovány v celém změřeném rozsahu tlaků, byla 21,5 kJ/mol. Byly-li pro optimalizaci uvažovány pouze body pro tlaky 200 torrů a výše, pak byla získaná hodnota 23,1 kJ/mol. Obě tyto hodnoty, s přihlédnutím k tomu, v jakých tlakových rozsazích byly počítány, zhruba korespondují s hodnotami získanými pomocí metody izosterických řezů.

V případě methanu (byl-li uvažován celý rozsah tlaků) byla získána hodnota 14,1 kJ/mol, tato hodnota pak opět dobře koresponduje s hodnotami získanými metodou izosterických řezů.

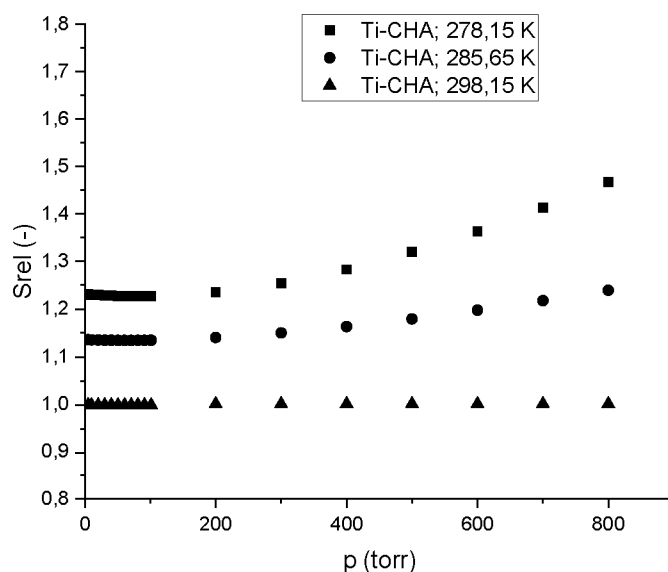
Na obrázku 45 jsou pro všechny měřené teploty závislosti rovnovážné selektivity (získané pomocí IAST) na celkovém tlaku směsi pro ekvimolární směs oxidu uhličitého a methanu.



Obrázek 45: Teoretické rovnovážné selektivity ekvimolární směsi $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ na vzorku Ti-CHA

Podobně jako pro vzorek Al-CHA jsou získané závislosti selektivit na tlaku i pro vzorek Ti-CHA jednoznačně nelineární. Jedná se ve všech případech o stoupající konvexní křivky. Opět se obecně dá říci, že selektivita roste s tlakem a klesá s teplotou. Oproti předchozím vzorkům je tentokrát selektivita obecně nižší. Nejvyšší stanovené selektivity bylo pro vzorek Ti-CHA dosaženo při tlaku 800 torr a teplotě 278,15 K. Konkrétní hodnota byla 7,2.

Na obrázku 46 jsou vyneseny závislosti relativních selektivit $S_T/S_{298,15}$ vztažené vůči selektivitě při teplotě 298,15 K.

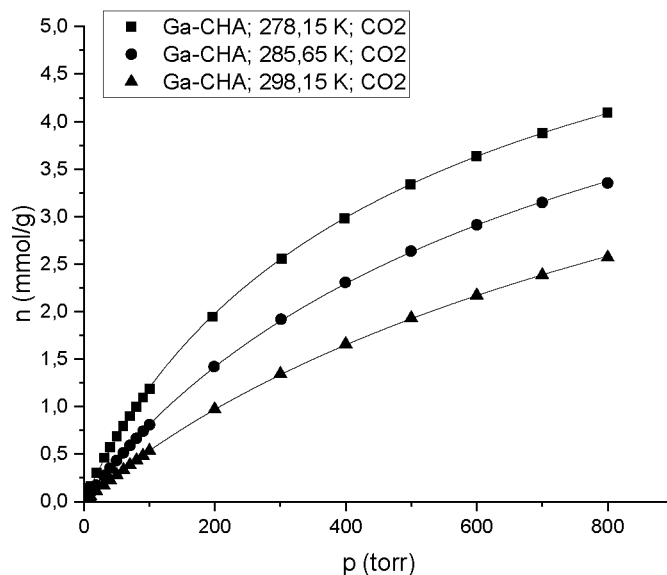


Obrázek 46: Závislost relativních selektivit na vzorku Ti-CHA na celkovém tlaku (vztaženo k selektivě při teplotě 298,15 K)

Oproti předchozím vzorkům mají pro vzorek Ti-**CHA** i závislosti relativních selektivit na tlaku konvexní charakter. Pro nízké tlaky jsou relativní selektivity obecně menší než pro vysoké tlaky. Při vyšších tlacích se hodnoty relativních selektivit pro dané teploty blíží hodnotám relativních selektivit u vzorků B-**CHA**, což není překvapivé, vzhledem k tomu, že při vysokých tlacích obecně se adsorpční izotermy obou plynů na Ti-**CHA** podobají adsorpčním izotermám na B-**CHA**. To, že se pro nižší tlaky relativní selektivity při jednotlivých teplotách tolik neliší, může také souviset se zdánlivě menšími hodnotami adsorpčních tepel obou plynů pro body měřené za nízkých tlaků (a tím malým rozdílem mezi strmostí izoterm pro různé teploty) – tj. jedná se o důsledek nepřesnosti změřených bodů při nízkých tlacích.

3.2.5 Ga-CHA

Na obrázku 47 jsou naměřené adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Ga-CHA, obsahujícím heterogenně substituované atomy titanu, při teplotě 5; 12,5 a 25 °C.



Obrázek 47: Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Ga-CHA

Dle nomenklatury IUPAC se opět, jako u všech předchozích vzorků, jedná o izotermy prvního druhu stejného charakteru, jejichž strmost se s teplotou snižuje. Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorku Ga-CHA jsou obecně strmější než v případě vzorků Si-CHA, B-CHA a Ti-CHA, ale jsou méně strmé než v případě Al-CHA. Nejvyšší naměřené adsorbované množství při nejnižší měřené teplotě (278,15 K) je zhruba 4,1 mmol/g, zatímco při nejvyšší měřené teplotě (298,15 K) je nejvyšší naměřené adsorbované množství zhruba 2,6 mmol/g. Toto zvýšení strmosti naměřených izoterem je pravděpodobně způsobeno stejným mechanismem jako v případě adsorpce oxidu uhličitého na vzorku Al-CHA. Galium, jakožto trojmocný kov, poskytuje zeolitové mříži záporný náboj, který je pak kompenzován mimomřížkovými protony, které pak fungují jako adsorpční centra, na kterých dochází k silnější interakci s oxidem uhčitým než v případě kyslíků zeolitové mříže. To, že je strmost izoterem oxidu uhličitého na Ga-CHA nižší než v případě vzorku Al-CHA, je způsobeno pravděpodobně tím, že vzorek Ga-CHA obsahuje menší množství atomů galia, než vzorek Al-CHA atomů hliníku (což pak ovlivňuje množství mimomřížkových vodíkových protonů) (viz tabulka 6).

V tabulce 28 jsou pro izotermu oxidu uhličitého na vzorku Ga-CHA konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace parametrů byly opět prováděny najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 28: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermu oxidu uhličitého na Ga-CHA

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b [1/torr]	t [-]	R^2 [-]
278,15	$7,18295 \pm 0,13030$	$0,00224 \pm 0,00002$	$0,84588 \pm 0,01518$	0,99993
285,65		$0,00136 \pm 0,00002$	$0,86739 \pm 0,01354$	0,99995
298,15		$0,00086 \pm 0,00002$	$0,84541 \pm 0,01252$	0,99996

Z této tabulky je vidět, že se zvyšující se teplotou opět dochází k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b . Tento pokles je tentokrát o něco výraznější než u předchozích vzorků. Hodnota exponentu t je menší než jedna, nicméně je mnohem blíže jedné než v případě relativně podobně se chovajícího vzorku Al-CHA. Hodnota limitního adsorbovaného množství je v tomto případě vyšší než u ostatních vzorků kromě Al-CHA, ale principiálně fyzikálně reálná (pro stanovený objem mikropórů $V_{\text{mik}} = 0,293 \text{ cm}^3/\text{g}$ by při adsorpci tohoto látkového množství musela být hustota adsorbované fáze zhruba $1,1 \text{ g}/\text{cm}^3$, tato hustota je jednoznačně nižší než limitní hustota odpovídající pevnému stavu – $1,56 \text{ g}/\text{cm}^3$)

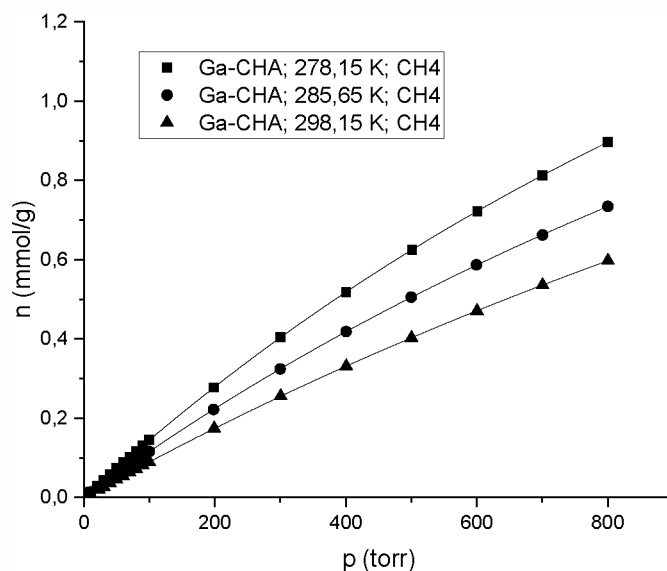
V tabulce 29 jsou pro srovnání uvedeny koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na těchto třech izotermách (pro nezávislé optimalizace s nesdílenými konstantami).

Tabulka 29: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izoterm oxidu uhličitého na Ga-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
278,15	0,99973	0,99325	0,85029	0,99998	0,99995
285,65	1	0,99459	0,83327	1	1
298,15	1	0,99678	0,81735	1	1

Adsorpční izotermu oxidu uhličitého na Ga-CHA jsou jako ve všech předchozích případech nejlépe popsány Tóthovým a Sipsovým modelem. Trochu překvapivě jsou téměř perfektně popsány též Langmuirovým modelem, což navzdory přítomnosti mimomřížkových protonů velmi silně naznačuje, že závislost izosterických tepel na adsorbovaném množství bude mít konstantní charakter. Tato skutečnost je dále naznačena tím, že oproti adsorpci oxidu uhličitého na vzorku Al-CHA, nevyhovuje ani zdaleka tak dobře Freundlichův model.

Na obrázku 48 jsou naměřené adsorpční izotermy methanu na vzorku heterogenně substituovaného Ga-CHA při teplotách 5; 12,5 a 25 °C.



Obrázek 48: Adsorpční izotermy methanu na vzorku Ga-CHA

Stejně jako ve všech předchozích případech se opět jedná dle názvosloví IUPAC o izotermy prvního druhu, jejichž strmost s teplotou klesá. Adsorpční izotermy methanu na Ga-CHA jsou obecně velmi podobně ekvivalentním izotermám na B-CHA a při vyšších tlacích jsou též velmi podobně izotermám na Ti-CHA. Dále lze říct, že jsou izotermy methanu na Ga-CHA méně strmé než ekvivalentní izotermy na Al-CHA. Konkrétně pro nejnižší naměřenou teplotu se maximální změřené adsorbované množství pohybuje kolem 0,9 mmol/g, zatímco pro nejvyšší naměřenou teplotu je maximální změřené adsorbované množství zhruba 0,6 mmol/g.

V tabulce 30 jsou pro izotermy methanu na vzorku Ga-CHA konstanty Tóthova modelu a odpovídající koeficienty determinace R^2 . Optimalizace parametrů byla opět prováděna najednou se sdílenou hodnotou maximálního adsorbovaného množství.

Tabulka 30: Konstanty Tóthova modelu pro adsorpční izotermy methanu na Ga-CHA

T[K]	n_{\max} [mmol/g]	b[1/torr]	t[-]	R^2 [-]
278,15	$2,79571 \pm 0,04617$	$0,000535 \pm 0,000008$	$1,12662 \pm 0,01193$	1
285,65		$0,000430 \pm 0,000007$	$1,04778 \pm 0,00991$	1
298,15		$0,000329 \pm 0,000005$	$1,05002 \pm 0,00936$	1

Jako u všech předcházejících případů dochází se zvyšující se teplotou k systematickému poklesu hodnoty adsorpčního koeficientu b . Koeficient t je v tomto případě větší než jedna, ovšem obzvláště při dvou vyšších teplotách je jedné velmi blízký, což poukazuje na skutečnost, že povrch vzorku Ga-CHA je pro methan energeticky téměř homogenní a adsorpce probíhá Langmuirovsky.

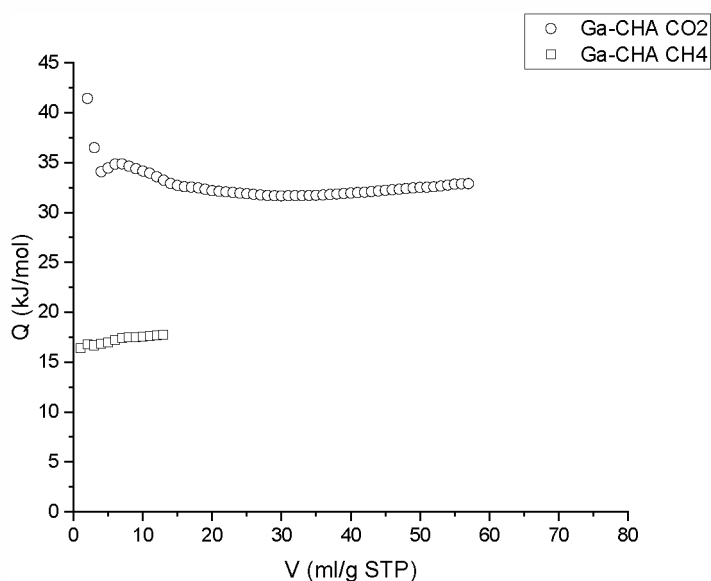
V tabulce 31 jsou pro srovnání uvedeny koeficienty determinace R^2 pro všechny testované modely na izotermách methanu na vzorku Ga-CHA (pro nesdílený parametr n_{\max}).

Tabulka 31: Hodnoty koeficientů determinace pro proložení izoterem methanu na Ga-CHA různými modely

T[K]	Langmuir	Freundlich	Těmkin	Sips	Tóth
278,15	0,99999	0,99896	0,79147	1	1
285,65	1	0,99917	0,79319	1	1
298,15	1	0,99952	0,77796	1	1

Podobně jako v případě izoterem oxidu uhličitého jsou izotermy methanu popsány velmi dobře pomocí Tóthova, Sipsova a i Langmuirova modelu. Skutečnost, že izotermy methanu na vzorku Ga-CHA jsou dobře popsány Langmuirovým modelem, naznačuje, že závislost izosterických adsorpčních tepel na adsorbovaném množství by měla být konstantní.

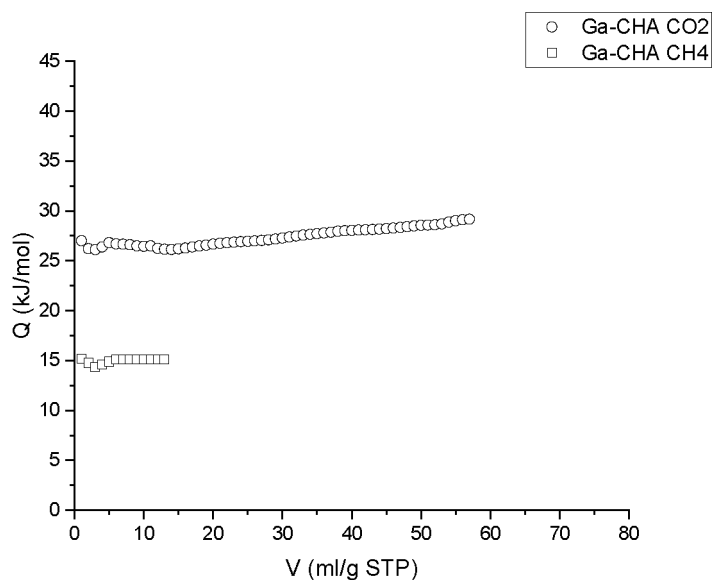
Na obrázku 49 jsou pro obě výše uvedené sady adsorpčních izoterem vypočítané závislosti izosterických adsorpčních tepel na adsorbovaném množství.



Obrázek 49: Izosterická adsorpční tepla CO₂ a CH₄ na vzorku Ga-CHA

Jako ve všech předchozích případech, hodnota adsorpčních tepel oxidu uhličitého je výrazně vyšší než hodnota adsorpčních tepel methanu. V tomto případě ovšem hodnoty adsorpčních tepel pro oba plyny při vyšších pokrytích limitují k výrazně vyšším hodnotám než v případě předchozích čtyř vzorků (obzvláště v případě oxidu uhličitého je rozdíl až 6 kJ/mol). Pro oba plyny se tento relativně velký rozdíl zdá být způsoben tím, že jedna, nebo více izoterem, byla změřena v celém svém rozsahu systematicky ne úplně přesně. Z obrázků 47 a 48 je na první pohled zřejmé, že by pravděpodobně izotermy neměly, co se strmosti a celkového adsorbovaného množství týče, být tak rovnoměrně odlišné (pravděpodobně by v obou případech izotermy pro 278,15 K měla být trochu méně strmé, nebo izotermy pro 285,65 a 298,15 K trochu více strmé). Tato domněnka je potvrzena skutečností, že hodnoty tepel, které jsou získány pouze výpočtem z adsorpčních izoterem při teplotách 285,65 a 298,15 K, jsou pro oba plyny o několik kJ/mol nižší (viz obrázek 50) než když jsou uvažovány všechny tři izotermy. Tato nepřesnost byla s největší pravděpodobností způsobena tím, že izotermy oxidu uhličitého i methanu pro 278,15 K byla doměřovány o několik měsíců později než předchozí izotermy, protože byly v první sérii omylem vynechány.

Vzhledem k výrazně větší podobnosti takto získaných hodnot adsorpčních tepel s hodnotami na předchozích vzorcích považují tato data za důvěryhodnější, než data získaná když jsou uvažovány celé trojice izoterem.



Obrázek 50: Izosterická adsorpční tepla CO₂ a CH₄ na vzorku Ga-CHA vypočtená pouze z izoterem pro teploty 285,65 a 298,15 K

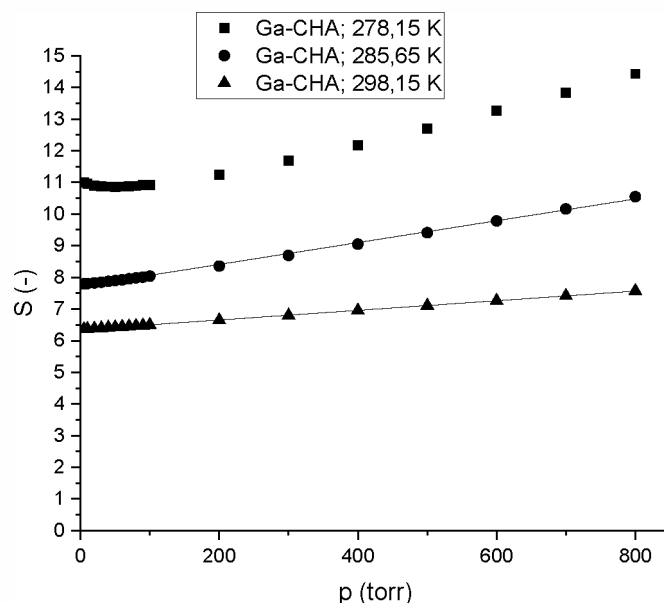
V případě oxidu uhličitého dochází nejprve k oscilaci vypočítaných hodnot v rozsahu zhruba 26 až 27 kJ/mol. Tyto nepřesnosti jsou způsobené nedostatečně přesným změřením izoterem za velmi nízkých tlaků. Poté hodnota tepla nejprve velmi jemně klesá z hodnoty zhruba 26,8 na 26,1 kJ/mol. Po tomto poklesu pak dochází k mírnému nárůstu hodnoty tepla až na hodnotu 29,1 kJ/mol. Tento nárůst je způsoben, jako ve všech předchozích případech, vlivem laterálních interakcí adsorbát-adsorbát.

Jak již bylo výše napsáno, adsorpční tepla methanu jsou opět výrazně nižší než adsorpční tepla oxidu uhličitého. Jejich hodnoty se (až na úvodní oscilaci způsobenou nepřesností stanovení adsorbovaného látkového množství za velmi nízkých tlaků) pohybují ve velmi úzkém intervalu 15,1-15,2 kJ/mol. Nárůst hodnoty tepla v důsledku přítomnosti laterálních interakcí v tomto případě není jednoznačně pozorován.

Dále jsem pro oxid uhličitý i methan stanovil z nízkotlakých částí izoterem pomocí lineárního proložení adsorpční tepla při nulovém pokrytí (pro oba plyny bylo z každé izotermy použito pět prvních bodů, přičemž ve výpočtu nebyly uvažovány izotermy při teplotě 278,15 K). Pro oxid uhličitý byla získána hodnota 27,4 kJ/mol, jejíž hodnota zhruba koresponduje s počátečními hodnotami závislosti izosterických adsorpčních tepla na pokrytí. Pro methan byla získána hodnota 15,1 kJ/mol. Tato hodnota koresponduje s výsledkem získaným pomocí metody izosterických adsorpčních tepla v podstatě perfektně.

Hodnoty adsorpčních tepla se dále pro oba plyny daly získat z teplotních závislostí Langmuirových adsorpčních koeficientů (použité hodnoty Langmuirových adsorpčních koeficientů byly podobně jako v případě Tóthovy izotermy získány optimalizací za sdílení parametru n_{\max} pro všechny tři izotermy, opět nebyly uvažovány izotermy při teplotě 278,15 K). Získaná hodnota pro oxid uhličitý byla 28,2 kJ/mol, což opět koresponduje s hodnotami získanými pomocí metody izosterických řezů. V případě methanu byla získána hodnota 15,0 kJ/mol, což je znovu v souladu s daty naměřenými předchozími metodami.

Na obrázku 51 jsou pro všechny měřené teploty závislosti rovnovážné selektivity (získané pomocí IAST) na celkovém tlaku směsi pro ekvimolární směs oxidu uhličitého a methanu.



Obrázek 51: Teoretické rovnovážné selektivity ekvimolární směsi CO₂-CH₄ na vzorku Ga-CHA

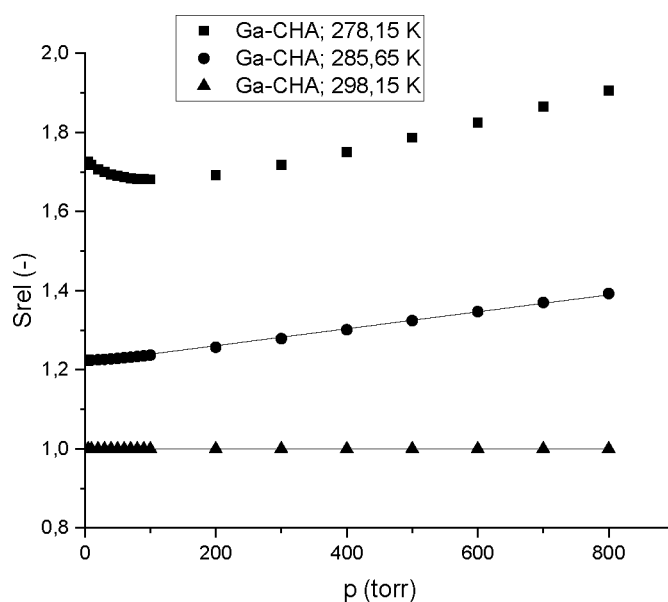
Oproti posledním dvěma vzorkům (Al-CHA a Ti-CHA) jsou závislosti teoretických selektivit na celkovém tlaku opět lineárního charakteru. Výjimkou jsou selektivity při teplotě 278,15 K, což je nejprve klesající a pak stoupající konvexní křivka. Na základě výše uvedených podezření, že izotermy při teplotě 278,15 K nepředstavují nezbytně nejspolehlivější data, se domnívám, že nelinearita závislost selektivity na tlaku při teplotě 278,15 K je pravděpodobně způsobena těmito nepřesnostmi. Jako ve všech předchozích případech se opět dá obecně říci, že selektivita roste s tlakem a klesá s teplotou. Hodnoty směrnice, úseků a koeficientů determinace R^2 závislostí pro teploty 285,65 a 298,15 K jsou v tabulce 32.

Tabulka 32: Koeficienty přímkových závislostí popisujících závislosti selektivity na vzorku Ga-CHA na tlaku

T[K]	a[1/torr]	b[-]	R^2
285,65	0,00345 ± 0,00004	7,71952 ± 0,01260	0,99814
298,15	0,00152 ± 0,00000	6,35087 ± 0,00164	0,99984

Selektivity, dosažené na vzorku Ga-CHA, jsou obecně vyšší než u všech ostatních vzorků, kromě vzorku Al-CHA. Tato skutečnost s největší pravděpodobností souvisí s přítomností specifických interakcí mezi oxidem uhličitým a vodíkovými protony. Nejvyšší stanovené selektivity bylo pro vzorek Ga-CHA dosaženo při tlaku 800 torr a teplotě 278,15 K. Konkrétní hodnota byla 14,4.

Na obrázku 52 jsou vyneseny závislosti relativních selektivit $S_T/S_{298,15}$ vztažené vůči selektivě při teplotě 298,15 K.

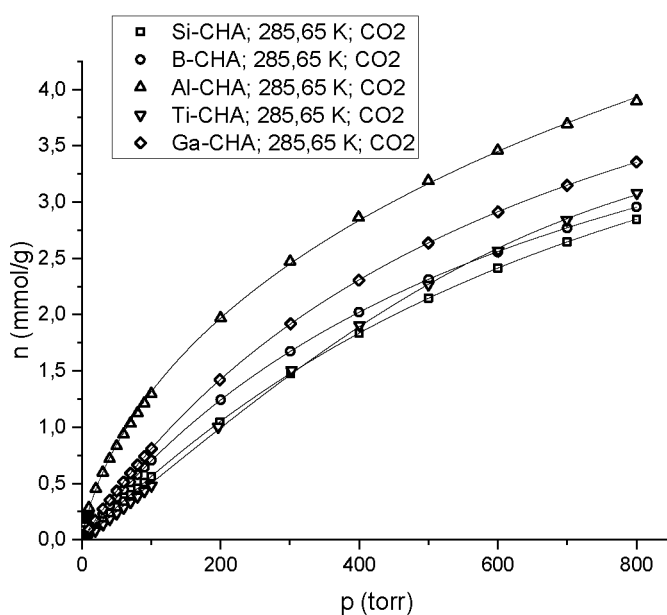


Obrázek 52: Závislost relativních selektivit na vzorku Ga-CHA na celkovém tlaku (vztaženo k selektivě při teplotě 298,15 K)

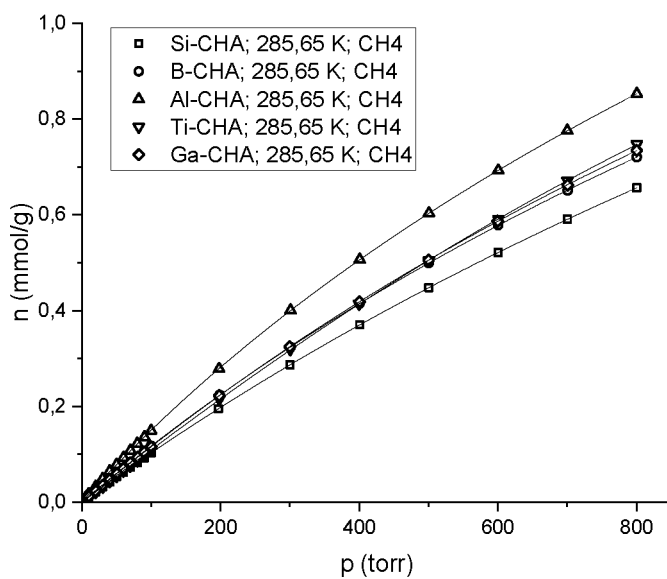
Závislosti relativních selektivit jsou principiálně stejné jako závislosti selektivit jako takových (což je způsobeno tím, že selektivita byly vztaženy k víceméně přímkové závislosti). Opět platí, že pro nízké tlaky jsou relativní selektivita obecně menší než pro vysoké tlaky (nepočítáme-li hodnoty při teplotě 278,15 K za nízkých tlaků). Hodnoty relativních selektivit jsou obecně pro vzorek Ga-CHA o něco vyšší než pro ostatní vzorky. Tento fakt je způsoben výše zmíněnou relativně vysokou hodnotou adsorpčního tepla oxidu uhličitého (která je způsobena relativně velkou rozdílností strmosti mezi izotermami oxidu uhličitého pro jednotlivé teploty).

3.3 Celková diskuze a shrnutí

Na obrázcích 53, resp. 54, jsou pro srovnání zobrazeny adsorpční izotermy oxidu uhličitého, resp. methanu, pro všechny zkoumané vzorky při teplotě 285,65 K (všechny izotermy jsou proloženy Tóthovým modelem). Dále jsou v tabulce 33 uvedeny adsorpční kapacity získané optimalizací Tóthova modelu)



Obrázek 53: Adsorpční izotermy CO₂ na všech zkoumaných vzorcích při teplotě 285,65 K



Obrázek 54: Adsorpční izotermy CH₄ na všech zkoumaných vzorcích při teplotě 285,65 K

Tabulka 33: Adsorpční kapacity všech vzorků vzhledem k CO₂ a CH₄ stanovené pomocí optimalizace Tóthovým modelem

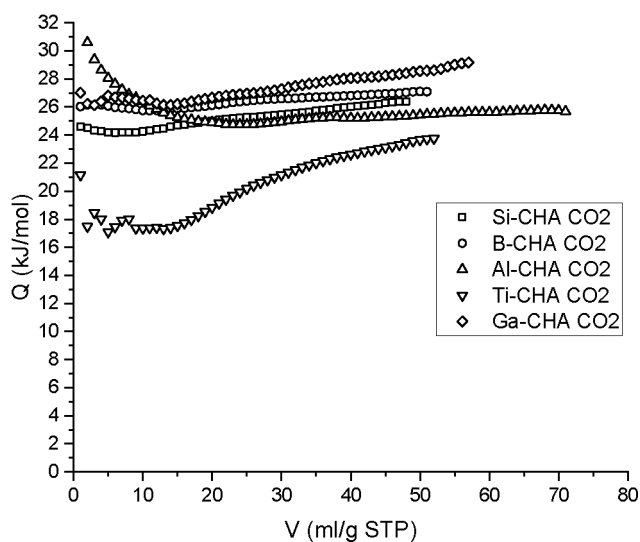
n _m [mmol/g]	Si-CHA	B-CHA	Al-CHA	Ti-CHA	Ga-CHA
CO ₂	5,39	5,76	9,35	4,27	7,18
CH ₄	3,02	2,96	3,78	1,95	2,80

Jak již bylo mnohokrát poznamenáno v kapitolách obsahujících naměřená data, jedná se v případě všech vzorků pro dané plyny o izotermy prvního typu dle nomenklatury IUPAC. Adsorpční izotermy oxidu uhličitého na vzorcích Si-CHA, B-CHA a Ti-CHA jsou obecně velmi podobné, co se celkového adsorbovaného množství týče. Na vzorcích Ga-CHA a hlavně Al-CHA pak dochází k adsorbování jednoznačně většího množství oxidu uhličitého. Izotermy oxidu uhličitého na všech vzorcích jsou velmi podobného charakteru, s výjimkou izotermy na vzorku Ti-CHA, která je pro nižší tlaky méně strmá než ostatní izotermy, přičemž pro vyšší tlaky její strmost naopak roste. Tento nesoulad byl diskutován v kapitole 3.2.4. (pravděpodobně se jednalo z velké části o důsledek nedostatečně dobrého vyhodnocování rovnovážného stavu).

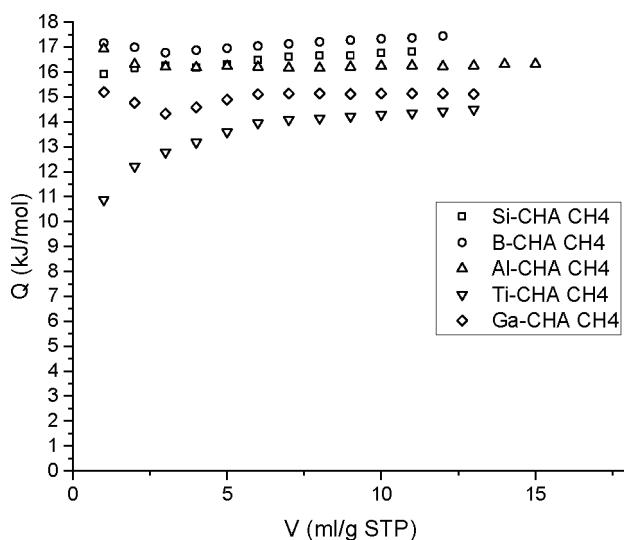
Pro adsorpční izotermy methanu na všech měřených vzorcích platí, že pro vzorky B-CHA, Ti-CHA a Ga-CHA jsou z kvantitativního hlediska téměř totožné. I v tomto případě je zřetelné, že izoterma na vzorku Ti-CHA má trochu odlišný tvar. Vzhledem k tomu, že v případě adsorpce methanu byl rovnovážný stav pravděpodobně vyhodnocován správně, naznačuje tato skutečnost, že i v případě adsorpce oxidu uhličitého nebyl odlišný charakter způsoben pouze experimentální chybou, ale že do určité míry správně reflektuje chování systému. Adsorpční izoterma methanu na vzorku Si-CHA je méně strmá než v případě předchozích tří vzorků, naopak adsorpční izoterma methanu na vzorku Al-CHA je jednoznačně strmější.

Naměřené adsorpční izotermy na vzorku Si-CHA lze porovnat s již publikovanými výsledky z literatury. Jak pro oxid uhličitý, tak pro methan, publikovali volumetrické adsorpční izotermy v několika publikacích Maghsoudi a kol.⁵⁸⁻⁵⁹ a též Pham a kol.⁶⁰⁻⁶¹ Izotermy, měřené v této práci, byly stanovovány za trochu jiných teplot než izotermy publikované ve výše zmíněných člancích, nicméně porovnáním mých a jinými autory publikovaných závislostí je zřejmé, že se moje izotermy od publikovaných příliš neodchylují, a tudíž jsou s publikovanými daty v souladu.

Na obrázcích 55 a 56 jsou pro všechny vzorky vyneseny závislosti izosterických adsorpčních tepel pro oba plyny. V tabulce 34 jsou pak vypsány hodnoty tepel při nulových pokrytích (získaných pomocí proložení Henryho izotermou) a hodnoty tepel získané pomocí lineární regrese logaritmované teplotní závislosti Langmuirova koeficientu).



Obrázek 55: Izosterická adsorpční tepla oxidu uhličitého na všech zkoumaných vzorcích



Obrázek 56: Izosterická adsorpční tepla methanu na všech zkoumaných vzorcích

Tabulka 34: Hodnoty tepel při nulovém pokrytí a tepel získaných pomocí teplotní závislosti Langmuirova koeficientu pro všechny vzorky

Q[kJ/mol]	rovnice	Si-CHA	B-CHA	Al-CHA	Ti-CHA	Ga-CHA
CO ₂	Henry	23,4	26,0	29,7	-	27,4
	Langmuir	25,6	26,8	27,0	23,1	28,2
CH ₄	Henry	15,0	19,3	21,3	-	15,1
	Langmuir	16,7	17,4	16,4	14,1	15,0

Pro všechny vzorky kromě Ga-CHA platí, že při vyšších pokrytích mají izosterická adsorpční tepla oxidu uhličitého hodnoty zhruba o 8 až 10 kJ/mol vyšší než v případě methanu (v případě Ga-CHA se tento rozdíl pohybuje kolem 11 až 13 kJ/mol). Tento rozdíl v hodnotách adsorpčních tepel obecně velmi dobře souhlasí s rozdílem výparných tepel jednotlivých plynů. Hodnoty výparných tepel oxidu uhličitého, resp. methanu, při teplotě 25 °C za atmosférického tlaku jsou 16,7 kJ/mol, resp. 8,2 kJ/mol (jejich rozdíl je tedy 8,5 kJ/mol). Důvod, proč je v případě vzorku Ga-CHA tento rozdíl větší, souvisí pravděpodobně s tím, že výsledné závislosti izosterických adsorpčních tepel byly vypočítány pouze ze dvojic namísto trojic izoterem (viz kapitola 3.2.5.). Neberou-li se opět v potaz závislosti pro vzorek Ga-CHA, tak pro oba plyny platí, že adsorpční tepla při velkém pokrytí rostou pro zkoumané vzorky v pořadí Ti-CHA < Al-CHA < Si-CHA < B-CHA.

Efekt, který k této skutečnosti mohl částečně přispět, je různá velikost jednotkové cely. Na základě dat z rentgenové difrakce bylo totiž zjištěno, že velikost jednotkové cely roste v pořadí B-CHA < Si-CHA < Al-CHA. Nepočítají-li se tak výsledky na vzorcích Ti-CHA a Ga-CHA, které jsou méně spolehlivé, tak je pozorováno, že hodnota adsorpčních tepel při vyšších pokrytích mírně roste se zmenšující se velikostí cely.

Izosterická adsorpční tepla pro vzorek Ga-CHA jsou v případě adsorpce oxidu uhličitého při vyšších pokrytích vyšší než u všech ostatních vzorků, a v případě adsorpce methanu jsou nižší než u všech vzorků kromě Ti-CHA.

Hodnoty adsorpčních tepel získané pro nízká pokrytí jsou mnohem méně spolehlivé v důsledku toho, že měřicí přístroje nejsou tak přesně schopné snímat pro velmi nízké tlaky odpovídající látková množství. Tato nepřesnost je jednoznačně nejvyšší u vzorku Ti-CHA (viz vysvětlení výše a v kapitole 3.2.4.), kde se domnívám, že nelze z nízkotlakých částí izoterem vyvozovat žádné spolehlivé závěry, kromě zřejmě skutečnosti, že k ustalování rovnováhy dochází pomaleji než u ostatních vzorků. Toto relativně pomalejší ustalování rovnováhy by mohlo souviset s pomalejší difuzí oxidu uhličitého do mikropórů materiálu Ti-

CHA. Tato pomalá difuze pravděpodobně souvisí s relativně velkou koncentrací lewisovských center (0,27 mmol/g) (stanoveno pomocí FTIR spektrometrie adsorbovaných molekul D₃-acetonitrilu, kterou po syntéze těchto materiálů prováděl Yue a kol.⁵¹), která mohla interagovat s polárními molekulami oxidu uhličitého a tím výrazně zpomalovat jejich difuzi ve volných prostorech materiálu. Tato skutečnost by také vysvětlila to, že rychlost ustalování rovnováhy nebyla ani zdaleka tak silně ovlivněna v případě methanu, což je nepolární molekula, a tudíž s lewisovskými centry silněji neinteraguje.

Možným důvodem přítomnosti tohoto relativně velkého množství lewisovských center mohla být přítomnost malých shluků jiné fáze v dutinách, popř. u vstupních oken, vzorku Ti-**CHA** v důsledku relativně obtížné koordinace atomů titanu do mřížky **CHA** (obtížnosti při koordinaci atomů titanu do chabazitové mřížky jsou známé již z literatury^{51, 62}). Tyto shluky pak mohly obsahovat defekty, které následně představovaly ony lewisovská kyselá centra.

Pro vzorky Si-**CHA**, B-**CHA** a Ga-**CHA** lze říct, že jsou jejich závislosti izosterických adsorpčních tepel pro oba plyny v nízkotlakých oblastech zhruba konstantní. Pro adsorpci oxidu uhličitého platí, že hodnota adsorpčních tepel při nízkých pokrytích u těchto tří vzorků roste v pořadí Si-**CHA** < B-**CHA** < Ga-**CHA**. V případě methanu je pořadí Ga-**CHA** < Si-**CHA** < B-**CHA**. Jednoznačně nejnižší hodnoty adsorpčních tepel při nízkém tlaku na vzorku Si-**CHA** by mohly být způsobeny menším množstvím defektů, než v případě ostatních vzorků. Tato domněnka není podložena experimentem, pouze základním předpokladem, že výchozí materiál bez heteroatomů obsahuje defektů nejméně. Pro vzorky Si-**CHA** a B-**CHA** souhlasí jejich zhruba konstantní závislosti adsorpčních tepel na pokrytí pro oba plyny s předpokladem přítomnosti pouze disperzních interakcí.

Obdobně jako u adsorpčních izoterem lze pro vzorek Si-**CHA** najít v literatuře hodnoty adsorpčních tepel jak pro methan, tak pro oxid uhličitý. Pham a kol. uvádí pro nulová pokrytí hodnoty 16,8 kJ/mol pro methan, resp. 23,1 kJ/mol pro oxid uhličitý⁶⁰. Maghsoudí a kol. hodnoty tepel při nulovém pokrytí udává též, konkrétně 17,1 kJ/mol pro methan, resp. 21,0 kJ/mol pro oxid uhličitý⁵⁸. Hodnota adsorpčního tepla methan při nulovém pokrytí, kterou jsem stanovil já (15,0 kJ/mol) (viz tabulka 34) je nižší než publikované hodnoty. Ze závislosti izosterických adsorpčních tepel je ovšem zřejmé, že v celém rozsahu měřených pokrytí se hodnota pohybuje na hodnotě vyšší než 16 kJ/mol, a že tudíž hodnota získaná pomocí lineárního fitu byla pravděpodobně zatížena chybou. Hodnoty izosterických tepel methanu pro nízká pokrytí jsou v souladu s daty, která publikovali Pham a kol. i Maghsoudí a kol. Co

se týká adsorpce oxidu uhličitého, je stanovená hodnota adsorpčního tepla při nulovém pokrytí (23,4 kJ/mol) ve velmi dobrém souladu s daty, která publikoval Pham a kol. Hodnota, kterou vypočítal Maghsoudi a kol., byla asi o 2 kJ/mol nižší, což mohlo souviset s rozdílnými metodami výpočtu – autor této publikace totiž pro metodu izosterických řezů nepoužíval numerickou interpolaci, ale proložení Tóthovou izotermou.

V případě vzorků **Ga-CHA** a **Al-CHA**, na základě známé charakterizace pomocí FTIR spektrometrie adsorbovaných molekul D_3 -acetonitrilu, kterou po syntéze těchto materiálů prováděl Yue a kol.⁵¹, muselo v případě oxidu uhličitého docházet při nižších pokrytích i k silnějším než pouze disperzním interakcím. V případě **Ga-CHA** je totiž známo, že koncentrace brønstedovských, resp. lewisovských kyselých center ve vzorku byla 0,25 mmol/g, resp. 0,17 mmol/g. V případě **Al-CHA** se pak jednalo o 0,12 mmol/g brønstedovských, resp. 0,10 mmol/g lewisovských center.

Jak s brønstedovskými, tak lewisovskými centry interaguje oxid uhličitý v poměru 1:1. Teoreticky lze uvažovat ještě interakce více molekul adsorbátu s aktivním centrem (tzv. geminální komplexy). Tento typ interakce ovšem v případě protonu není běžný. V případě lewisovských center by k této interakci teoreticky docházet mohlo, ovšem Pham a kol. ve své studii uvádí, že interakce v tomto poměru nejsou u materiálu **CHA** pozorovány⁶³.

Předpokládají-li se pouze interakce v poměru 1:1, pak lze pro vzorky **Ga-CHA**, resp. **Al-CHA** říci, že nejprve prvních 0,42, resp. 0,22 mmol/g oxidu uhličitého zaplnilo výše zmíněná kyselá centra (obou typů), a poté se adsorbovaný oxid uhličitý začal na povrch vzorků vázat stejně jako u materiálů **Si-CHA** a **B-CHA** (tedy pomocí čistě disperzních interakcí).

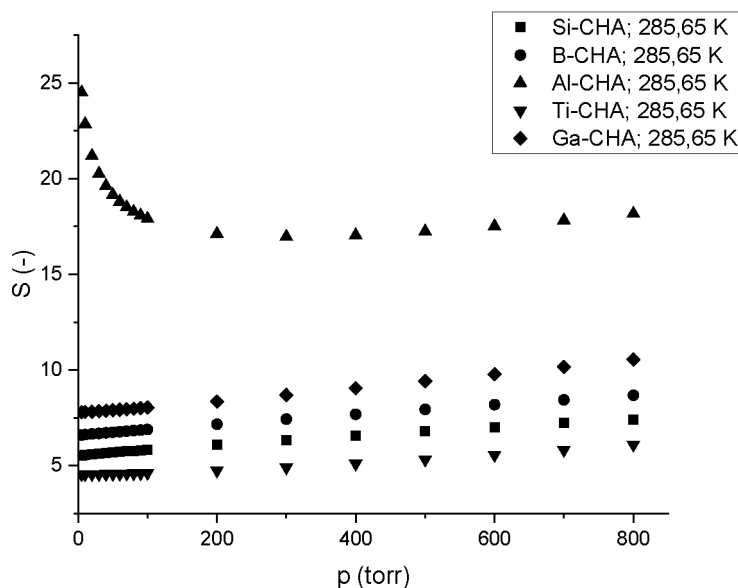
Tato představa dobře popisuje závislost izosterických adsorpčních tepel oxidu uhličitého vzorku **Al-CHA**, kde pro nízká pokrytí lze pozorovat boltzmannovsky rozmytý počáteční schod odpovídající výše zmíněným silnějším interakcím s kyselými centry. Hodnoty adsorpčních tepel oxidu uhličitého na vzorku **Al-CHA** obsahujícím mimomřížkové protony lze najít v literatuře. Např. Hudson a kol. udává, že hodnota tohoto tepla je 33,6 kJ/mol⁶⁴, přičemž jeho výsledná hodnota byla stanovena z adsorpčních izoterm měřených při teplotách 298, 308 a 318 K. Tato hodnota je o 3,9 kJ/mol vyšší než hodnota, kterou jsem stanovil já pomocí fitu Henryho izotermou při nízkých tlacích.

Pro vzorek **Ga-CHA** platí, že navzdory skutečnosti, že má tento vzorek téměř dvakrát větší koncentraci kyselých center oproti vzorku **Al-CHA**, tak je závislost izosterických adsorpčních tepel na první pohled zhruba konstantní a pro nižší adsorbovaná množství odpovídající

adsorpci na kyselá centra není žádný výrazný schod pozorován. Zde je nutno ovšem opět uvést, že data pro vzorek **Ga-CHA** se pravděpodobně nedají považovat za příliš spolehlivá vzhledem k tomu, že byla vypočítána pouze ze dvou izoterem.

Nepřítomnost významnějšího schodu se pravděpodobně dá vysvětlit tím, že materiály obsahující namísto hliníku izomorfně substituované galium jsou obecně méně kyselé, a tudíž síla interakce mezi kyselými centry a adsorbátem je menší⁶⁵. Tato skutečnost byla již prokázána na mnoha různých zeolitových materiálech (např. **BEA**, **MFI**, **CON**)⁶⁵⁻⁶⁸. Tato skutečnost mohla způsobit, že interakce oxidu uhličitého s kyselými centry byla v případě vzorku **Ga-CHA** o několik kJ/mol slabší (předpokládaný schod je nižší, přičemž rozmytí schodu může mít jiný charakter). Pro toto kvalitativní vysvětlení jsem v literatuře nenašel odpovídající kvantitativní experimentální evidenci (hodnoty adsorpčních tepel oxidu uhličitého na materiálech obsahujících hliník a na materiálech obsahujících galium).

Na obrázku 57 jsou konečně závislosti teoretické rovnovážné selektivity (uvažované pro ekvimolární směs oxidu uhličitého a methanu) na tlaku směsi pro všechny zkoumané vzorky při teplotě 285,65 K.



Obrázek 57: Teoretické rovnovážné selektivity ekvimolární směsi $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ na všech zkoumaných vzorcích při teplotě 285,65 K

Obecně lze říci, že hodnoty selektivit korespondují se všemi výše uvedenými úvahami.

Selektivita materiálu **Si-CHA** vzhledem k oxidu uhličitému a methanu nabírá v celém tlakovém rozsahu hodnoty zhruba od 5,5 do 7,5. Tyto hodnoty se dají srovnat s hodnotami

z již výše uvedených článků. Pham a kol.⁶⁰ pro nulová pokrytí při teplotě 303 K stanovil hodnotu 5,0. Tato hodnota je v souladu se mnou naměřenými daty (viz tabulka 13). Maghsoudi a kol.⁵⁸ stanovil, že pro teplotu 298,15 K a tlak 100 kPa je hodnota teoretické selektivity 4,1. Tato hodnota se od mé hodnoty výrazně liší, přičemž tento rozdíl souvisí s tím, že autorovi této publikace též vyšly relativně odlišně též hodnoty adsorpčních tepel.

Materiál s nejnižší selektivitou je Ti-**CHA** (4,5-6,1), nízká selektivita tohoto vzorku je způsobená pravděpodobně zpomalenou difuzí oxidu uhličitého do dutin vzorku – viz vysvětlení výše. Vzorek B-**CHA** má selektivitu trochu vyšší než vzorek Si-**CHA**, přičemž tento rozdíl souvisí pravděpodobně s přítomností většího množství defektů, které silněji interagují s oxidem uhličitým, než v případě vzorku Si-**CHA**. Vzorek Ga-**CHA** má selektivitu ještě o něco vyšší, což souvisí s výše vysvětlenou přítomností kyselých center. Jednoznačně nejvyšší selektivity dosahuje materiál Al-**CHA** (pro nízké tlaky se její hodnota pro teplotu 285,65 K blíží až k hodnotě 25, pro vysoké tlaky se, poté, co dochází pro středně velké tlaky k poklesu, blíží k 15). Vysoká hodnota selektivity je, obzvláště pro nízké tlaky, způsobena výše vysvětlenou silnou interakcí kyselých center s molekulami oxidu uhličitého.

4 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla nejprve na základě dostupné literatury krátce shrnuta historie lidského poznání zeolitových materiálů, jejich nejvýznamnější současné aplikace a jejich základní strukturní a fyzikálně-chemické vlastnosti. Poté bylo pojednáno ve větším detailu o historii, současném využití a vlastnostech zeolitových materiálů na bázi chabazitové mřížky, jejichž studiu je věnována tato diplomová práce.

Experimentální část se zabývala studiem adsorpce oxidu uhličitého a methanu na vzorku čistě silikátového zeolitu **Si-CHA** a na čtyřech vzorcích **CHA** obsahujících izomorfne substituované atomy boru, hliníku, titanu, resp. galia. Ještě před samotnými adsorpčními experimenty byly pro výše uvedené vzorky provedeny základní charakterizace (konkrétně pomocí adsorpce N_2 , XRD, SEM a ICP-OES). Na charakterizovaných vzorcích byly následně vždy pro trojice teplot (od 273,15 do 298,15 K) změřeny adsorpční izotermy pro oba zkoumané plyny v rozsahu od vakua až do 800 torr. Na základě těchto dat pak byly stanoveny vhodné adsorpční modely, hodnoty adsorpčních kapacit, adsorpčních tepel a ideálních adsorpčních selektivit. Zjištěné hodnoty byly poté v rámci možností porovnány s informacemi dostupnými v literatuře.

Bylo zjištěno, že přítomnost heteroatomů ve vzorku ovlivňuje ve větší míře pouze adsorpci oxidu uhličitého a nikoliv methanu, a to z toho důvodu, že oxid uhličitý, jakožto polární molekula, je ovlivňován přítomností silnějšího elektrostatického pole, které je do vzorku vnášeno v důsledku přítomnosti heteroatomů, mnohem výrazněji než methan. Tento efekt byl nejzřetelnější v případě vzorků **Al-CHA** a **Ga-CHA**, které obsahovaly heteroatomy o jiné valenci, než jakou mají křemičky silikátové mříže, a kvůli tomu obsahovaly výrazně vyšší množství brønstedovských i lewisovských center, která poté interagovala s molekulami oxidu uhličitého. Co se týká dvou výše zmíněných vzorků, tak bylo pozorováno, že interakce jsou jednoznačně silnější v případě vzorku **Al-CHA**. Na základě informací z literatury bylo zjištěno, že to souvisí s tím, že vzorky obsahující izomorfne substituované galium mají obecně méně kyselý charakter než ekvivalentní vzorky obsahující hliník.

Pro účely adsorpčních separací se na základě změřených dat jako jednoznačně nejlepší studovaný materiál jeví vzorek **Al-CHA**, jenž nejen že dosahuje nejvyšších hodnot teoretických selektivit, ale též jednoznačně nejvyšších kapacit vzhledem k oxidu uhličitému. Mimo to je syntéza zeolitových materiálů obsahujících hliník výrazně snazší a levnější než syntéza materiálů obsahujících jiné méně běžné heteroatomy.

5 POUŽITÁ LITERATURA

1. Cronstedt, A. F., Rön Och Beskrifning Om En Obekant Bårg Art, Som Kallas Zeolites. *Svenska Vetenskaps Academiens Handlingar* **1756**, *17*, 120-123.
2. Born, I. v., Lithophylacium Bornianum. **1772**, *1*, 46.
3. Klaproth, M. H., Chemische Untersuchung Des Natroliths. *Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin, Neue Schriften* **1803**, *4*, 243-248.
4. Damour, A. A., Description De La Faujasite, Nouvelle Espèce Minérale. *Annales des Mines* **1842**, *4.1*, 395-399.
5. How, H., On Mordenite, a New Mineral from the Trap of Nova Scotia. *Journal of the Chemical Society* **1864**, *17*, 100-104.
6. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e7/Axel_Fredrik_Cronstedt.JPG (accessed Jun 11, 2020).
7. Damour, A. A., Sur Le Plomb Gomme Et Sur Le Plomb Phosphaté Aluminière De Huelgoat, En Bretagne. *Annales des Mines* **1840**, *17*, 191-201.
8. Eichhorn, H., Über Die Einwirkung Verdünnter Salzlösungen Auf Silicate. *Annalen der Physik und Chemie* **1858**, *181*, 126-144.
9. Claire-Deville, H. É. S., Reproduction De La Levyne. *Comptes Rendus* **1862**, *54*, 324-327.
10. Friedel, G., Sur Quelques Propriétés Nouvelles Des Zéolithes. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie* **1896**, *19*, 94-118.
11. Weigel, O.; Steinhoff, E., Die Aufnahme Organischer Flüssigkeitsdämpfe Durch Chabasit. *Zeitschrift für Kristallographie* **1925**, 125-154.
12. McBain, J. W., *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*; George Routledge and Sons, Ltd.: London, 1932.
13. Leonard, R. J., The Hydrothermal Alteration of Certain Silicate Minerals. *Economic Geology* **1927**, *22 (1)*, 18-43.
14. Barrer, R. M., Separation of Mixtures Using Zeolites as Molecular Sieves. *Journal of the Society of Chemical Industry* **1945**, *64*, 130-135.
15. Barrer, R. M., Syntheses and Reactions of Mordenite. *Journal of the Chemical Society* **1948**, 2158-2163.
16. Broach, R. W.; Jan, D.-Y.; Lesch, D. A.; Kulprathipanja, S.; Roland, E.; Kleinschmitt, P., Zeolites. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2012**.
17. Cundy, C. S.; Cox, P. A., The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 663-701.
18. Roland, E.; Kleinschmitt, P., Zeolites. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**.
19. Nakhli, S. A. A.; Delkash, M.; Bakhshayesh, B. E.; Kazemian, H., Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: A Review on Water and Nutrient Retention. *Water, Air, & Soil Pollution* **2017**, 228.
20. Kleperis, J.; Lesnicenoks, P.; Grinberga, L.; Chikvaidze, G.; Klavins, J., Zeolites as Material for Hydrogen Storage in Transport Applications. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences* **2013**, *50*, 59-64.
21. Arnaud, F.; Tomori, T.; Carr, W.; McKeague, A.; Teranishi, K.; Prusaczyk, K.; McCarron, R., Exothermic Reaction in Zeolite Hemostatic Dressings: Quikclot Acs and Acs+®. *Annals of Biomedical Engineering* **2008**, *36*, 1708-1713.
22. Rahimi, M., et al., Zeolite Nanoparticles for Selective Sorption of Plasma Proteins. *Scientific Reports* **2015**, 5.
23. https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/fit_table.php (accessed Jun 11, 2020).

24. Löwenstein, W., The Distribution of Aluminium in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates. *American Mineralogist* **1954**, 39 (1-2), 92-96.
25. <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html> (accessed Jun 11, 2020).
26. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/Pentasil.png> (accessed Jun 11, 2020).
27. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0167299107807907-gr1.gif> (accessed Jun 11, 2020).
28. <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/MFI.pdf> (accessed Jun 11, 2020).
29. <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/CDO.pdf>.
30. <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/MOR.pdf> (accessed Jun 11, 2020).
31. Lecharlier, A. From Industrial Waste to Functional Materials, Development of Zeolite-Based Materials Using Non-Conventional Precursors. 2018.
32. d'Antic, L.-A. B., Mémoire Sur La Chabazie. *Journal d'histoire naturelle* **1792**, 2, 181-184.
33. <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Chabazite/chabazite.htm> (accessed Jun 11, 2020).
34. https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=CHA (accessed Jun 11, 2020).
35. http://www.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=CHA (accessed Jun 11, 2020).
36. Tian, P.; Wei, Y.; Ye, M.; Liu, Z., Methanol to Olefins (Mto): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catalysis* **2015**, 5, 1922-1938.
37. Zhang, P.; Meng, F.; Li, X.; Yang, L.; Ma, P.; Li, Z., Excellent Selectivity for Direct Conversion of Syngas to Light Olefins over a Mn–Ga Oxide and Sapo-34 Bifunctional Catalyst. *Catalysis Science & Technology* **2019**, 9, 5577-5581.
38. Dusselier, M.; Davis, M. E., Small-Pore Zeolites: Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews* **2018**, 118, 5265-5329.
39. Fickel, D. W.; D'Addio, E.; Lauterbach, J. A.; Lobo, R. F., The Ammonia Selective Catalytic Reduction Activity of Copper-Exchanged Small-Pore Zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 102, 441-448.
40. Carreon, M. A., Molecular Sieve Membranes for N₂/CH₄ Separation. *Journal of Materials Research* **2018**, 33, 32-43.
41. Coe, C. G.; Gaffney, T. R. Process for the Purification of Bulk Gases Using Chabazite Adsorbents. 4943304, 1990/07/24, 1990.
42. Carreon, M. A.; Li, S.; Falconer, J. L.; Noble, R. D., Alumina-Supported Sapo-34 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 5412-5413.
43. Lee, M., et al., Chabazite-Type Zeolite Membranes for Effective CO₂ Separation: The Role of Hydrophobicity and Defect Structure. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, 11, 3946-3960.
44. Li, S.; Falconer, J. L.; Noble, R. D., Sapo-34 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Journal of Membrane Science* **2004**, 241, 121-135.
45. Li, S.; Falconer, J. L.; Noble, R. D., Improved Sapo-34 Membranes for CO₂/CH₄ Separations. *Advanced Materials* **2006**, 18, 2601-2603.
46. Olson David, H. Light Hydrocarbon Separation Using 8-Member Ring Zeolites. US 6488741 B2, 2001/04/27, 2002.
47. Leyva-Ramos, R.; Monsivais-Rocha, J. E.; Aragon-Piña, A.; Berber-Mendoza, M. S.; Guerrero-Coronado, R. M.; Alonso-Davila, P.; Mendoza-Barron, J., Removal of Ammonium

- from Aqueous Solution by Ion Exchange on Natural and Modified Chabazite. *Journal of Environmental Management* **2010**, *91*, 2662-2668.
48. Wingenfelder, U.; Hansen, C.; Furrer, G.; Schulin, R., Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 4606-4613.
49. Do, D. D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*; Imperial College Press, 1998; Vol. 2, p 916.
50. Bart, H.-J.; Gemmingen, U. v., Adsorption. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2005**.
51. Yue, Q.; Zhang, J.; Shamzhy, M.; Opanasenko, M., Seeded Growth of Isomorphously Substituted Chabazites in Proton-Form. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *280*, 331-336.
52. .
53. <https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ASAP-2020-Plus-Physisorption.aspx> (accessed Jun 11, 2020).
54. <https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/TriStar-II-Series/TriStar-II-Series2.aspx> (accessed Jun 11, 2020).
55. https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/Physisorption_Sample_Preparation_Instrument_and_Accessories.aspx (accessed Jun 11, 2020).
56. <https://www.pfeiffer-vacuum.com/en/products/vacuum-generation/pumping-stations/turbo-pumping-stations/hicube-eco/20020/hicube-80-eco-dn-63-iso-k-mvp-015-4> (accessed Jun 11, 2020).
57. <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=CHA> (accessed Jun 11, 2020).
58. Maghsoudi, H.; Soltanieh, M.; Bozorgzadeh, H.; Mohamadalizadeh, A., Adsorption Isotherms and Ideal Selectivities of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide over Methane for the Si-Cha Zeolite: Comparison of Carbon Dioxide and Methane Adsorption with the All-Silica Dd3r Zeolite. *Adsorption* **2013**, *19*, 1045-1053.
59. Pourmahdi, Z.; Maghsoudi, H., Adsorption Isotherms of Carbon Dioxide and Methane on Cha-Type Zeolite Synthesized in Fluoride Medium. *Adsorption* **2017**, *23*, 799-807.
60. Pham, T. D.; Lobo, R. F., Adsorption Equilibria of Co₂ and Small Hydrocarbons in Aei-, Cha-, Stt-, and Rro-Type Siliceous Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *236*, 100-108.
61. Pham, T. D.; Xiong, R.; Sandler, S. I.; Lobo, R. F., Experimental and Computational Studies on the Adsorption of Co₂ and N₂ on Pure Silica Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *185*, 157-166.
62. Imasaka, S.; Ishii, H.; Hayashi, J. i.; Araki, S.; Yamamoto, H., Synthesis of Cha-Type Titanosilicate Zeolites Using Titanium Oxide as Ti Source and Evaluation of Their Physicochemical Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *273*, 243-248.
63. Pham, T. D.; Liu, Q.; Lobo, R. F., Carbon Dioxide and Nitrogen Adsorption on Cation-Exchanged Ssz-13 Zeolites. *Langmuir* **2013**, *29*, 832-839.
64. Hudson, M. R.; Queen, W. L.; Mason, J. A.; Fickel, D. W.; Lobo, R. F.; Brown, C. M., Unconventional, Highly Selective Co₂ Adsorption in Zeolite Ssz-13. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 1970-1973.
65. Fricke, R.; Kosslick, H.; Lischke, G.; Richter, M., Incorporation of Gallium into Zeolites: Syntheses, Properties and Catalytic Application. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 2303-2406.
66. Deka, R. C.; Tajima, N.; Hirao, K., Influence of Isomorphous Substitution on Acidity of Zeolites: Ab Initio and Density Functional Studies. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2001**, *535*, 31-38.

67. Strodel, P.; Neyman, K. M.; Knözinger, H.; Rösch, N., Acidic Properties of [Al], [Ga] and [Fe] Isomorphously Substituted Zeolites. Density Functional Model Cluster Study of the Complexes with a Probe Co Molecule. *Chemical Physics Letters* **1995**, *240*, 547-552.
68. Vitvarová, D.; Kurfiřtová, L.; Kubů, M.; Žilková, N., Catalytic Applications and Ftir Investigation of Zeolite Ssz-33 after Isomorphous Substitution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *194*, 174-182.