

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vývoj metodiky pro charakterizaci acidobazických vlastností zeolitů pomocí
probe reakce

Jiří Kotera

Diplomová práce

2020

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

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

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Kotera**
Osobní číslo: **C18536**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Téma práce: **Vývoj metodiky pro charakterizaci acidobazických vlastností zeolitů pomocí probe reakce**
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši metod měření acidobazických vlastností zeolitů pomocí probe reakcí.
2. Vypracujte metodiku měření pro zvolenou probe reakci.
3. Proměřte touto metodikou acidobazické vlastnosti vzorků zeolitů typu MFI, FER, BEA, MOR a případně dalších typů zeolitických materiálů.
4. Vyhodnoťte výsledky experimentů a srovnajte je s existujícími údaji získanými pomocí jiných metod, pokud tyto údaje existují.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Pavel Čičmanec, 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

Prohlašuji:

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 29.6.2020

Jiří Kotera

Rád bych poděkoval doc. Ing. Pavlovi Čičmancovi, Ph. D. za jeho odborné vedení, cenné rady, připomínky, trpělivost a čas, který mi věnoval.

Dále bych chtěl poděkovat prof. Ing. Romanovi Bulánkovi, Ph. D. za jeho odborné rady a připomínky.

Také bych chtěl poděkovat svým rodičům za duševní a materiální podporu po celou dobu studia na této škole.

ANOTACE

Práce se zabývá studiem dehydratace ethanolu na ethylen a diethylether za katalýzy kyselých zeolitů jako možnou modelovou reakci pro relativní stanovení množství kyselých Brønstedových center. Bylo studováno po třech zeolitech různého Si / Al poměru z každého z pěti zeotypů (***BEA**, **CHA**, **FER**, **MFI**, **MOR**). Z výsledků plyne, že katalytická aktivita v dehydrataci ethanolu poskytuje výsledky konzistentní s výsledky stanovení množství Brønstedových kyselých center pomocí infračervené spektrometrie adsorbovaného pyridinu. Výsledky zeotypu **FER** neodpovídají tomuto zjištění kvůli značné deaktivaci katalyzátoru při katalytické dehydrataci.

KLÍČOVÁ SLOVA

Modelová reakce, dehydratace ethanolu, zeolity, probe reakce, kyselost zeolitů

TITLE

Development of methodology for characterization of acid-base properties of zeolites using a probe reaction

ANNOTATION

This work studies catalytic dehydration of ethanol to ethylene and diethylether catalyzed by acid zeolites as a possible model reaction for relative evaluation of the amount of Brønsted acid sites. There were three zeolites of each zeotype tested. Zeolites differed in their Si / Al ratio. Five different zeotypes were evaluated (***BEA**, **CHA**, **FER**, **MFI**, **MOR**). The results show that the catalytic activity in dehydration of ethanol provides results that are consistent with characterization of amount of Brønsted acid sites done by adsorption of pyridine in infrared spectrometry. Zeotype **FER** did not provide these results due to high deactivation in catalytic reaction.

KEYWORDS

Model reaction, dehydration of ethanol, zeolites, probe reaction, acidity of zeolites

OBSAH

0	ÚVOD	13
1	ZEOLITY	15
1.1	Historie zeolitů.....	15
1.2	Struktura zeolitů.....	16
1.3	Strukturní typy zeolitů	20
1.3.1	*BEA.....	21
1.3.2	FER.....	21
1.3.3	MFI	21
1.3.4	MOR.....	22
1.3.5	CHA.....	22
1.4	Kyselost zeolitů.....	22
2	ACIDOBAZICKÉ VLASTNOSTI ZEOLITŮ	26
2.1	Měření acidobazických vlastností.....	27
2.1.1	Kalorimetrická měření.....	28
2.1.2	Teplotně programovaná desorpce (TPD)	29
2.1.3	Infračervená spektrometrie (IR)	30
2.1.4	Spektrometrie nukleární magnetické rezonance pevného stavu	33
2.1.5	Probe reakce	33
2.1.6	Další metody	33
3	PROBE REAKCE	34
3.1	Dehydratace alkoholů	40
3.1.1	Methanol.....	40
3.1.2	Ethanol	41
3.1.3	Další alkoholy	41
3.2	Dehydratace ethanolu jako modelová reakce	41
3.2.1	Mechanismus dehydratace ethanolu.....	42
3.2.2	Efekt prostorové restrikce	46
3.2.3	Katalytická aktivita jednotlivých topologií kyselých zeolitů.....	46
4	KATALYTICKÉ TESTY	47
4.1	Reaktor s pístovým tokem	47
4.2	Vliv transportu hmoty na průběh reakce.....	48
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	50

5.1	Příprava katalyzátorů	50
5.2	Charakterizace katalyzátorů	52
5.2.1	Teplotně programovaná desorpce amoniaku.....	52
5.2.2	Infračervená spektrometrie.....	53
5.3	Katalytické testy.....	54
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	59
6.1	Infračervená spektrometrie	59
6.2	Teplotně programovaná desorpce amoniaku	64
6.3	Katalytické testy.....	71
7	ZÁVĚR.....	83
8	POUŽITÁ LITERATURA.....	84
9	PŘÍLOHY	94

SEZNAM ILUSTRACÍ a TABULEK

Obrázek 1: (a) tetraedr TO_4 , (b) tetraedry spojené sdíleným atomem kyslíku ¹⁵	16
Obrázek 2: Sekundární stavební jednotky ¹²	17
Obrázek 3: Schematický vznik zeolitických struktur ¹⁸	18
Obrázek 4: Tvorba zeolitů spojením sodalitových jednotek ¹²	18
Obrázek 5: Výběr některých nejznámějších kompozitních stavebních jednotek ⁵	19
Obrázek 6: Brønstedova kyselá centra ^{9, 24}	23
Obrázek 7: Lewisovo kyselé centrum s vakantním orbitalem ⁹	23
Obrázek 8: Mimomřížkové Lewisovo kyselé centrum ⁹	24
Obrázek 9: Závislost síly kyselých center (NH_3 -TPD) na aktivaci různých reakcí na MFI zeolitech ⁴⁴	36
Obrázek 10: Transformace různých uhlovodíků na H-FAU zeolitu, závislost reakční rychlosti na potřebné síle kyselých center. T_{D0} je minimální teplota potřebná k desorpci pyridinu ⁴⁴	37
Obrázek 11: Modelová reakce 2-methyl-3-yn-2-olu (MBOH) ⁴⁴	38
Obrázek 12: Dehydratace ethanolu ⁷⁷	41
Obrázek 13: Vznik diethyletheru Eley-Ridealovým mechanismem ⁸³	43
Obrázek 14: Vznik diethyletheru Langmuir-Hinshelwoodovým mechanismem ⁸³	44
Obrázek 15: Schéma mechanismu dehydratace ethanolu na zeolitech ⁷⁶	45
Obrázek 16: Zjednodušené schéma TPD aparatury ⁹¹	52
Obrázek 17: Schéma katalytické aparatury ⁹¹	56
Obrázek 18: Arrheniův graf a určení zdánlivé aktivační energie	58
Obrázek 19: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii *BEA	59
Obrázek 20: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii CHA	60
Obrázek 21: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii FER	61
Obrázek 22: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii MFI	62

Obrázek 23: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii MOR	63
Obrázek 24: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie *BEA	65
Obrázek 25: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie CHA	66
Obrázek 26: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie FER	67
Obrázek 27: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie MFI	68
Obrázek 28: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie MOR	69
Obrázek 29: Závislost Brønstedovy kyselosti stanovené pyridinem na teplotně programované desorpci amoniaku	71
Obrázek 30: Závislost konverze ethanolu na teplotě při různých vstupních koncentracích ethanolu zeolitů typu MFI	72
Obrázek 31: Závislost selektivity na diethylether na teplotě při různých vstupních koncentracích ethanolu zeolitů typu MFI	74
Obrázek 32: Zdánlivá aktivační energie zeolitů typu MFI u dvou koncentrací ethanolu.....	76
Obrázek 33: Závislost konverze ethanolu na relativním množství Brønstedových kyselých center jednotlivých topologií zeolitů stanovených pomocí adsorpce pyridinu v infračervené spektrometrii	77
Obrázek 34: Závislost konverze ethanolu na relativním množství Brønstedových kyselých center zeolitů typu MFI stanovené pomocí adsorpce pyridinu v infračervené spektrometrii..	78
Obrázek 35: Závislost konverze ethanolu na kyselosti zeolitů jednotlivých topologií stanovené pomocí teplotně programované desorpce amoniaku	79
Obrázek 36: Deaktivace zeolitů typu FER v čase (10 mg, 200 °C, 10 mol. % EtOH).....	81
Obrázek 37: Změna selektivity na ethylen při deaktivaci zeolitů typu FER v čase (10 mg, 200 °C, 10 mol. % EtOH).....	82

Tabulka 1: Základní strukturní charakteristiky vybraných typů zeolitů ¹²	20
Tabulka 2: Valenční vibrace OH skupiny:	31
Tabulka 3: Seznam zeolitů.....	51
Tabulka 4: Kalcinační program	52
Tabulka 5: Vyhodnocení relativní kyselosti pomocí adsorbovaného pyridinu v infračervené spektrometrii	64
Tabulka 6: Výsledky teplotně programované desorpce amoniaku a srovnání s charakterizací pomocí infračervené spektrometrie	70
Tabulka 7: Konverze ethanolu při různých podmínkách (10 mg)	73
Tabulka 8: Selektivita na diethylether za různých podmínek (10 mg).....	75
Tabulka 9: Zdánlivé aktivační energie zeolitů při různých koncentracích.....	94
Tabulka 10: Konverze ethanolu při různých reakčních podmínkách (5 mg)	94
Tabulka 11: Konverze ethanolu při různých reakčních podmínkách (20 mg)	95

SEZNAM ZKRATEK a ZNAČEK

Å	Ångström (0,1 nm)
DEMI	demineralizovaná voda
DRIFTS	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací v módu difúzní reflektance
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
E1	monomolekulární eliminace
E1cB	monomolekulární eliminace katalyzovaná bází
E2	bimolekulární eliminace
EtOEt	diethylether
EtOH	ethanol
FID	plamen-ionizační detektor
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GC	plynová chromatografie
HMB	hydroxymethylbutanon
IR	infračervená spektrometrie
MBOH	2-methylbut-3-yn-2-ol
Mbyne	3-methylbut-3-ene-1-yn
MIPK	3-methylbut-3-enon
MS	hmotnostní spektrometrie
NMR	spektrometrie nukleární magnetické rezonance
prenal	3-methylbut-2-enal
Py	pyridin
TCD	tepelně vodivostní detektor
TGA	termogravimetrická analýza
TPD	teplotně programovaná desorpce
XPS	fotoelektronová spektrometrie

0 ÚVOD

Problémy současné společnosti s přechodem na udržitelný rozvoj, které vznikají rozvíjejícím se průmyslem a nárůstem populace vedou ke snaze vyvíjet nové materiály a technologie směřující k využití obnovitelné energie a ke zlepšení životního prostředí. Jednou z možností, jak tyto problémy řešit je náhrada současných neekologických a neefektivních technologií. Zvláště vhodné jsou technologie využívající katalytické procesy s vysokou selektivitou a aktivitou a ideálně využívající katalyzátory, které nebudou dále zatěžovat životní prostředí. Zeolity jsou přírodní nebo uměle připravené krystalické anorganické materiály s uniformní distribucí mikropórů, jejichž průměr je srovnatelný s velikostí molekul nízkomolekulárních látek. Kromě toho, že zeolity jsou nejdůležitějšími materiály v tradičním petrochemickém průmyslu, mají potenciální využití i v mnoha ekologických procesech splňující filosofii tzv. zelené chemie. Jejich velký potenciál se nachází v jejich unikátních vlastnostech, mezi které patří: tvarová selektivita (vůči reaktantům, produktům i tranzitním stavům), adsorpce již při nízkých parciálních tlacích, velká kapacita iontové výměny, dále vynikají relativně vysokou tepelnou stabilitou, vysokou kyselostí a polaritou. Kromě těchto unikátních vlastností v jejich prospěch hraje u některých typů i nízká cena¹.

Celosvětová spotřeba zeolitů se odhaduje na 5 milionů metrických tun ročně, z toho 1,8 milionů metrických tun tvoří syntetické zeolity. Největší část synteticky vyrobených zeolitů se spotřebuje na detergenty a to 73 %. Největší část těchto detergentů se používá především do pracích prostředků. Na heterogenní katalýzu se spotřebuje přibližně 17 % syntetických zeolitů, z čehož největší podíl se spotřebuje na fluidní katalytické krakování. Na adsorbenty a sušidla se spotřebuje 10 %, přičemž se předpokládá, že tato část trhu bude v nejbližší době nejrychleji růst, a to díky poptávce ve stavebnictví, trhu s přírodními plyny a na environmentální aplikace. Ve stavebnictví se používají zeolity především jako sušidla v izolovaných vícevrstvých oknech, trh s plyny využívá zeolity jako sušidla a molekulární síta. Zeolity se dají využít k zachycování těkavých organických látek, a tím i zabránění jejich úniku do životního prostředí. Přírodní zeolity se používají ve stavebnictví, v zemědělství jako přísady do krmných směsí, nebo do půdních substrátů, k čištění odpadních vod, ve stavitelství a na další environmentální použití^{2,3}.

Acidobazické vlastnosti zeolitů, které se mohou chovat jako pevné Brønstedovy či Lewisovy kyseliny, jsou jednou z jejich nejdůležitějších vlastností, pro které jsou v kombinaci s dalšími

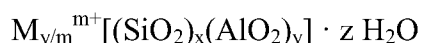
unikátními vlastnostmi používány s velkým úspěchem v průmyslu. Kromě toho, že zeolity mají nastavitelné množství kyselých center pomocí změn jejich chemického složení, což v součinnosti s jejich topologií a umístěním kyselého protonu jsou hlavními parametry určující sílu těchto kyselých center. Relativně mírně kyselé zeolity (o kyselosti slabší než by měl 80% vodný roztok kyseliny sírové) jsou schopné katalyzovat konverze uhlovodíků se stejnou efektivitou, jakou mají kapalné superkyseliny výrazně silnější než je 100% kyselina sírová. V obou případech hraje stabilita protonovaného intermediátu větší roli než schopnost kyseliny odštěpovat proton. Výše zmíněný příklad naznačuje, proč jen samotná síla kyselých center nestačí k odhadu katalytických vlastností zeolitů v kyselé katalyzovaných reakcích. Proto samotné stanovení kyselosti zeolitů pomocí klasických fyzikálně-chemických technik není dostačující a je žádoucí zavedení vhodných modelových (probe) reakcí^{4,5}.

V současné době vzniká velké množství nových typů zeolitů a materiálů zeolitům podobných, nebo z nich odvozených. Velká pozornost je kromě klasických zeolitů věnována speciálním zeolitům z pohledu morfologie jejich částic. V nedávné době byly syntetizovány 2D zeolity (lamelární), hierarchické zeolity a nanozeolity. Tyto speciální zeolity vznikají ve snaze zvýšit difuzivitu v těchto zeolitech a tedy přístupnost jejich acidobazických center, což by mohlo vést ke zvýšení životnosti a aktivity katalyzátoru, dále by mohlo dojít ke snížení deaktivace a koksování těchto katalyzátorů. V neposlední řadě by mohlo vést ke zpřístupnění zeolitických materiálů pro katalytické aplikace i mimo klasickou oblast nízko molekulárních látek. Nejen klasické, ale i tyto speciální zeolity představují výzvu pro současné charakterizační techniky a vhodná modelová reakce by mohla přinést doplňující informace ke klasickým technikám pro stanovení acidobazických vlastností a usnadnit charakterizaci těchto nových materiálů⁵⁻⁷.

1 ZEOLITY

Zeolity jsou mikroporézní krystalické hlinitokřemičitany, do této skupiny látek jsou však v současnosti řazeny i další materiály (např. germanosilikáty, mikroporézní silikáty), které vznikly odvozením z původních hlinitokřemičitanových struktur. Zeolity mají otevřenou prostorovou strukturu a skládají se z $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedrů. Jednotlivé tetraedry jsou spojeny pomocí sdílených kyslíkových atomů ve vrcholech tetraedrů za vzniku T-O-T můstků, kde T představuje u zeolitů atom Si nebo Al. Každý z vrcholů tetraedrů (kyslíkových aniontů) je tedy sdílen mezi sousedními stavebními jednotkami. Zeolity tvoří ve svojí struktuře vzájemně propojené kanály a dutiny, kde se nachází slabě vázané molekuly vody a kationty kompenzující záporný náboj zeolitické mřížky. Záporný náboj mřížky vzniká nahrazením Si za atom Al, který má nižší valenci. Vzniklé tetraedry $[\text{AlO}_4]^{5-}$ nesou záporný náboj, který je nutné kompenzovat kladným nábojem kationtů. Koncentrace atomů Al v zeolitu se obvykle vyjadřuje jako molární poměr Si / Al. Tato hodnota může být v rozsahu od jedné (včetně) do nekonečna. Hodnoty od nuly do jedné nejsou přípustné, platí Löwensteinovo pravidlo, podle kterého není možné, aby se vyskytovaly dva tetraedry $[\text{AlO}_4]^{5-}$ vedle sebe. Tato struktura je velmi stabilní, ale pouze do určité minimální hodnoty molárního poměru Si / Al. Mezi stabilní zeolity s vysokým počtem tetraedrů AlO_4 (Si / Al < 10) patří zeolity X a Y. Kompenzující kation pochází ze skupin alkalických kovů (Na, K, Li, Cs), anebo kovů alkalických zemin (Ca, Mg, Ba, Sr). Je možné provést iontovou výměnu a nahradit tyto kationty za jiné anorganické kationty jako je H^+ , NH_4^+ a další, nebo za jiné organické kationty^{5,8}.

Chemické složení zeolitů je možné formálně popsat takto⁹:



M představuje kation s nábojem m, x/y vyjadřuje molární poměr atomů křemíku a hliníku, z představuje množství adsorbované vody v zeolitu⁹.

1.1 Historie zeolitů

Historie zeolitů se začala psát roku 1756, kdy švédský mineralog Axel F. Cronstedt popsal zajímavé vlastnosti minerálů nalezených v měděných dolech ve Svappavari ve Švédsku a v blíže nespecifikované lokalitě na Islandu¹⁰. Při zahřívání tyto minerály poskakovaly a unikala z nich pára, docházelo k reverzibilní dehydrataci. Díky této pozoruhodné vlastnosti

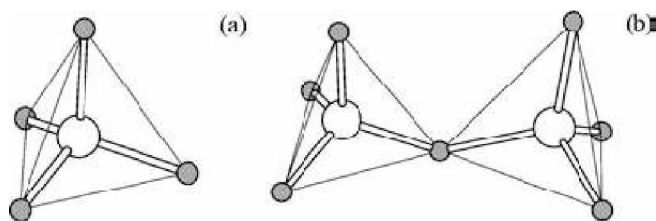
získaly svůj název zeolit. Jedná se o složeninu z řeckého slova ζειν-zein (vařit) a λιθος-lithos (kámen)⁵.

J. W. McBain studoval adsorpci plynů a par v zeolitech, a jako první je označil za molekulová síta¹¹, a to díky jejich schopnosti selektivně oddělit molekuly podle velikosti vstupních oken porézní struktury zeolitů. Zeolity jsou však jen jedním z druhů molekulových sít. Molekulová síta nejsou omezena pouze na krystalické materiály a zahrnují rozmanité látky různého chemického složení¹²

Dalším z důležitých objevů byl objev možnosti iontové výměny zeolitických púd v roztocích s amonnými solemi¹³. Hlavní rozvoj zeolitové chemie se začal odehrávat od 30. let minulého století, kdy byla zjištěna struktura krystalu zeolitu analcitu W. H. Taylorem¹⁴. Následovaly další zeolitické struktury a to umožnilo popsat základní charakteristiky zeolitů⁵.

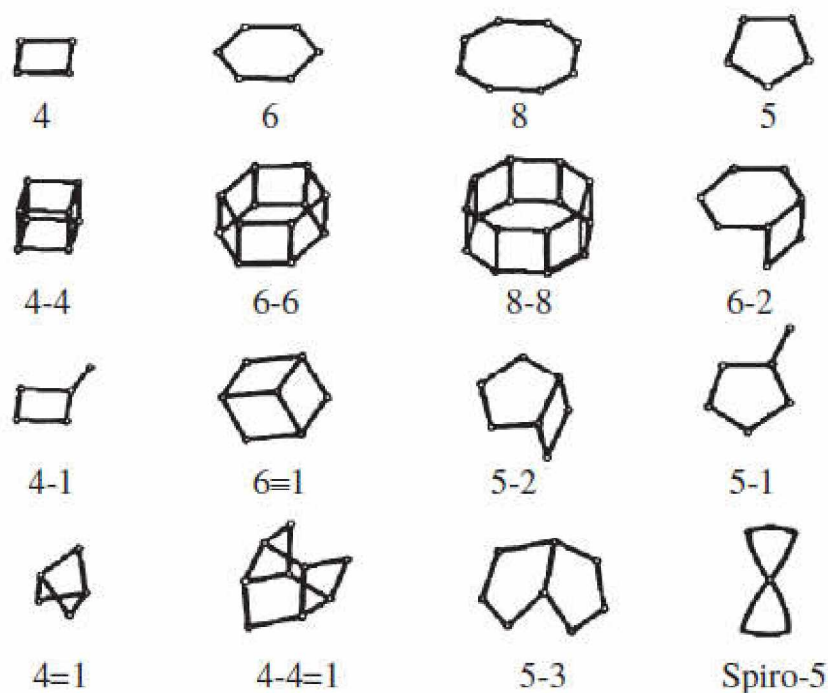
1.2 Struktura zeolitů

Jak již bylo výše zmíněno, zeolity se skládají z otevřené třídímní mřížky složené z tetraedrů TO_4 , kde T je centrální atom a O jsou atomy kyslíku, které jsou sdílené mezi těmito tetraedry. Vysoká flexibilita vazebného úhlu T-O-T (od cca 60 do 180 stupňů) je příčinou obrovské variability možných struktur zeolitů⁵.



Obrázek 1: (a) tetraedr TO_4 , (b) tetraedry spojené sdíleným atomem kyslíku¹⁵

Tyto tetraedry, označované jako primární stavební jednotky skeletu zeolitu, vytváří v zeolitech jednoduché útvary, které se v daném strukturním typu zeolitu opakují, nebo se spojují ve větší jednotky. Tyto útvary se nazývají druhotné stavební jednotky, které jsou pospojovány do 4 až 14 členných kruhů o různých velikostech. Druhotné stavební jednotky vytváří rovinné útvary ale i trojrozměrné útvary, viz obrázek 2⁵.

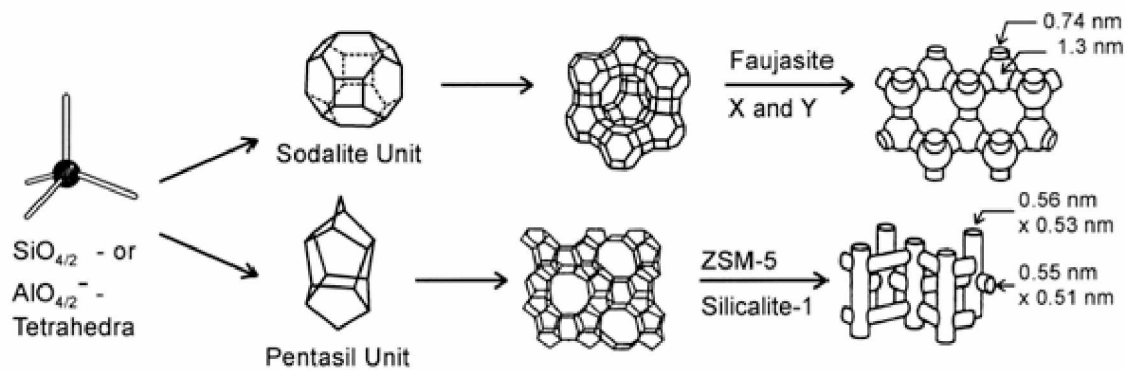


Obrázek 2: Sekundární stavební jednotky¹²

Počet centrálních T atomů v těchto sekundárních stavebních jednotkách je buď sudý, tyto jednotky tvoří zejména strukturní typy s nízkým poměrem Si / Al, nebo je lichý a tyto jednotky pak tvoří především vysokosilikátové jednotky (Si / Al > 10), jelikož v nich není možné pravidelné střídání hliníku a křemíku¹².

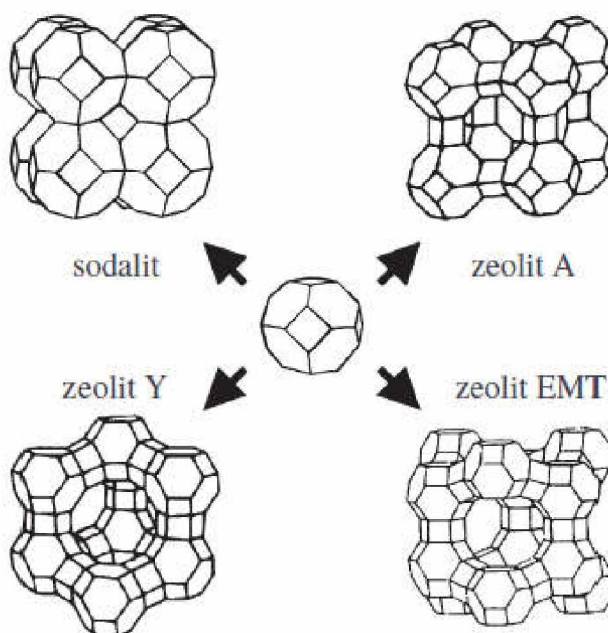
Sekundární jednotky je možné poskládat různými způsoby, což vede ke vzniku velkého množství struktur. Sekundární jednotky vytvářejí složitější substrukturní jednotky. Mezi technologicky nejdůležitější substrukturní jednotky patří pentasilová a sodalitová substrukturní jednotka. Tyto substrukturní jednotky následně vytváří rozmanité zeolity tvořené různou strukturou. Tyto strukturní typy jsou označovány třípísmenným kódem, např. **MFI**, **LTA**, **FAU** apod., který tzv. zeotypům přiřazuje komise IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature. Často se ještě setkáváme se starším jednopísmenným označováním jako je X, Y nebo zkratkami jako je ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) nebo ZSM-57^{8, 15}.

Informace o zeolitech, jejich struktuře, složení a další informace můžeme najít v Atlasu zeolitových struktur¹⁶, nebo v databázi Mezinárodní zeolitové asociace¹⁷.



Obrázek 3: Schematický vznik zeolitických struktur¹⁸

Na obrázku 3 je znázorněna tvorba substrukturálních jednotek z jednotek primárních. Následně ze sodalitových jednotek vzniká zeolit **FAU** (podle staršího označení zeolit X a Y). Na obrázku 3 vzniká z pentasilových jednotek zeolit **MFI** (ZSM-5). Sodalitové jednotky vytváří objemné dutiny, pentasilové jednotky vytváří soustavu kanálů, které se mohou vzájemně protínat¹⁹.

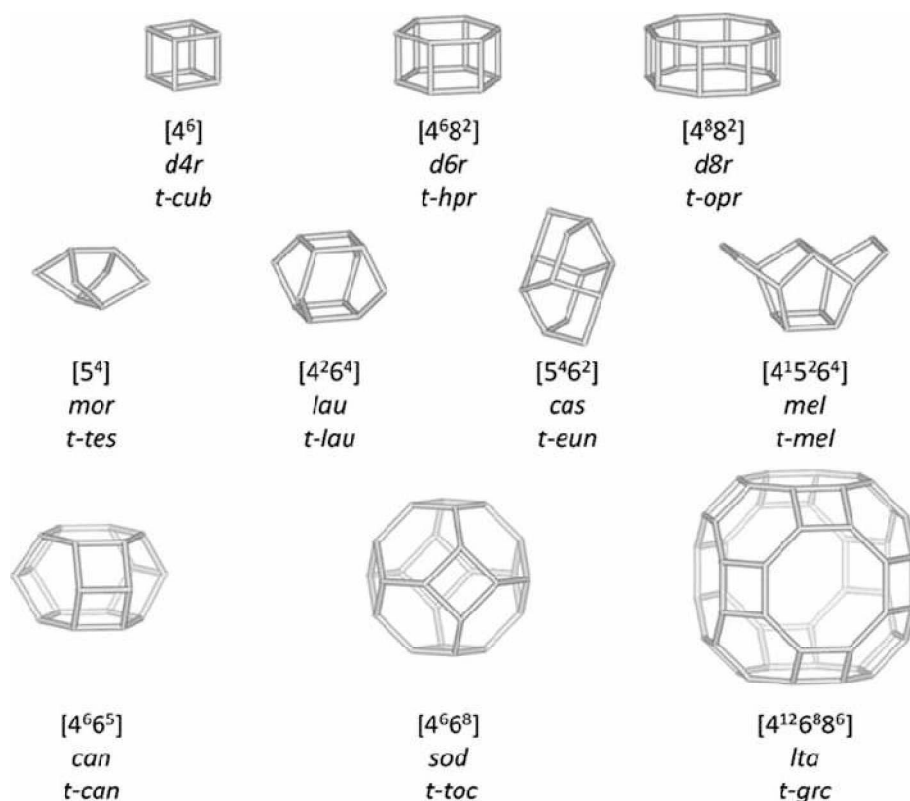


Obrázek 4: Tvorba zeolitů spojením sodalitových jednotek¹²

Z jednotlivých substrukturálních jednotek může vznikat více strukturálních typů zeolitů. Na obrázku 4 je znázorněn vznik různých strukturálních typů ze sodalitových jednotek. Tyto sodalitové jednotky mohou být přímo propojeny přes čtyřčlenná okna. Tímto způsobem vznikne strukturální typ **SOD** (sodalit). Pokud jsou tato čtyřčlenná okna propojena kyslíkovým můstkem, vzniká zeolit **LTA** (zeolit A). Spojení sodalitových jednotek šestičlennými okny

přes kyslíkové můstky vede na strukturu zeolitu **FAU** (zeolit Y), nebo **EMT** (hexagonální zeolit Y), které se liší vzájemnou polohou sodalitových jednotek v prostoru. Tyto strukturální typy se liší velikostí vstupního okna, průměrem dutiny a tím i jejím objemem^{8, 12, 19}.

Vzhledem k vysoké složitosti nově vznikajících zeolitů se již ustupuje od použití druhotných stavebních jednotek. Místo nich se využívají kompozitní stavební jednotky. U složitých zeolitů bylo nutné k popisu použít několik sekundárních stavebních jednotek, aby se dal popsat celý strukturální typ zeolitu. Naopak kompozitní stavební jednotky představují běžné strukturální znaky, jako jsou klece kanály, vrstvy a řetězce a nemusí popisovat celou strukturu. Kompozitní stavební jednotky nabízejí více pragmatický pohled na strukturální specifika a je možné se s nimi častěji setkat v nynější literatuře^{12, 20}.



Obrázek 5: Výběr některých nejznámějších kompozitních stavebních jednotek⁵

Na obrázku 5 jsou zobrazeny některé kompozitní stavební jednotky, mezi ně patří sodalitová i pentasilová jednotka. Krystalická struktura zeolitů vytváří kanály, případně dutiny o přesně definovaných rozměrech a tvarech. Velikost vstupních oken kanálů je omezena počtem T atomů, kde T je Si nebo Al a je rovna hodnotám 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12 a 14 a velikost takového okna je v rozmezí 3 - 12 Å (0,3 - 1,2 nm). Tato přesně definovaná velikost vstupního okna vymezuje molekuly, které mohou vstoupit do kanálů krystalu⁵.

Přestože jsou zeolity obecně definovány jako hlinitokřemičitany, je možné připravit zeolity o vysokém obsahu křemíku, nebo čistě silikátové analogy. Čistě silikátová molekulová síta se označují jako silikalality, zeosily nebo porosily a podle některých definic nejsou zařazeny mezi zeolity²¹. Křemík je možné substituovat různými heteroatomy jako je Ge, Ti, B, Ga, Zn, Be, P a dalšími, ovšem pak už se z definice nejedná o zeolity, i když tyto materiály mají strukturu nějakého zeotypu. Množství AlO_4 tetraedrů (poměr Si / Al) v zeolitu zásadním způsobem ovlivňuje vlastnosti zeolitu. Jedná se především o^{5,9,12}:

- acidobazické vlastnosti,
- kapacitu iontové výměny
- hydrofilní a hydrofobní vlastnosti (s narůstajícím množstvím Al v zeolitu rostou hydrofilní vlastnosti a naopak. Obecně jsou vysokosilikátové zeolity hydrofobní a zeolity s nízkým poměrem Si / Al hydrofilní)
- teplotní stabilitu

1.3 Strukturní typy zeolitů

Strukturní typ (často označován jako topologie zeolitů) jednoduše popisuje spojení T atomů v nejvyšší možné symetrii a nezáleží na složení (poměr Si / Al), distribuci T atomů, adsorbovaných částicích v pórech, symetrii nebo rozměrech stavebních buněk. Třípísmenné kódy se píšou velkými tučnými písmeny. Znaménko mínus (-) před kódem znamená přerušené struktury (-ITV), hvězdička (*) před kódem představuje neuspořádané struktury (*BEA)⁵.

Tabulka 1: Základní strukturní charakteristiky vybraných typů zeolitů¹²

Zeolit	Strukturní kód	Rozměrnost struktury	Typ kanálu	Velikost póru [Å]
Beta	*BEA	3D	12	7,6 x 6,4
			12	5,5 x 5,5
Chabasit	CHA	3D	8	3,8 x 3,8
Ferrierit	FER	2D	10	4,2 x 5,4
ZSM-5	MFI	3D	10	5,3 x 5,6
			10	5,1 x 5,5
Mordenit	MOR	3D	12	6,5 x 7,0
			12	2,6 x 5,7

V tabulce 1 jsou zmíněny základní strukturní typy zeolitů a jejich charakteristiky.

Zeolitová struktura není zcela rigidní, mění své rozměry vlivem tepelné vibrace, přítomností různě velkých molekul, či vlivem různých kationtů^{8,22}.

1.3.1 *BEA

*BEA je vrstevnatý zeolit s neuspořádanou strukturou. Jednotlivé pravidelně uspořádané vrstvy zeolitu jsou na sebe poskládané více, či méně náhodně. Zatím nebyl vytvořen uspořádaný materiál této topologie, proto je před kódem hvězdička. Sekundární jednotky [5⁴] jsou spojeny 4 členným kruhem, což vytváří vrstvy se sedlovitými 12 člennými kruhy⁴. Zeolit beta může být syntetizován s velmi různým chemickým složením a má trojrozměrný systém kanálů tvořený 12 člennými kruhy. Díky těmto vlastnostem našel široké uplatnění v petrochemické průmyslu, dále ve výrobě chemických specialit, environmentální chemii a používá se i na výrobu chemikálií z biomasy⁵.

1.3.2 FER

Struktura ferrieritu obsahuje 6 členné a 10 členné kanály procházející směrem [001]. Při této projekci je velmi podobný topologii **MFI**. **FER** na rozdíl od **MFI** obsahuje 8 členné kanály ve směru [010], které procházejí 10 člennými kanály, čímž vytváří dvourozměrnou strukturu. Na tomto místě propojení těchto kanálů vznikají malé dutiny přístupné pouze malými 8 člennými kanály. Strukturální typ **FER** může být syntetizován s velkým množstvím různých kationtů, a proto se používá v katalýze, ve filtrech či v iontoměničích⁵.

1.3.3 MFI

MFI je vysokosilikátový zeolit, který může být popsán pomocí pentasilových jednotek. Tyto pentasilové jednotky vytvářejí pentasilový řetězec, který je spojen s dalším pentasilovým řetězcem zrcadlově obráceným. Tento strukturální typ má rovné 10 členné kanály (podél osy y) a sinusoidální 10 členné kanály kolmé na jednotlivé vrstvy pentasilových řetězců, které propojují rovné kanály. Vstupní okna jsou 10 členná⁴. Po dlouhou dobu byla topologie **MFI**, s 12 různými T atomy, považována za nejkompexnější známý zeolitový strukturální typ (až do objevu **STT**). ZSM-5 se již prokázal jako nejužitečnější zeolit v petrochemickém průmyslu. Byla syntetizována velká množství variant **MFI** strukturálního typu o širokém rozmezí poměru Si / Al⁵.

1.3.4 MOR

MOR se skládá ze stejných sekundárních jednotek jako ***BEA** ($[5^4]$), tyto jednotky jsou spojeny do řetězce. Zrcadlové obrazy těchto řetězů jsou spojeny přes kyslíkové můstky tak, že vytváří vlnité vrstvy. Tyto vrstvy jsou vzájemně posunuté a spojené oválnými 12 a 8 člennými kanály. Vzhledem k tomu, že jednotlivé vrstvy jsou vzájemně posunuté, je velmi obtížný přístup z jednoho kanálu do druhého, proto je systém kanálů efektivně přístupný pouze z jedné strany⁴.

1.3.5 CHA

CHA se skládá ze dvou 6-členných seskupení, které jsou navzájem propojené. Tato struktura vytváří protáhlou dutinu s šesti 8-člennými póry a trojrozměrný systém kanálů. Kanály nejsou rovné. Zeolity této topologie se využívají při konverzi methanolu na olefiny a při aldolových kondenzacích aldehydů⁴.

1.4 Kyselost zeolitů

Acidobazické vlastnosti zeolitů vyplývají z typu a koncentrace kyselých center v zeolitu. v zeolitu může být několik druhů kyselých center. Mohou se zde vyskytovat Brønstedova kyselá centra, Lewisova kyselá centra na mřížkovém Al, nebo Lewisova kyselá centra na mimořížkovém Al⁹.

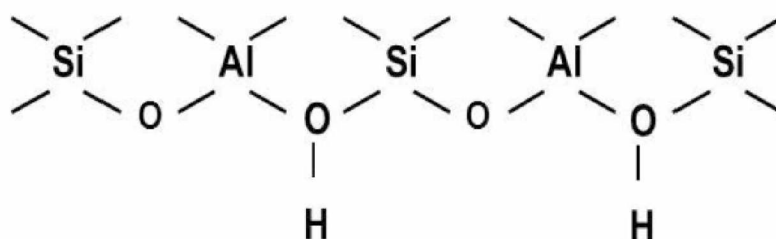
Brønstedova kyselá centra splňují definici kyseliny podle Brønsted-Lowryho protonové teorie, která říká, že kyselina je látka schopná uvolňovat proton H^+ ²³.

Lewisova kyselá centra jsou podle Lewisovy teorie kyselin a zásad takové částice, které jsou schopné přijmout volný elektronový pár zásad k tvorbě donor - akceptorové vazby. Lewisovy kyseliny jsou obecně tyto látky²³:

- elektronově deficitní molekuly
- molekuly, u nichž se může zvýšit koordinační číslo centrálního atomu
- molekulové kationty
- kationty přechodných kovů
- kationty nepřechodných kovů
- molekuly s násobnými vazbami

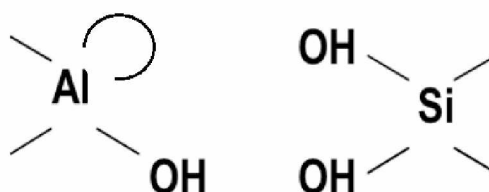
Brønstedova kyselá centra vznikají tehdy, pokud je kompenzujícím kationtem proton H^+ . Vznikající kyselá centra jsou generována hlavně uvnitř zeolitu a jejich síla závisí mimo jiné na poměru Si / Al. Jiné kompenzující kationty kovů nebo větší kationické agregáty poskytují v zeolitu Lewisova kyselá centra nebo centra s redoxními vlastnostmi¹⁸.

S klesajícím poměrem Si / Al roste počet Al atomů v zeolitu a tím roste i počet kyselých center v zeolitu. Zeolity s kyselými centry jsou heterogenní kyseliny s určitou distribucí síly kyselých center. S narůstajícím množstvím kyselých center se jednotlivá centra přibližují a tím se i snižuje jejich síla^{5,9}.



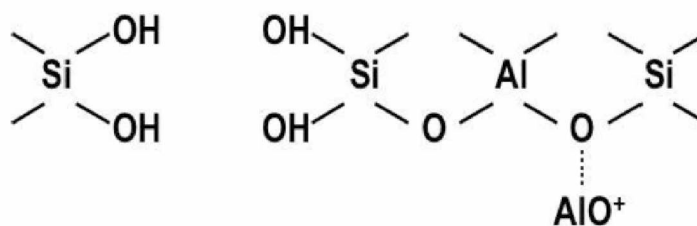
Obrázek 6: Brønstedova kyselá centra^{9,24}

Brønstedovo kyselé centrum vzniká na můstkové hydroxylové skupině Si-O(H)-Al, kde je proton přímo vázaný na kyslík spojující jeden Al a jeden Si atom (obrázek 6). Kyslíkový atom v této netradiční vazebné situaci je formálně tříkoordinovaný, podobný jako je tomu v hydroxoniovém kationtu H_3O^+ . U H_3O^+ svírají všechny tři H-O-H úhly podobné hodnoty, a to kolem 120° . Tetraedrickému uspořádání krystalu zeolitu odpovídá úhel $109,5^\circ$. Preferovaná geometrie skupiny Si-O(H)-Al zahrnuje dvě protichůdné síly. Jedna z nich je snaha zvětšit úhel této skupiny, kterou by zaujímal protonovaný systém a druhá, která tomu brání nebo alespoň minimalizuje je uspořádání dlouhého dosahu v zeolitovém krystalu. Silná kyselost tohoto hydroxylového můstku může být tedy připisována tříkoordinovanému systému kyslíkového atomu a geometrickým omezením způsobeným krystalickou strukturou zeolitu²⁵.



Obrázek 7: Lewisovo kyselé centrum s vakantním orbitalem⁹

Lewisova kyselá centra vznikají díky kompenzujícím kationtům a díky mimořádkovým hliníkovým atomům s vakantním orbitalem (obrázek 7). Tyto mimomřížkové atomy vznikají při dehydroxylaci nebo dealuminaci. Dle literatury se jedná o: $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlO^+ , $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{OH}]^+$, $[\text{Al}_2\text{O}]^{4+}$, AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$. Jedná se tedy obecně o elektronově deficitní molekuly (AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$), molekulové kationty ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlO^+ , $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{OH}]^+$, $[\text{Al}_2\text{O}]^{4+}$) a kationty přechodných či nepřechodných kovů (kompenzující kationty)^{23,26}.

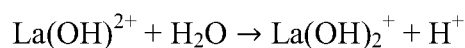
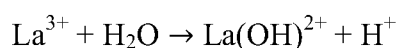


Obrázek 8: Mimomřížkové Lewisovo kyselé centrum⁹

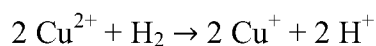
Mimomřížkové Lewisovo kyselé centrum je znázorněno na obrázku 9. Jedná se o molekulový kation AlO^+ koordinovaný na kyslík⁹.

Zeolity s Brønstedovými kyselými centry se připravují iontovou výměnou původního kationtu za pomoci amonných solí anebo solí vzácných zemin, jedná se o nepřímou metodu. Nejčastěji se vymění původní kation za kation NH_4^+ , který se začíná rozkládat nad teplotou 320 °C (při 400 °C dostatečnou rychlostí) na plynný amoniak a H^+ kation. Proton zůstává v matici a koordinuje se na kyslík. Přímá iontová výměna pomocí kyselin není možná, docházelo by k odstranění hliníku (dealuminace) jeho hydrolyzou a následně by došlo ke zhroucení zeolitické struktury²⁷⁻²⁹.

Další metodou je iontová výměna pomocí roztoku solí vzácných zemin (nejčastěji La, Ce, Nd, Pr ve formě chloridů). Tyto kationty rychle hydrolyzují a svojí hydrolyzou vytvářejí H^+ ionty. Na rozdíl od amoniaku zůstávají v zeolitu. Svoji přítomností v mřížce zvyšují termální a hydrotermální stabilitu²⁷.



Poslední a nejméně používanou metodou je redukce kovových kationtů²⁷.



Brønstedova kyselá centra mohou být dehydroxylována při teplotách nad 450 °C za vzniku Lewisových kyselých center. Teplota dehydroxylace se posunuje v závislosti na typu zeolitu do vyšších teplot²⁷⁻²⁹.

Použitý kompenzující kation se často píše před třípísmenný kód např. H-**MFI** pro zeolit typu MFI, kde je náboj kompenzován protony²⁰.

2 ACIDOBAZICKÉ VLASTNOSTI ZEOLITŮ

Většina průmyslových katalytických aplikací zeolitů je založena na kyselé katalýze pomocí Brønstedových center. Bohužel stanovení síly či množství těchto center není zcela triviální, stejně tak korelování kyselosti těchto center s jejich katalytickou aktivitou. Rychlost a snadnost protonového transferu v reakcích v zeolitech záleží na mnoha různých faktorech, jako je koncentrace aktivních kyselých center, na lokální geometrii okolo těchto center, na schopnosti molekuly difundovat kanály a dutinami ke kyselým centrům, dále závisí na stabilizaci nabitého tranzitního stavu a vznikajících meziproductů elektrostatickými interakcemi uvnitř zeolitické mřížky²⁵.

Všechny tyto výše zmíněné aspekty hrají roli při kyselé katalyzovaných reakcích v zeolitech, proto se dá předpokládat, že samostatná znalost síly nebo množství kyselých center nestačí k odhadu katalytické aktivity zeolitů. Z tohoto důvodu modelové (probe) reakce mohou poskytovat zajímavé informace, jejichž výsledků bychom mohli využít k doplnění informací o acidobazických vlastnostech zeolitů a mohly by umožnit odhad katalytické aktivity zeolitů pro jiné katalytické reakce²⁵.

V dnešní době vzniká velké množství nových zeolitů nebo materiálů zeolitům podobných, které by mohly potenciálně umožnit využití zeolitů v nových průmyslových aplikacích. Spolehlivá (a ideálně jednoduchá) metoda schopná odhadnout jejich aktivitu v již používaných reakcích, by mohla nalézt uplatnění při testování vhodnosti těchto nových materiálů v katalytických aplikacích. Kromě odhadu aktivit nových katalyzátorů v již zavedených reakcích, bychom mohli odhadovat i použitelnost těchto látek i v reakcích nových vycházejících například z biomasy²⁵.

Modelové reakce by mohly pomoci s pochopením kyselosti pevných látek, kde máme značně daleko k jejímu porozumění. Samotná definice kyselosti je obtížná, je důležité rozlišit množství kyselých center (jejich hustota) a sílu kyselého centra. U kyselin v roztocích má každá molekula stejnou sílu, kterou definujeme pomocí pK_A . Pro popis množství kyselých center nám slouží počet těchto molekul tedy látkové množství. U pevných kyselin obvykle nepoužíváme žádná rozpouštědla (kromě reakcí v kapalně fázi) a zeolity mohou mít několik typů různých hydroxylových skupin (např. 2 v sodalitové kleci a 2 v superkleci u zeolitů H-Y). Dalším aspektem pevných kyselin je jejich heterogenní povrch. Každé z kyselých center má jinou kyselost vzhledem k různému okolí, okolní struktuře a pozici centra.

Chemické heterogenity v zeolitu vznikají i různou mírou neutralizace aktivních center, ať už úmyslně (iontovou výměnou, či chemickou reakcí), či neúmyslně (dealuminací), nebo vlivem defektů v krystalické mřížce. Obecně platí, že s rostoucí mírou neutralizace se snižuje síla kyselých center. Při disociaci silanolové skupiny je elektronová hustota záporného náboje lépe rozložena na objemnějším aniontu, náboj je více delokalizován než na protonu. Tímto způsobem dojde ke snížení elektrostatické interakce s odštěpovaným protonem^{26, 30}.

Hlavní problém, který vyvstává při používání modelových reakcí, je ten, že neexistuje jediná reakce, která by byla schopná charakterizovat kyselost zeolitu, jelikož každá reakce je jinak citlivá na různé aspekty kyselosti. Některé jsou citlivější na sílu kyselých center a jiné zase více na množství (hustotu) těchto center. Dalším z aspektů je přístupnost těchto modelových reaktantů ke katalytickým centrům. Existuje velké množství sloučenin, které se dají využít pro modelové reakce, a vždy je nutné vybrat nejvhodnější reakci pro testování určitých vlastností daného zeolitu. Dalším z důležitých předpokladů je, že reakce by měla mít jednoduchý mechanismus a snadno měřitelnou počáteční reakční rychlost a z důvodu umožnění snadnějšího popisu reaktivity teoretickými metodami výpočetní chemie by měly mít reagující molekuly co nejjednodušší strukturu²⁶.

2.1 Měření acidobazických vlastností

Navzdory technickým obtížím, bylo vyvinuto několik technik, které se běžně používají k získání informací o (často relativní) kyselosti zeolitů. Velmi často se používá testovací (probovací) molekula, která se adsorbuje (desorbuje) na kyselá centra, případně reaguje s těmito centry³⁰. Používají se různé testovací molekuly s různou bazicitou, slabé báze nejsou protonovány, pouze interagují s vodíkem můstkové silanolové skupiny. Silnější báze jsou protonovány na kyselých centrech a v tomto případě nehraje roli pouze samotná kyselost daného centra, ale i protonová afinita bazické molekuly a elektrostatická interakce mezi protonovanou konjugovanou bází a záporně nabitou mřížkou zeolitu²⁵. Mezi používané techniky patří^{26, 30, 31}:

- kalorimetrická měření
- teplotně programovaná desorpce
- infračervená spektrometrie
- spektrometrie nukleární magnetické rezonance pevného stavu
- katalytické testy
- a další (titrační metody, Hammettovy indikátory, XPS a další)

2.1.1 Kalorimetrická měření

Kalorimetrickými metodami se měří tepelné změny spojené s adsorpcí (desorpcí) testovací molekuly. Využívají se dvě různé kalorimetrické techniky k měření adsorpční entalpie²⁶.

První metoda spočívá v udržování konstantní teploty v tepelně vodivostním (heat flux) mikrokolorimetru a zavádění testovací molekuly v pulzech (po dávkách) při narůstajícím tlaku par. Dochází k titrování kyselých center od nejsilnějších po nejslabší. Po každé dávce vzniká pík, jehož plocha odpovídá adsorpčnímu teplu. Tímto způsobem je možno určit (pro každý pík) adsorbované množství testovací sloučeniny a energii spojenou s její adsorpcí. Vyšší hodnoty adsorpční entalpie jsou připisovány silnějším kyselým centrům. Vzhledem k heterogenitě síly kyselých center u zeolitů vzniká distribuce adsorpčního tepla. Reprezentace této distribuce adsorpčního tepla v závislosti na pokrytí kyselých center testovací molekulou se obvykle dá rozdělit do tří skupin²⁶.

- nejvyšší hodnoty adsorpčního tepla a nejnižší hodnoty pokrytí představuje adsorpce na Lewisova kyselá centra
- střední hodnoty adsorpčního tepla, nacházející se na platu konstantního adsorpčního tepla, představují adsorpci na Brønstedova kyselá centra
- nejnižší adsorpční tepla a nejvyšší hodnoty pokrytí představuje reverzibilní adsorpce nebo fyzisorpce

Jako testovací molekula se nejběžněji využívá amoniak či pyridin. Teplota experimentu se musí vhodně vybrat tak, aby se minimalizovala fyzisorpce testovacích molekul a zároveň, aby byla zaplněna kyselá centra chemisorpcí²⁶.

Druhá metoda spočívá v jiném přístupu, kdy se zeolit disperguje v rozpouštědlo, např. v cyklohexanu. Měříme vzniklé teplo po přidávku bazické testovací molekuly. Testovací molekulu opět přidáváme po dávkách. Tato technika má slibné výsledky, ale ještě není příliš rozšířená²⁶.

Kalorimetrie je velmi účinná metoda, bohužel je časově velmi náročná a navíc existují jistá úskalí při použití této metody. Velmi důležitá je přesná kalibrace volumetrického systému, dále je důležitá kalibrace tepelného toku. Pro rozlišení Lewisových a Brønstedových center je vhodné použít kombinaci další techniky jako je IR, NMR, nebo XPS³².

2.1.2 Teplotně programovaná desorpce (TPD)

Další z používaných metod je teplotně programovaná desorpce, kde se ze zeolitu desorbují preadsorbované testovací molekuly. U TPD experimentů se teplota mění v průběhu celého experimentu. Jedná se o jednu z nejpoužívanějších metod k charakterizaci kyselosti zeolitů. Jednou z největších nevýhod TPD je nemožnost rozlišení mezi Brønstedovými a Lewisovými kyselými centry, další nevýhodou je, že výsledky jsou ovlivněny readsorpcí testovací molekuly při difúzi póry²⁶.

TPD experimenty obvykle využívají konstantní rychlosti ohřevu mezi počáteční a konečnou teplotou. Existuje celkem široká paleta možných uspořádání, jako funkci času se měří buď změny hmotnosti pomocí mikrovah, nebo jsou analyzovány vystupující plyny pomocí různých způsobů detekce, jako je hmotnostní spektrometr (MS), teplotně vodivostní detektor (TCD), plamen-ionizační detektor (FID), kombinace infračervené a hmotnostní spektrometrie (IR-MS), nebo kalorimetrie TG-DSC. Vyvíjejí se i nové detektory specializované k detekci amoniaku²⁶.

Jednou z nejpoužívanějších probovacích molekul je amoniak (NH₃-TPD). Intenzita desorpčních píků závisí na koncentraci kyselých center a na podmínkách předúpravy vzorku, pozice na teplotní ose představuje sílu interakce kyselého centra s amoniakem. Obecně je nízkoteplotní pík přiřazován desorpci amoniaku ze slabých Lewisových kyselých center, silanolů a amoniaku interagujícímu s další adsorbovanou molekulou amoniaku vazbou vodíkovým můstkem (fyzisorbovaný amoniak). Vysokoteplotní pík se obvykle připisuje silným Brønstedovým centrům. Někdy je pozorován desorpční pík při teplotě okolo 550 °C, který je přiřazován silným Lewisovým kyselým centrům. Nízko teplotní pík související s adsorpcí amoniaku se neobjevuje při desorpci z materiálů, u kterých byl amoniak iontově vyměněn. Po této iontové výměně amoniak obsazuje pouze kationická centra kompenzující záporný náboj mřížky. Nedochozí tedy k interakci amoniaku s již adsorbovaným amoniakem, jako je tomu u preadsorbovaných vzorků. Preadsorpce se nejčastěji provádí při 200 °C průtokem 5 % NH₃ v He, preadsorpci předchází dehydratace zeolitu při 580 °C³³.

Interpretace výsledků NH₃-TPD je stále kontroverzním tématem. Nízkoteplotní pík je přítomen i na zeolitech vyměněných do sodné formy. Vysokoteplotní pík správně odpovídá kyselým centrům. Dalším problémem této metody je, že teplota maxima desorpčního píku se mění v závislosti na různých experimentálních podmínkách jako je: hmotnost vzorku, velikost částic, tlak použitý při granulaci a průtok nosného plynu. Byl pozorován posun až o 150 °C

v závislosti na použitých podmínkách. Dalším z problémů je, že zeolity obsahují mimomřížkové Al atomy, kde se amoniak adsorbuje silněji než na Brønstedových centrech. Navíc se aktivační energie desorpce získávaná z této metody nedá korelovat s reaktivitou ani u Brønstedových kyselých center^{34, 35}.

Kromě amoniaku se pro TPD experimenty používají reaktivní aminy, jako je methylamin, dimethylamin, trimethylamin, ethylamin, n-propylamin, i-propylamin, n-butylamin a terc-butylamin. S výjimkou methylaminu, vzniklé adsorpční komplexy podléhají v určitém teplotním okně Hoffmanově eliminaci, kdy dojde k rozkladu na amoniak a olefin. Teplotní okno závisí na použitém uhlovodíkovém řetězci. Velkou výhodou alkylaminů je, že alkylaminy adsorbované na Lewisových centrech se desorbují do teploty okolo 500 K, na Brønstedových kyselých centrech proběhne Hoffmanova eliminace, následuje desorpce produktů za teploty nad 550 K. Je tedy možné stanovit pouze Brønstedova centra^{26, 35-37}.

Bohužel TPD techniky jsou obecně limitovány těmito problémy: experimenty jsou silně ovlivněny přenosem tepla, difúzí, hmotností vzorku a průtokem plynu, dále může docházet k readsorpci, píky se velmi často překrývají, získáváme informace o průměrné síle center, obtížně se oddělují kinetické, difúzní a readsorpční efekty u TPD křivek získaných za použití běžných průtoků a atmosférického tlaku. Pro kvantitativní měření je velmi vhodná kombinace TPD-MS s termogravimetrickým (TGA) nebo kalorimetrickým (DSC) analyzátozem. Přes všechna tato omezení se jedná o velmi rozšířenou, užitečnou a relativně jednoduchou metodu³⁷.

2.1.3 Infračervená spektrometrie (IR)

Infračervená spektrometrie (konkrétně FTIR) je účinný nástroj pro analýzu a charakterizaci zeolitů a jejich kyselosti. Obecně můžeme využívat všechny módy IR spektrometrie, ale díky jednoduchosti se nejčastěji využívá transmisně-absorpční mód. U IR spektrometrie stanovujeme kyselost přímo pomocí -OH skupin nebo opět pomocí adsorbovaných testovacích molekul^{26, 38, 39}.

Valenční vibrace hydroxylových skupin jsou charakteristické pro Brønstedova kyselá centra. Pomocí IR spektrometrie je možné rozlišit několik různých kyselých center u zeolitů, například u chabazitů byly identifikovány tři různé skupiny hydroxylových skupin. Touto technikou je možné měřit relativní kyselost. Teoreticky platí, že čím vyšší je síla kyselých hydroxylových můstků, tím je slabší O-H vazba a tedy je i nižší frekvence dané vazby.

Nicméně, další faktory, jako je blízké okolí (sousední Al atomy, jejich vzdálenost) a různé lokace uvnitř mřížky, způsobují přítomnost několika rozlišitelných pásů v IR spektru a všechny jsou připisovány OH skupinám. Kvůli těmto výše zmíněným důvodům se hydroxylové valenční frekvence dají použít pouze pro odhad síly kyselých center. Není jasné, zda rozdíly ve frekvenci jsou způsobeny geometrickými faktory nebo vlastní silou kyselých center²⁶.

Typ koordinace kyslíkového atomu (terminální vs. můstkový) ovlivňuje vlnčet valenční vibrace O-H skupiny. Tabulka níže ukazuje typické hodnoty valenční vibrace OH skupiny na různých místech zeolitů²⁶.

Tabulka 2: Valenční vibrace OH skupiny:

Hydroxylová skupina	Vlnčet dané vibrace [cm⁻¹]
Můstková kyselá centra	3600-3650
Terminální silanoly	3745-3750
Interní silanoly (izolované)	3700-3720

Pro charakterizaci kyselosti zeolitů se také používají testovací molekuly, které se adsorbují na kyselá centra zeolitů. Použití těchto testovacích molekul umožňuje identifikaci a u některých i kvantifikaci důležitých parametrů spojených s kyselostí aktivní center jako je jejich druh (rozlišení kyselých Brønstedových center a Lewisových kyselých center), množství, síla, hustota, jejich blízké okolí, lokace uvnitř mřížky a přístupnost. Mezi nejpoužívanější probové molekuly patří oxid uhelnatý, acetonitril, pyridin a amoniak.

Oxid uhelnatý je velmi používaný vzhledem k jeho nízké bazicitě, malé velikosti umožňující vstup do mikropórů zeolitů a nereaktivnosti za nízkých teplot. Měření se obvykle provádí při 77 K, CO interaguje s hydroxylovými kyselými skupinami přes vazbu vodíkovým můstkem a s kationickými kyselými centry. Tato vazba vodíkovým můstkem způsobí jak valenční posun vibrace O-H, tak i CO. Změna ve vlnčtu (bathochromní) vibrace OH vazby slouží jako relativní indikátor síly kyselých Brønstedových center. Bohužel tuto metodu je možné používat jen s určitou opatrností, jelikož tento bathochromní posun nemusí vždy korelovat s adsorpční entalpií, tedy i se silou kyselých center^{26, 30}.

Adsorpce pyridinu je obzvláště užitečná metoda, jelikož vznikají charakteristické pásy pro pyridiniové ionty vzniklé na Brønstedových centrech při vlnčtu 1545 cm⁻¹ a koordinační komplexy vzniklé na Lewisových kyselých centrech při vlnčtu 1455 cm⁻¹. Vzniklé pásy jsou intenzivní a úzké. V literatuře jsou k dispozici absorpční koeficienty, je možné pomocí Lambertova - Beerova zákona spočítat koncentraci těchto center⁴⁰. Kromě těchto pásů

vznikají i pásy při vlnočtu 1490 a 1440 cm^{-1} , které jsou připisovány nespécificky vázanému pyridinu a pyridinu navázanému na kationty²⁶.

Pyridin je stabilní až do vysokých teplot, což umožňuje studium zeolitů za vyšších teplot, během kterých probíhají reakce katalyzované zeolity. Největším problémem je, že pyridin má poměrně velký kinetický průměr, což může zabránit vstupu do menších pórů zeolitu. Této skutečnosti ale může být využito ke studiu zeolitické struktury, například při adsorpci pyridinu ve FAU zeolitech. Po adsorpci zaniká pás při vlnočtu 3640 cm^{-1} připisovaný valenční vibraci OH vazby uvnitř superklecí, ale pás na vlnočtu 3550 cm^{-1} připisovaný OH skupinám uvnitř sodalitové klece zůstává nezměněný. Použití pyridinu a jiných molekul o různých kinetických průměrech (amoniak, chinolin) je běžně používanou strategií na rozlišení různě lokalizovaných kyselých center. Je také důležité brát v úvahu efekty prostorové restrikce. Tyto interakce mohou pozměnit vlastnosti testovací molekuly a měnit adsorpční vlastnosti v různých adsorpčních pozicích stejného zeolitu²⁶.

Lutidin (pyridin-2,6-dimethyl) se používá obdobně jako pyridin, s tím rozdílem, že detekuje i slabší kyselá centra²⁶. Další z používaných molekul je pyridin-2,6-ditercbutyl), který nevstupuje do mikropórů, jsou známé absorpční koeficienty, což umožňuje stanovení povrchových kyselých center⁴¹.

Amoniak je populární testovací molekula, vzhledem k jeho stabilitě a schopnosti rozlišovat a kvantifikovat jak Brønstedova, tak i Lewisova kyselá centra. Jeho nevýhodou je, že se jedná o velmi silnou bázi, silně se adsorbující i na nejslabší kyselá centra²⁶.

Je důležité poznamenat, že kyselost povrchu zeolitu se může lišit v závislosti na použité testovací molekule, struktuře zeolitu a aktivitě (síle) kyselého centra. Proto vyvstává otázka, zda výsledky těchto experimentů dávají relevantní údaje o kyselých vlastnostech zeolitů²⁶.

Kromě transmisního módu IR spektrometrie se při studiu kyselosti zeolitů využívá i mód difúzní reflektance (DRIFTS), který nabízí jednoduchou přípravu vzorku s možností využívat práškové materiály. Navíc ne vždy je možno měřit v transmisním módu, například při in situ katalytických měřeních, kde je nutné využít vysokých teplot, či vysokých průtoků plynů. DRIFTS měření se například využívá v kombinaci s NMR, TPD, v kombinaci s termogravimetrií a dalšími metodami²⁶.

2.1.4 Spektrometrie nukleární magnetické rezonance pevného stavu

Tato technika se hlavně používá na určení struktury, na lokalizaci důležitých T-atomů (Si, nebo Al) a na studium kyselých center. Kromě výše vyjmenovaných se méně často využívá na studium difúze a adsorpce²⁶. Měří se hlavně jádra ²⁹Si, ²⁷Al, ¹H, ¹⁷O, ¹⁵N a ³¹P. ²⁹Si a ²⁷Al dává informace o množství kyselých center a ¹H, ¹⁷O, ¹⁵N, ³¹P poskytují informace o síle Brønstedových kyselých centrech. Spektra ²⁷Al nám umožňuje získat informace o relativním množství mřížkového a mimomřížkového hliníku. Spektra ²⁹Si obsahují píky informující o množství sousedících Al atomů s Si, dále může obsahovat píky popisující silanolové skupiny. Také je možné určit poměr Si / Al. Kromě přímého měření je možné opět využívat testovací (probe) molekuly^{26, 42}.

2.1.5 Probe reakce

Výše zmíněné metody obvykle probíhají za speciálních podmínek, které jsou podstatně jiné než podmínky, za nichž probíhají katalytické reakce. Často se tedy může stát, že charakterizovaný povrch může být diametrálně odlišný od povrchu aktivního v reakci. Kromě toho heterogenita kyselých center může způsobit pozorovatelné rozdíly mezi tím, co může být charakterizováno a tím co může být charakterizováno pomocí katalytické reakce⁴³. Charakterizace kyselých zeolitů pomocí probe reakcí nabízí efektivní metodu kontroly kvality průmyslových katalyzátorů a navíc charakterizaci síly a hustoty kyselých center v podmínkách bližších jejich skutečnému využití²⁶.

2.1.6 Další metody

Titrační metody ve vodných a nevodných roztocích byly jedny z prvních metod používaných k charakterizaci kyselých center pevných kyselin. Dále byly používány Hammettovy barevné indikátory, které jsou používány pro ohodnocení síly homogenních kyselin. Jedním z hlavních problémů spojených s použitím těchto titračních metod je, že při titraci často není dosaženo rovnováhy a Hammettovy indikátory nejsou schopné proniknout póry zeolitů. Použité rozpouštědlo modifikuje kyselá centra, také není možné rozlišit mezi Lewisovými a Brønstedovými centry, stejně tak jako rozlišení jednotlivých různě kyselých center. Hammettova funkce u heterogenních kyselin nemá fyzikální smysl jako je tomu u homogenních kyselin. Titrační metody nejsou vhodné pro určení kyselosti pevných kyselin. Fotoelektronová spektroskopie (XPS) a další metody mohou poskytnout další informace, ale nejsou příliš rozšířené a univerzální jako metody zmíněné v této kapitole^{4, 26, 31, 44}.

3 PROBE REAKCE

Vzhledem k tomu, že při kysele katalyzovaných reakcích na zeolitech nezávisí pouze na samotné kyselosti (množství a síle kyselých center) ale i na struktuře zeolitu a ostatních již zmíněných vlastnostech, se přímé korelování kyselosti (získané metodami z minulé kapitoly) a katalytické aktivity zeolitů ne vždy shledává s úspěchem. Katalytické reakce probíhají za značně jiných experimentálních podmínek. Proto je jasné, že by aktivita zeolitů ve vhodné modelové probe reakci mohla poskytnout námi hledanou korelaci⁴⁴.

Mezi používané modelové reakce pro ohodnocení kyselosti zeolitů patří⁴⁵:

- reakce závislé na síle kyselých center
- reakce spojené se štěpení vazby C-C
- disproportionační reakce
- izomerizační reakce
- dehydratace alkoholů
- a další modelové reakce

Dále máme specifické modelové reakce závislé na hustotě kyselých center⁴⁵:

- reakce cyklohexenu
- reakce spojené s přenosem hydridu

Následně existují modelové reakce vhodné na testování acidobazických bifunkčních vlastností⁴⁵:

- izomerizace butenu
- alkylace toluenu
- konverze alkoholů
- cyklizace acetonylacetonu

V minulosti byla navrhována řada různých modelových reakcí, přičemž nejznámější je krakování n-hexanu (tzv. α - test)⁴⁶. Další z modelových probe reakcí je izomerizace but-1-enu, která je katalyzována jak kysele, tak i bazicky⁴⁷. Bohužel při kyselé katalýze vzniká karbokation, ze kterého vznikají cis a trans izomery but-2-enu v přibližně stejném množství. Bazicky katalyzovaná reakce poskytující allylový karbokation vede na stabilnější cis izomer.

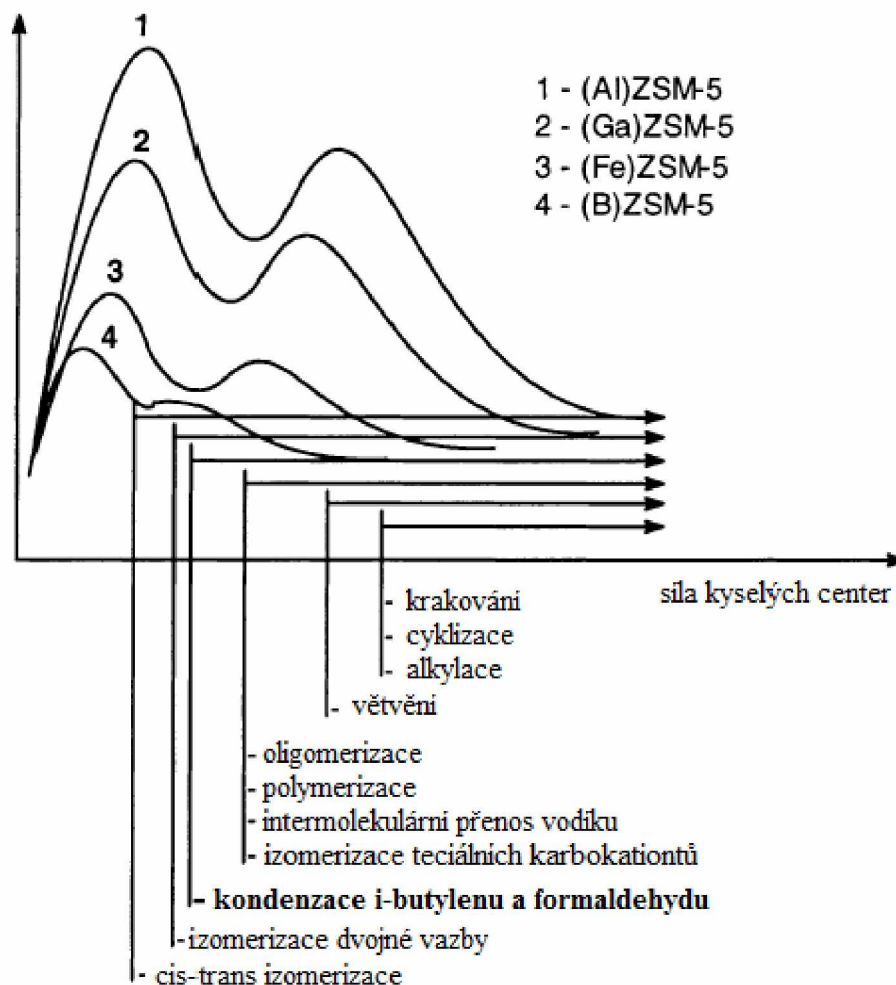
Z analýzy poměru cis a trans izomerů můžeme určit, zda reakce probíhá spíše kyselé katalyzovanou nebo bazicky katalyzovanou cestou⁴⁴.

Podobné reakce skeletální izomerizace nebo izomerizace dvojné vazby probíhají na rozvětvených olefinech. Izomerizace methylenycklohexanu byla užívána na ohodnocení kyselosti a bazicity⁴⁸. Skeletální izomerizace probíhá přes karbokation po protonaci na Brønstedových centrech, zatímco izomerizace na bazických centrech probíhá přes allylové skupiny. Konverze 4,4-dimethyl-1-pentenu na dimethyl-2-penten nebo reakce 5-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-en na 5-ethylidenbicyclo[2.2.1]hept-2-en indikuje superbazická centra⁴⁴.

Izomerizace n-butanu na i-butan byla také navrhována⁴⁹, ale primární reakce může být doprovázena krakováním butanu na propylen a methan nebo ethylen a ethan a produkty disproportionace pentan a propan. Disproportionace butanu je reakce citlivá na vysokou hustotu silně kyselých center katalyzátoru. Jedná se o bimolekulární reakci, tudíž je nutná existence dvou přilehlých kyselých center. Naopak krakování butanu je reakce monomolekulární, není tedy tak závislá na hustotě kyselých center⁴⁹. Ethylen, propylen, propan a pentan mohou podléhat následným reakcím. Sekundární reakce zahrnují oligomerizace, izomerizace, krakování, přenos vodíku, dehydrocyklizace, aromatizace a koksování (vedoucí k deaktivaci katalyzátoru) a další. Za nízkých konverzí budou probíhat hlavně primární reakce⁴⁴.

Existují i publikace, kde se povedla najít korelace mezi vlastnostmi charakterizovanými chemicko-fyzikálními technikami jako je například TPD, XPS, kalorimetrie a FTIR a katalytickými vlastnostmi⁴⁴.

V článku⁵⁰ byla publikována korelace na Fe-MFI pro Prinovu reakci kondenzace i-butylenů a formaldehydu. Korelace byla nalezena mezi silou kyselých center stanovenou pomocí FTIR, mikrokalorimetrie, TPD a XPS techniky a katalytickými vlastnostmi (obrázek 11)⁴⁴.



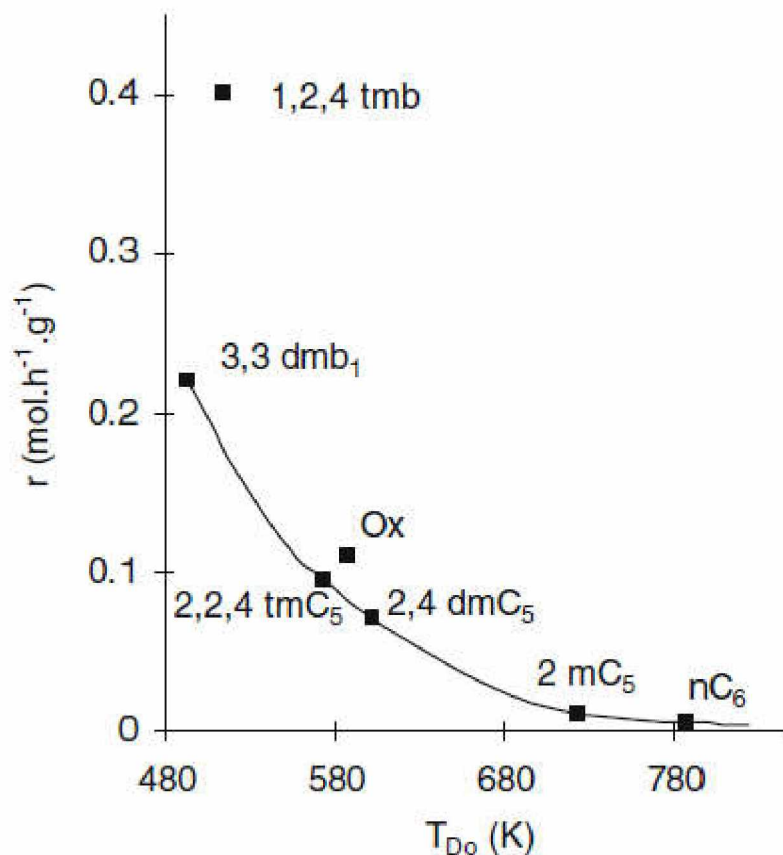
Obrázek 9: Závislost síly kyselých center (NH_3 -TPD) na aktivaci různých reakcí na MFI zeolitech⁴⁴.

Obrázek 11 popisuje závislost síly kyselých center stanovenou pomocí NH_3 -TPD a aktivaci reakcí probíhajících na MFI zeolitech. Síla kyselých center se stanovuje pomocí osy x⁴⁴.

Dimitriu a kol⁵¹. našli korelaci u transalkylace toluenu s trimethylbenzeny katalyzovaná na AFI zeolitech, kde byla nalezena korelace síly kyselých center stanovených pomocí NH_3 -TPD a NH_3 -XPS a transalkylačních a disproporcionačních reakcí probíhajících na silných kyselých centrech. Izomerizace xylenů probíhá na slabých kyselých centrech⁴⁴.

Dále⁵² byla nalezena korelace katalytických vlastností aldolové kondenzace nižších aldehydů na MFI zeolitech a kyselých vlastností stanovených pomocí FTIR, mikrokolorimetrií, NH_3 -TPD a NH_3 -XPS⁴⁴.

Některé modelové reakce uhlovodíků byly navrženy pro ohodnocení různé síly kyselých center⁵³. Byla nalezena korelace mezi hydrokrakováním a hydrogenací a kyselými vlastnostmi $\text{NiMoS}/\text{H-FAU}$ ⁵². Existují další příklady v literatuře^{54,55}.



Obrázek 10: Transformace různých uhlovodíků na H-FAU zeolitu, závislost reakční rychlosti na potřebné síle kyselých center. T_{D_0} je minimální teplota potřebná k desorpci pyridinu⁴⁴.

K získání vztahu mezi rychlostí reakce a silou acidobazických center se používají dva způsoby⁴⁴.

- srovnání a určení kyselosti/bazicity série pevných látek lišících se jejich silou
- studiem jedné pevné látky, acidobazická centra se do určité míry selektivně zablokují

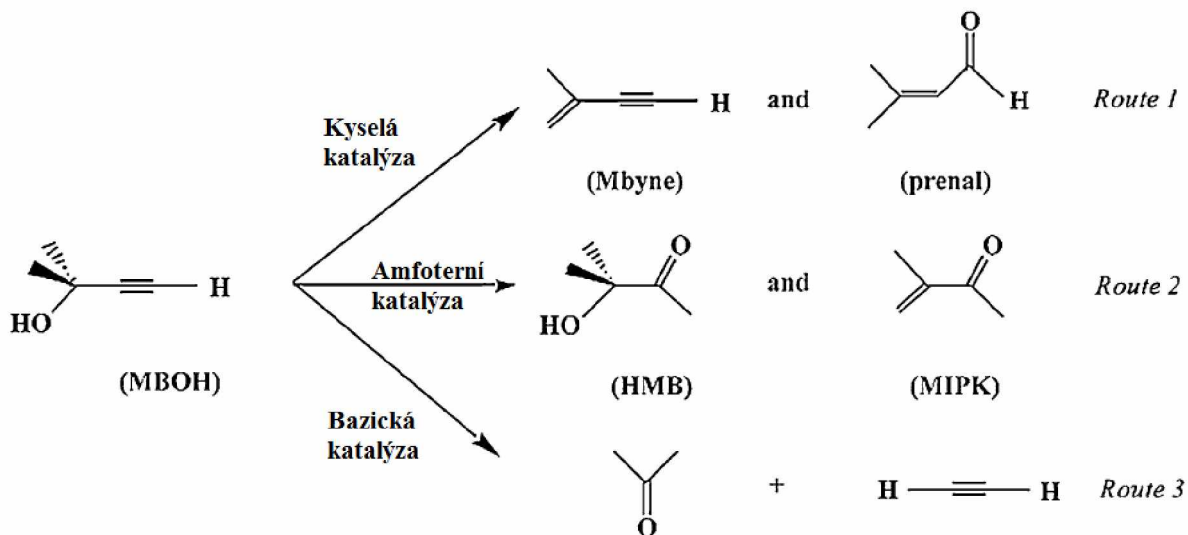
Obrázek 10 prezentuje druhý způsob. Povrch zeolitu US-FAU byl postupně otráven pyridinem. Graf ukazuje závislost reakční rychlosti na síle kyselých center. Reakční rychlost je vyjádřena pomocí T_{D_0} , což je minimální teplota potřebná k měřitelné desorpci pyridinu. Kde nC₆ je n-hexan, 2mC₅ je 2-methylpentan, 2,4dmC₅ je 2,4-dimethylpentan, 2,2,4tmC₅ je 2,2,4-trimethylpentan, ox je o-xylen, 1,2,4tmb je 1,2,4 trimethylbenzen a 3,3dmb₁ je 3,3-dimethyl-1-buten⁴⁴.

Dalším příkladem je kyanosilylace benzofenonu, který reaguje s trimethylsilylnitridem na bazických centrech hydroxyapatitu. Konverze lineárně klesala s narůstajícím množstvím

preadsorbované kyseliny trichloroctové použité k zablokování katalytických center⁵⁶. Stejný výsledek byl pozorován u izomerizace but-1-enu s využitím H₂S jako katalytického jedu^{44, 57}.

Bylo navrženo několik modelových reakcí na charakterizaci acidobazických vlastností. Jednou z nich je konverze i-propanolu na propen na kyselých centrech a konverze na vodík a aceton na bazických centrech. Na silně kyselých centrech probíhá mechanismem E1 vznik karbokationtu odstraněním OH skupiny. Eliminace protonu a OH skupiny probíhá mechanismem E2 na kyselých i bazických centrech. Na silně bazických centrech probíhá mechanismem E1cB dehydratace a následný vznik karboaniontu^{44, 58}.

Další reakcí na charakterizaci acidobazických vlastností je konverze 2-methylbut-3-yn-2-olu (MBOH), která probíhá třemi různými reakcemi v závislosti na acidobazických vlastnostech katalyzátoru (obrázek 11)^{44, 59}.



Obrázek 11: Modelová reakce 2-methyl-3-yn-2-olu (MBOH)⁴⁴

Tato modelová reakce byla využívána posledních 25 let k charakterizování acidobazických vlastností katalyzátorů. Výchozí alkohol je dostupná surovina, již se využívá pro výrobu vitamínu A a vitamínu E. Obrázek 11 ukazuje 3 hlavní reakční cesty MBOH: dehydrataci na 3-methylbut-3-ene-1-yn (Mbyne) na kyselých centrech, hydrataci na hydroxymethylbutanon (HMB) na acidobazických centrech a rozštěpení na aceton a acetylen, které probíhají na bazických centrech. Kromě těchto hlavních produktů může vznikat 3-methylbut-2-enal (prenal) na kyselých centrech. Dále mohou vznikat sekundární produkty reakcí primárních produktů. Mezi tyto sekundární reakce patří aldolizace na bazických centrech, aceton může dále reagovat na diacetonalkohol, který se následně může dehydratovat na kyselých centrech

na mesityl oxid. Další sekundární reakcí může být dehydratace Mbyne na kyselých centrech na prenal, nebo HMB na 3-methylbut-3-enon (MIPK)⁶⁰.

Přestože reakce MBOH umožňuje určit acidobazické vlastnosti pevných katalyzátorů, jsou zde i podstatné nevýhody. Jednou z nevýhod je rychlá deaktivace katalyzátoru, což komplikuje stanovení počáteční aktivity a distribuci produktů. Další je bazicky katalyzovaná cesta, která se nedoporučuje pro silně bazické katalyzátory, vzhledem k tomu, že nebyla nalezena korelace mezi reakční rychlostí a koncentrací bazických center⁶⁰.

Modelová reakce s MBOH umožňuje stanovení tří různých acidobazických center v jediném experimentu. Tímto je tato modelová reakce atraktivní i přes její nevýhody, jako je velké množství vznikajících primárních a sekundárních produktů a efekty, které tyto látky mohou mít na aktivní centra, jako je deaktivace aktivních center⁶⁰.

Korelace katalytické aktivity je velmi obtížný úkol. Hlavně proto, že charakterizační techniky jsou techniky statické a probíhají za podmínek značně odlišných od podmínek při katalytických reakcích a spíše odpovídají termodynamickým hodnotám. Experimentální modelové katalytické techniky probíhají za dynamických podmínek a závisí na reakčním mechanismu, stabilitě reakčních meziproductů a na rychlosti určujícímu kroku. Korelace mezi statickými acidobazickými charakterizačními technikami a katalytickými daty existují v mnoha případech. Je nutné vzít v úvahu všechny parametry zahrnuté v katalytických reakcích jako je adsorpce reaktantů, jejich aktivace, samotná reakce, případné vzájemné reakce adsorbovaných meziproductů a desorpce produktů⁴⁴.

Výše zmíněné reakce představují pouze průřez modelovými reakcemi, které představují nejvýznačnější testovací reakce. Další modelové reakce a jejich popis je možné najít v literatuře^{26, 44, 45, 60, 61}.

Jednou z potenciálně zajímavých modelových reakcí na ohodnocení kyselosti zeolitů by mohla být dehydratace alkoholů. Dehydratace probíhá na Brønstedových nebo Lewisových centrech. Pokud jsou oba druhy kyselých center přítomny, reakce probíhá přednostně přes Brønstedova kyselá centra. Lewisova centra ale i tak hrají podstatnou roli, stabilizují intermediáty a Lewisova kyselá centra v blízkosti Brønstedových kyselých center mají synergický efekt, zvyšují sílu Brønstedových center. Obecně mohou vznikat dva primární produkty: ethery a olefiny^{45, 62}.

3.1 Dehydratace alkoholů

Prvním krokem při dehydrataci alkoholů je adsorpce na kyselém centru, následovaná odštěpením OH skupiny a vznikem alkoxy intermediátu. Pokud reakce probíhá na Brønstedově kyselém centru, tak je voda eliminována a vzniklá alkoxy skupina je rozložena na alken a proton. Proton následně regeneruje katalyticky aktivní centrum. Při reakci probíhající na Lewisově kyselém centru, odštěpená OH skupina a proton, vzniklý dekompozicí karbokationtu, rekombinují a vzniká voda, čímž se regeneruje katalyticky aktivní Lewisovo centrum. Olefiny mohou dále reagovat izomeračními, oligomeračními a dalšími reakcemi, což může způsobit deaktivaci katalyzátoru. Dehydratace alkoholů vyžaduje nižší sílu kyselých center než je tomu u jiných modelových reakcí uhlovodíků, jako jsou: reakce spojené se štěpením vazby C-C, či izomerizační a disproportionační reakce⁴⁵.

3.1.1 Methanol

Dehydratace methanolu je speciální případ dehydratace, jelikož dehydratací nemůže vznikat alken. Hlavním produktem dehydratace je dimethylether, který vzniká intermolekulární dehydratací. U této reakce bylo publikováno, že přispívají i bazická centra (kyslíkové atomy mřížky), což by znemožňovalo užití této reakce pro stanovení pouze kyselých center^{45, 63}. Podle Hassanpoura a kol⁶⁴. bazická centra snižují vysokou kyselost katalyzátorů, čímž snižují selektivitu na uhlovodíky a uhlíkové úsady, čímž se nepřímo zvýší selektivita na dimethylether a stabilita katalyzátoru.

Bohužel není k dispozici mnoho literatury o dehydrataci methanolu na zeolitech a o korelaci síly a množství kyselých center s touto reakcí. Nejčastěji se literatura zabývá konverzí methanolu na uhlovodíky nebo olefiny⁴⁵, nebo oxidací methanolu⁶⁵.

Podle Khandana a kol⁶⁶ je ze série kyselých katalyzátorů **MFI**, **FAU**, **MOR**, **FER** a ***BEA** nejaktivnějším katalyzátorem **MOR** při dehydrataci methanolu, ale tento katalyzátor měl nízkou selektivitu a nízkou stabilitu způsobenou koksováním. Konverze při dehydrataci methanolu je závislá na množství kyselých center, zatímco selektivita a stabilita katalyzátorů je závislá na síle kyselých center^{66, 67}. Stabilitu, aktivitu a selektivitu **MOR** je možné zvýšit impregnací Al_2O_3 . Methanol a dimethylether snadno difundují skrz póry zeolitů, efekty prostorové restrikce jsou zanedbatelné⁶⁶. Reakce probíhá na Brønstedových kyselých centrech, ale i na Lewisových. Lewisova centra jsou ale podstatně méně aktivní^{68, 69}. Dehydratace methanolu na dimethylether probíhá reakcí methoxy skupiny a plynného

methanolu Eley-Ridealovým mechanismem^{70, 71}, dimerizací dvou adsorbovaných molekul methanolu Langmuir-Hinshelwoodovým mechanismem⁷²⁻⁷⁴, anebo oběma mechanismy⁶³. Reakce je inhibována vodou kompetitivní inhibicí kyselých center^{73, 74}.

3.1.2 Ethanol

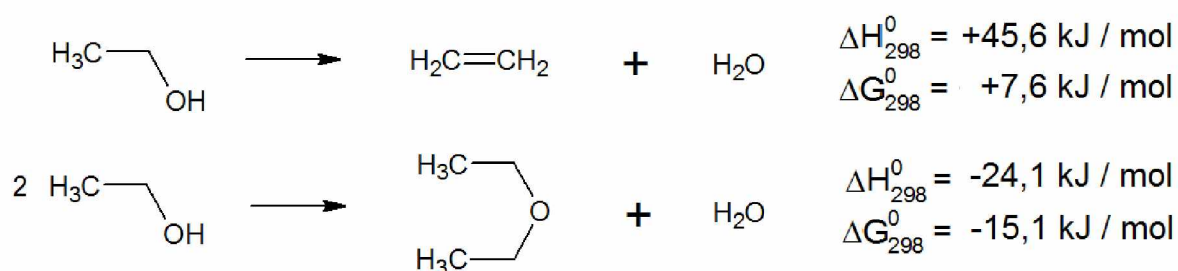
Dehydratace ethanolu na primární produkty (ethylen a diethylether) je jako modelová reakce studována ještě méně než dehydratace methanolu. Tato reakce by mohla poskytovat zajímavější informace než dehydratace methanolu, vzhledem ke dvou hlavním produktům a k tomu, že ethanol je stále poměrně malá molekula, tudíž by nemusel být problém s difúzí do pórů. Navíc tvorba ethenu a diethyletheru mají jiný řád reakce a je tedy možné odhadnout vliv difúzních restrikcí na průběh reakce. Tato reakce je citlivá na množství kyselých center. Rozdíly v síle Brønstedových kyselých centrech nehrají příliš velkou roli. Nad teplotou 573 K je ethanol nejen dehydratován, ale i dehydrogenován^{25, 45, 60, 75}.

3.1.3 Další alkoholy

Kromě methanolu a ethanolu se používá isopropanol, isobutanol a tercbutanol. Kromě těchto alkoholů se ještě používá cyklohexanol a výše zmíněný MBOH^{45, 59, 60}.

3.2 Dehydratace ethanolu jako modelová reakce

Dehydratace ethanolu na kyselých zeolitech vede v teplotním okně 453 - 573 K na dva hlavní produkty, na ethylen a na diethylether (viz obrázek 12). Za vyšších teplot mohou vznikat nasycené i nenasycené uhlovodíky^{60, 76}.



Obrázek 12: Dehydratace ethanolu⁷⁷

Reakce na ethylen je endotermická, termodynamicky je upřednostněna za vyšších teplot a za vysokých konverzí. Dehydratace ethanolu na ethylen za katalýzy na alumině byla používána v průmyslu v 60. letech minulého století. Zhang a kol⁷⁸. shrnuli literaturu a usuzovali, že zeolity by mohly být pro tuto reakci nestabilní. Naopak Fan a kol⁷⁹. došli k závěru, že by

zeolity mohly být vhodné katalyzátory pro průmyslovou výrobu ethyleny z bioethanolu. Reakce na diethylether je exotermická a je upřednostněna za nižších teplot a nízkých konverzí. Termodynamické výpočty naznačují, že za podmínek, kdy vzniká diethylether s velkou selektivitou, je z hlediska termodynamiky upřednostňován ethylen. Termodynamika tedy za těchto podmínek neovlivňuje selektivitu na produkty. Za podmínek nízké konverze a zdánlivé aktivační energie větší než 80 kJ / mol je reakce kineticky řízená. Kromě těchto dvou hlavních produktů mohou vznikat za vyšších teplot i jiné, jako je acetaldehyd, ethan a vyšší uhlovodíky^{76, 80}.

Za nízkých teplot vzniká s téměř 100 % selektivitou diethylether. Tato skutečnost ukazuje, že reakce na diethylether je za těchto nízkoteplotních podmínek podstatně rychlejší než reakce na ethylen. Naopak za vysokých teplot a konverzí vzniká selektivně ethylen. Phung a Busca⁷⁶ usuzují, že podle IR spektroskopie hlavní roli při dehydrataci ethanolu na zeolitech hrají ethoxy skupiny (adsorbované molekuly ethanolu), a to jak při nízkých teplotách, kdy vzniká hlavně diethylether, tak i při teplotách vysokých, kdy vzniká především ethylen. DeWilde a kol⁸¹ nesouhlasí s hlavní rolí ethoxidových skupin při dehydrataci, jak na diethylether, tak i na ethylen. Pomocí pyridinu blokovali aktivní centra a vzhledem k tomu, že došlo rozdílnému snížení reakční rychlosti vzniku ethyleny a diethyletheru, usuzují, že reakce probíhají na odlišných kyselých centrech.

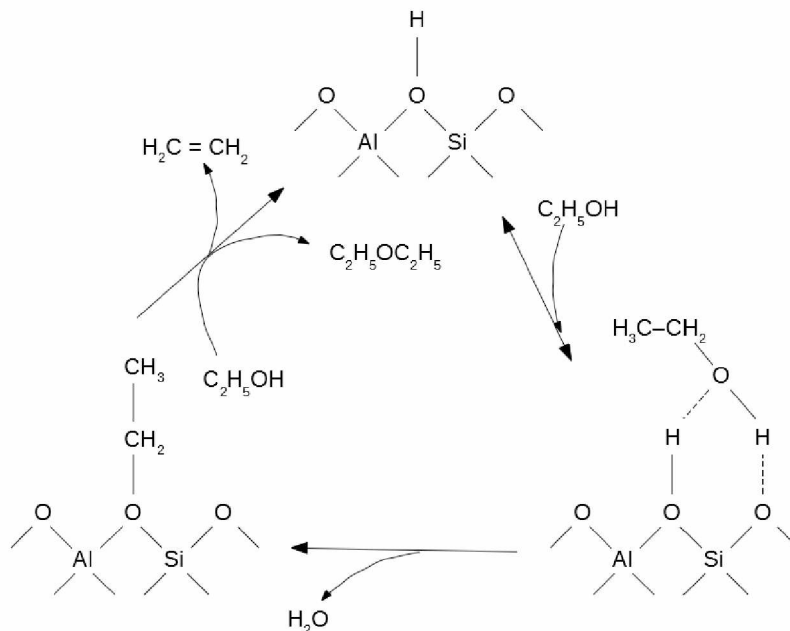
3.2.1 Mechanismus dehydratace ethanolu

Někteří autoři se domnívají, že reakce (obrázek 12) na ethylen a reakce na diethylether jsou reakce probíhající paralelně⁸¹⁻⁸³, existuje i několik článků navrhuje následný mechanismus reakcí, kde nejprve vzniká diethylether, který následně krakuje na ethylen⁸⁴⁻⁸⁶.

Podle obsáhlého článku autorů Phunga a Buscy⁷⁶ jsou obě možnosti správné. Na zeolitech za podmínek, kdy vzniká diethylether intermolekulární dehydratací, probíhá i krakování diethyletheru na ethylen značnou rychlostí. Na druhou stranu přímá reakce intramolekulární dehydratace na ethylen probíhající přes ethoxidové skupiny také probíhá na zeolitech a je potvrzena spektroskopickými experimenty⁷⁶.

Aktivační energie na směsi siliky a aluminu na diethylether je podle literatury 120,5 kJ / mol a na ethylen 125,6 kJ / mol⁸².

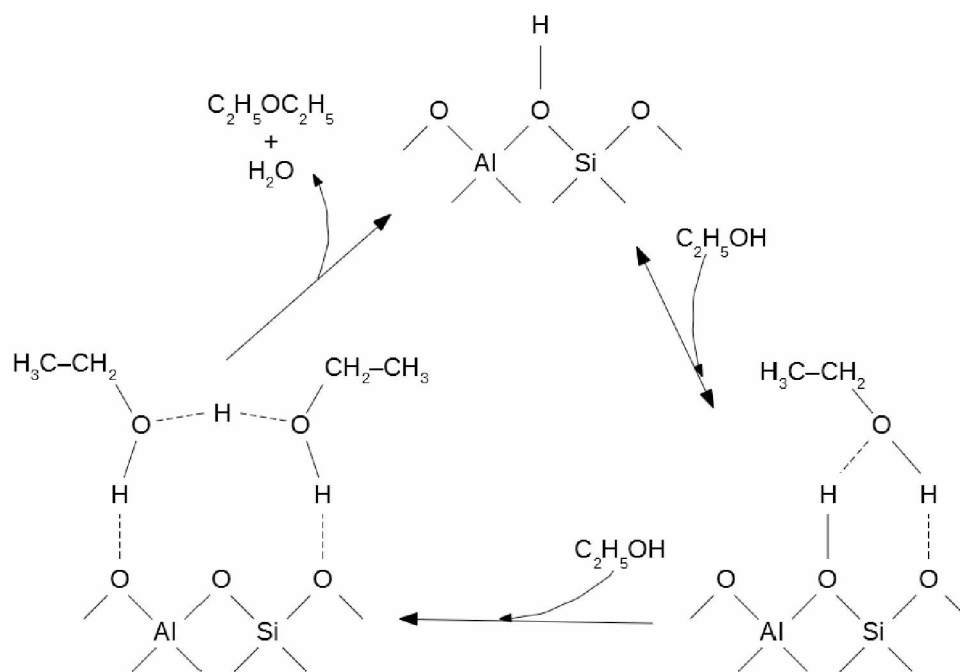
Reakce na diethylether probíhá bimolekulárním mechanismem zahrnujícím reakci adsorbované ethoxy skupiny s nedisociovaným ethanolem, tedy Eley-Ridealovým mechanismem (obrázek 13)^{80, 83, 87}.



Obrázek 13: Vznik diethyletheru Eley-Ridealovým mechanismem⁸³

Nejprve se adsorbuje ethanol na aktivní kyselé centrum a následuje dehydratace za vzniku ethoxy skupiny. Ethoxy skupiny jsou stabilní na alumině do teplotního rozmezí 450 - 473 K. Při této teplotě vzniká diethylether s velkou selektivitou a pouze s malou selektivitou vzniká ethylen. Podle IR spektrometrie je diethylether velmi slabě adsorbován a proto se snadno desorbuje. Pokud je již koncentrace ethanolu nízká a teplota je dostatečně vysoká, ethoxy skupiny jsou rozkládány na ethylen. Ethylen se adsorbuje velmi slabě na aluminu a snadno opouští aktivní centrum. Diethylether může být krakován buďto opačnou reakcí a to rozkladem diethyletheru na ethanol a adsorbovanou ethoxy skupinu, kde pak dojde k dehydrataci na ethylen. Nebo může dojít k rozkladu diethyletheru na dvě ethoxy skupiny (obrázek 14), kde jedna z nich zkrakuje a druhá se desorbuje jako ethanol. Dehydratace na ethylen tedy probíhá eliminačním mechanismem za rozkladu ethoxy skupin, ale také za nižších teplot následným mechanismem rozkladem diethyletheru. Při adsorpci ethanolu a následném vzniku ethoxy skupin dochází k dehydrataci, tedy ke vzniku vody. Pokud je voda přítomna v reakčním plynu posunuje rovnováhu směrem k výchozím látkám⁷⁶.

Reakce na diethylether probíhá i Langmuir-Hinshelwoodovým mechanismem^{80, 83, 87}.

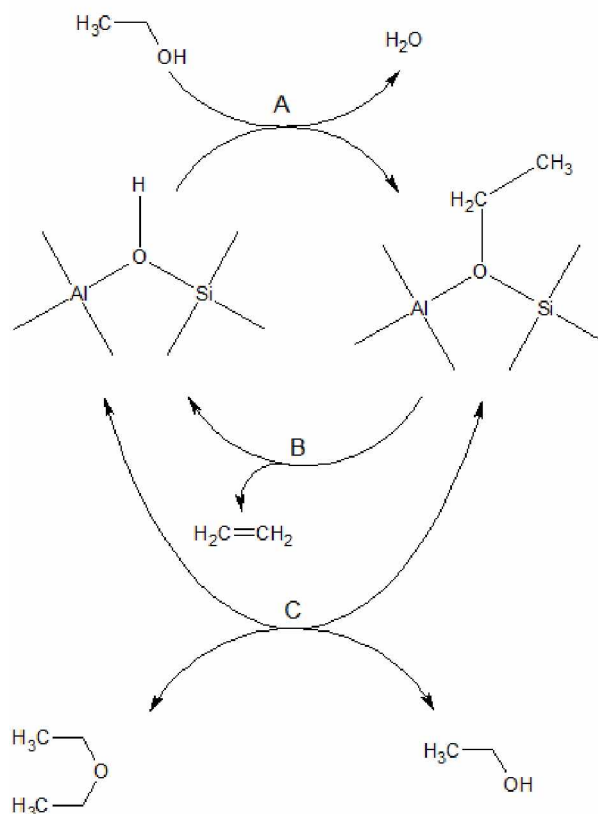


Obrázek 14: Vznik diethyletheru Langmuir-Hinshelwoodovým mechanismem⁸³

Prvně se adsorbuje jedna molekula ethanolu a na vedlejší aktivní centrum je adsorbována molekula další. Následuje dimerizace dvou adsorbovaných molekul ethanolu za vzniku diethyletheru a vody⁷⁶.

Předpokládá se, že u dehydratace na ethylen má ethanol nízký reakční řád, a to od jedné až do záporných hodnot v závislosti na poměru mezi adsorpční silou a rychlostí povrchové reakce. U dehydratace na diethylether má ethanol vyšší reakční řád, kdy hodnota reakčního řádu ethanolu dosahuje až dvou, vzhledem k nutnosti dvou molekul ethanolu k reakci. Reakční řády pro jednotlivé reakce vysvětlují, proč diethylether vzniká hlavně při vysokých koncentracích ethanolu anebo nízkých konverzích a ethylen vzniká za nízkých koncentracích anebo vysokých konverzí. Chiang a Bhan⁸³ publikovali kladný reakční řád na ethanol při reakci na diethylether a záporný při reakci na ethylen, DeWilde⁸¹ a kol. dospěli ke stejnému závěru⁷⁶.

Dehydratace na ethylen vzniklým rozkladem ethoxy skupin, by mohla mít vyšší aktivační energii než dehydratace na diethylether. Tato skutečnost by mohla být jedním z vysvětlení, proč reakce na ethylen probíhá rychleji až za vyšších teplot^{9, 76}.



Obrázek 15: Schéma mechanismu dehydratace ethanolu na zeolitech⁷⁶

Souhrnně reakce probíhá podle schématu na obrázku 15. Vzhledem k tomu, že voda vzniká, jak intermolekulární, tak i intramolekulární dehydratací ethanolu a pokud je reakční teplota nízká, můžeme předpokládat, že povrch katalyzátoru je převážně hydroxylovaný. Tím pádem jsou aktivními centry hydroxylové skupiny. Prvním krokem je reakce ethanolu za vzniku ethoxidových skupin a současným vznikem vody (obrázek 15 - krok A). Následně v kroku B vzniká značně nevratnou eliminační reakcí ethylen. Paralelně v kroku C vzniká reakcí ethoxidové skupiny a ethanolu diethylether, jedná se vratnou reakcí. Diethylether může v kroku C a následně v kroku B krakovat na ethylen. Krok B je značně rychlejší než krok C za vysokých teplot a vysokých konverzí, vzniká tedy hlavně ethylen. Zatímco za nízkých teplot a konverzí je krok C rychlejší než B a vzniká s vysokou selektivitou diethylether⁷⁶. Někteří autoři předpokládají, že reakce B není úplně nevratná a že by adsorbovaný ethylen mohl reagovat s ethanolu za vzniku diethyletheru⁸³.

Dehydratace ethanolu probíhá na zeolitech na veškerých kyselých center o různé síle. Naopak reakce spojené se vznikem vazby jsou, na rozdíl od dehydratace ethanolu, závislé na přítomnosti silných Brønstedových kyselých center⁶².

3.2.2 Efekt prostorové restrikce

Katalytická aktivita dehydratace ethanolu na zeolitech je také silně ovlivněna efekty prostorové restrikce. Dehydratace ethanolu byla Pozasem a kol.⁸⁸ navržena jako modelová reakce pro ohodnocení kyselosti zeolitů, ale také k charakterizaci kanálového systému zeolitů. Je ale nutná vhodná volba experimentálních podmínek a správné vyhodnocení experimentálních dat⁸⁸. Velikost pórů a kanálů hraje velkou roli při dehydrataci, diethylether nemůže vznikat Langmuir-Hinshelwoodovým mechanismem v malých 8 členných pórech (v tzv. postranních kapsách) H-**MOR** zeolitu. Póry jsou příliš úzké na to, aby mohl vzniknout diethylether dimerizací dvou adsorbovaných molekul ethanolu. U H-**MOR** tedy můžeme pozorovat výrazné zvýšení selektivity na ethylen^{80, 83, 88}. Phung a kol. předpokládají, že póry střední velikosti jako jsou u topologií H-**MFI**, H-***BEA** a v menší míře u H-**MOR** podporují vznik diethyletheru za mírných podmínek, malé póry u H-**FER** a velké póry u H-**FAU** již nejsou tak příznivé. Zeolity s póry střední velikosti měli větší selektivitu na diethylether než zeolity jak s malými, tak i velkými póry⁸⁰. Obdobně zvýšená selektivita na ethylen se dá očekávat i u H-**CHA**⁸⁹.

3.2.3 Katalytická aktivita jednotlivých topologií kyselých zeolitů

Podle Phunga a kol., kteří testovali sérii katalyzátorů (kyselé formy **FER**, **MFI**, **MOR**, **BEA** a **FAU**), byl při katalytické dehydrataci ethanolu **MOR** nejaktivnějším katalyzátorem, ale nebyl nejvhodnějším na produkci ethylenu, jelikož produkoval za vysokých konverzí uhlovodíky. **FER**, Y (topologie **FAU**), USY (ultrastabilní **FAU**) produkovaly ethylen s téměř absolutním výtěžkem. **MOR** produkoval ethylen již za nízkých konverzí. Za shodné teploty a izokonverzních podmínek měl největší selektivitu na diethylether **MFI** a ***BEA** ve srovnání s ostatními. **MFI** (Si / Al = 50) při 453 K produkoval diethylether s 71,0 % výtěžkem a s pouze 1,4 % ethylenu. Za vysokých teplot **MFI**, ***BEA**, **MOR** vytvářely vyšší uhlovodíky. K zakoksování docházelo nejvíce u zeolitu **MOR**, dále tendence ke koksování klesaly v pořadí **MOR** > ***BEA** >> ostatní topologie (**FER** ~ Y ~ USY ~ **MFI**)⁸⁰.

4 KATALYTICKÉ TESTY

Katalytické testy zjišťují funkci katalyzátoru v praxi. Katalytická aparatura je obvykle přímo připojena na vhodný analyzátor, jako je například GC (plynový chromatograf), nebo MS (hmotnostní spektrometr), nebo by měla umožňovat kvantitativní odběr vzorků a jejich off-line analýzu. Analyzuje se složení výchozích látek a produktů, z čehož se následně zjišťují různé parametry, jako je konverze, selektivita, výtěžek, aktivita katalyzátoru, reakční rychlost, zdánlivá aktivační energie, stabilita, životnost katalyzátoru a další v závislosti na reakčních podmínkách - typu a množství katalyzátoru, složení a průtoku reakční směsi a reakční teplotě a případně tlaku.

4.1 Reaktor s pístovým tokem

V této práci byl používán jednoduchý laboratorní trubkový U-reaktor s pístovým tokem při dehydrataci ethanolu na ethylen a diethylether. Plynná směs procházela trubkovým skleněným reaktorem s pevným katalyzátorem na loži z křemenné vaty. Používaný reaktor se díky své konstrukci blížil chování ideálního průtočného reaktoru s pístovým tokem a pevným ložem katalyzátoru. V trubkovém průtokovém reaktoru s pístovým tokem postupuje reaktorem objemový element reagující směsi stejnou rychlostí v rovnoběžných proudnicích. Složení reakční směsi se nemění ve směru kolmo na proudnice, složení se mění pouze po délce reaktoru. K transportu tepla a látky tedy dochází pouze konvekcí⁹.

Při popisu chování systému se používá látková bilance jedné (zpravidla podbytkové) složky pro popis celkového průběhu reakce. Tuto jednu složku označujeme jako klíčovou složku, která vstupuje do reakce jako výchozí látka, nebo se účastní největšího počtu reakčních kroků a je vzhledem k ostatním komponentám ve stechiometrickém podbytku. Pro látkovou bilanci pak platí^{9, 90}:

$$\text{vstup} + \text{zdroj} = \text{akumulace} + \text{výstup} \quad (1)$$

$$F_{i0} + dV \cdot \sum_i v_{ij} \cdot r_j = 0 + (F_{i0} + dF_i) \quad (2)$$

Kde F_{i0} je rychlost toku látkového množství látky i vstupující do systému, dV je diferenciál objemu, v_{ij} je stechiometrický koeficient látky i j -té reakce, r_j je reakční rychlost j -té reakce, v ustáleném stavu k akumulaci nedochází a dF_i je diferenciál rychlosti toku látkové množství látky i . Výraz se zjednoduší na⁹:

$$\sum_i v_{ij} \cdot r_j = \frac{dF_i}{dV} \quad (3)$$

Výraz pro změnu rychlosti toku klíčové látky v elementárním objemu dV lze vyjádřit následovně⁹:

$$F_A = F_{A0} - F_{A0} \cdot X_A \rightarrow dF_A = -F_{A0} \cdot dX_A \quad (4)$$

Dosazením rovnic získáme rovnici látkové bilance ve tvaru s následnou úpravou pro chemickou reakci probíhající za konstantního objemu⁹:

$$\sum_j v_{Aj} \cdot r_j = r_A = -F_{A0} \cdot \frac{dX_A}{dV} = -c_{A0} \cdot \frac{dX_A}{d\frac{V}{F}} \quad (5)$$

Kde v_{aj} je stechiometrický koeficient klíčové látky A v j-té rovnici, r_j je reakční rychlost j-té reakce [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$], r_A je reakční rychlost klíčové látky A v jednotkovém objemu reakční směsi [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$], F_{A0} je rychlost toku látkového množství klíčové látky A do systému, c_{A0} je koncentrace klíčové látky A na počátku reakce (přiváděné do systému) [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]⁹.

$$r_{w,A} = -c_{A0} \cdot \frac{dX_A}{d\frac{W}{F}} \quad (6)$$

Pro katalyzované reakce se zavádí rychlost reakce vztažená na hmotnost katalyzátoru [kg], obtížně se určuje objem reakční směsi, čímž vzniká rychlost reakce vztažená na hmotnost katalyzátoru $r_{w,A}$ [mol / kg.s]. Výraz W / F představuje prostorový čas a jeho převrácená hodnota F / W se nazývá prostorová rychlost⁹.

4.2 Vliv transportu hmoty na průběh reakce

Jedním z projevů mikropórů zeolitů je existence tvarové selektivity některých reakcí probíhajících uvnitř zeolitů, díky čemuž se zeolity používají například pro výrobu p-xylynu, ale tato velká výhoda způsobuje i obtíže při popisu kinetiky reakcí. Tyto mikropóry znemožňují vstup velkých molekul do pórů, ale také zpomalují transport molekul o vhodné velikosti. Následkem toho velké molekuly mohou reagovat pouze na vnějším povrchu zeolitu a malé molekuly, které vstoupí do zeolitu, využijí pouze část zeolitického krystalu. Malé využití celého objemu krystalu je způsobeno dlouhými difúzními dráhami molekul uvnitř krystalu zeolitu⁶.

Obecně rozlišujeme tři limitní oblasti vedení reakce podle toho, který z kroků celého procesu je nejpomalejší^{6,9}:

- oblast vnější difúze
- oblast vnitřní difúze
- kinetická oblast

Oblast vnější difúze představuje limitní oblast, kde nejpomalejším procesem je přenos hmoty a tepla z tekutiny na vnější povrch pevného materiálu. V laboratorních podmínkách se tento vliv snadno potlačí nízkou konverzí reakční složky, vyšším průtokem reakční směsi, nižší reakční teplotou anebo menším průměrem zrna katalyzátoru. Za podmínek katalytických testů prováděných v této práci (viz experimentální část) je efekt vnější difúze potlačen⁹.

Oblast vnitřní difúze je oblast, kde nejpomalejším procesem je transport hmoty a tepla uvnitř pórů pevného materiálu. Uvnitř pórů vzniká koncentrační gradient, který je způsoben jednak kolizemi mezi molekulami (molekulární difúze) a také srážkami mezi molekulami a stěnou (Knudsenova difúze). U mikropórů zeolitů se již neuplatňuje molekulární difúze, ale významná je Knudsenova difúze. Vliv vnitřní difúze se dá ovlivnit zejména změnou velikosti částic a závisí na teplotě, aktivitě katalyzátoru, délce nebo velikosti pórů a poměru rychlosti chemické reakce a rychlosti difúze. Vliv vnitřní difúze je minimalizován použitím menších zrn, čímž se sníží délka pórů, zkrátí se difúzní cesta látek. Další možností je použití jiného pevného katalyzátoru o větších pórech, což je v našem případě nevhodné⁹.

Kinetická oblast představuje limitní oblast, kde nejpomalejší proces je chemická reakce. Koncentrace reakčních složek podél zrna katalyzátoru se téměř nemění a reakce probíhá stejnou rychlostí v celém objemu zrna pevného katalyzátoru. V tomto případě je reakce závislá pouze na kinetice chemického děje, rychlost reakce není ovlivněna difúzí. Přístupná katalytická centra jsou plně využívána v celém zrně katalyzátoru⁹.

Experimentálně získaná hodnota aktivační energie nemusí nutně odrážet aktivační energii samotného chemického procesu, proto se u heterogenní katalýzy využívá pojmu zdánlivá aktivační energie. Tato zdánlivá aktivační energie je shodná s aktivační energií chemické reakce pouze tehdy, pokud celý proces odráží pouze kinetiku chemické reakce, tedy za předpokladu realizace procesu v kinetické oblasti. Za podmínek vnitřní difúze je hodnota zdánlivé aktivační energie rovna přibližně polovině aktivační energie chemického procesu. V oblasti vnější difúze se zdánlivá aktivační energie blíží k nulové hodnotě^{6,9}.

Vliv transportu hmoty na průběh reakce je detailněji popsán v literatuře⁶ a v učebnicích heterogenní katalýzy⁹.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Seznam chemikálií:

příprava katalyzátorů		
N ₂	99,99%	Linde Gas a.s.
O ₂	99,5%	Linde Gas a.s.
NH ₄ NO ₃	p.a.	Penta s.r.o
teplotně programovaná desorpce		
He	99,999%	Linde Gas a.s.
O ₂	99,5%	Linde Gas a.s.
4,91 % NH ₃ /He	99,98%	Linde Gas a.s.
katalytické testy		
He	99,996%	Linde Gas a.s.
He	99,999%	Linde Gas a.s.
H ₂	99,9%	Linde Gas a.s.
ethanol	≥99,8%	Penta s.r.o.
ethylen	99,9%	Linde Gas a.s.
methan	99,9995%	Linde Gas a.s.
diethylether	2 mg / cm ³	Sigma-Aldrich s.r.o.
kalibrační plyn	2% CO, 1,5% CO ₂ , 1% CH ₄ , 2% C ₂ H ₆ , 1% C ₂ H ₄ , 2% C ₃ H ₈ , 1 % C ₃ H ₆ , 1,25 % buta-1,3-dien, 2,5% but-1-en, 0,5% cis but-2-en, 0,7% trans but-2-en, 3,5% n-butan, zbytek He	Linde Gas a.s.
infračervená spektrometrie		
pyridin	99,8%	Sigma-Aldrich s.r.o.
O ₂	99,5%	Linde Gas a.s.

5.1 Příprava katalyzátorů

Byly zakoupeny zeolity pěti zeotypů od firem Zeolyst International, Eurecat Technology centre a Tosoh Corporation, dále byly zeolity připraveny Výzkumným ústavem anorganické chemie, a.s. (VÚAnCH) a hierarchický MFI nanosponge zeolit byl připraven Ing. Janem Přechem, Ph. D. na Univerzitě Karlově (CUNI). Bylo obdrženo po třech zeolitech od každého zeotypu s různým Si / Al poměrem. Seznam katalyzátorů je uveden níže v tabulce 3 spolu s výrobcem daného zeolitu, udávaným Si / Al poměrem a druhem kompenzujícího kationtu.

Tabulka 3: Seznam zeolitů

Název katalyzátoru	Udávaný Si / Al poměr	Výrobce	Kation
*BEA 11,8	11,8	VÚAnCH	NH ₄ ⁺
*BEA 12,5	12,5	Zeolyst	NH ₄ ⁺
*BEA 250	250	Tosoh	NH ₄ ⁺
CHA 15	15	Eurecat	NH ₄ ⁺
CHA 22	22	Eurecat	NH ₄ ⁺
CHA 28	28	Eurecat	NH ₄ ⁺
FER 8,6	8,6	Zeolyst	NH ₄ ⁺
FER 10	10	Zeolyst	NH ₄ ⁺
FER 27,5	27,5	Zeolyst	NH ₄ ⁺
MFI 11,5	11,5	Zeolyst	NH ₄ ⁺
MFI 12,5	12,5	Zeolyst	NH ₄ ⁺
MFI 25	25	Zeolyst	NH ₄ ⁺
MFI 30	30	VÚAnCH	NH ₄ ⁺
Nanosponge MFI		CUNI	NH ₄ ⁺
MOR 6,5	6,5	Zeolyst	NH ₄ ⁺
MOR 8,5	8,5	Zeolyst	NH ₄ ⁺
MOR 120	120	Tosoh	NH ₄ ⁺

U katalyzátorů byla provedena iontová výměna pro zajištění úplné výměny všech kompenzujících kationtů za amonné. Iontová výměna byla prováděna pomocí 1 dm³ vodného roztoku NH₄NO₃ (čistoty p. a. od firmy Penta s.r.o.) o koncentraci 1 mol / dm³, do kterého byl převeden 1 g zeolitu, který byl za míchání 200 ot. / min a teploty 40 °C vyměňován po dobu 4 dní. K vytvoření roztoku byla použita destilovaná DEMI voda. Po těchto 4 dnech následovalo promytí 2 dm³ destilované DEMI vody spojené s filtrací zeolitu. Zeolit byl následně sušen při pokojové teplotě po dobu 3 dní. Tyto katalyzátory v amonné formě byly převedeny na zrna o rozměru 0,5 - 0,25 mm.

Hierarchický Nanosponge MFI katalyzátor byl obdržen již v amonné formě a proto iontová výměna u tohoto vzorku nebyla provedena.

Katalyzátory *BEA 11,8, *BEA 12,5 a *BEA 250 byly před samotnou iontovou výměnou kalcinovány kvůli obsahu organického templátu. Kalcinace probíhala podle následujícího programu:

Tabulka 4: Kalcinační program

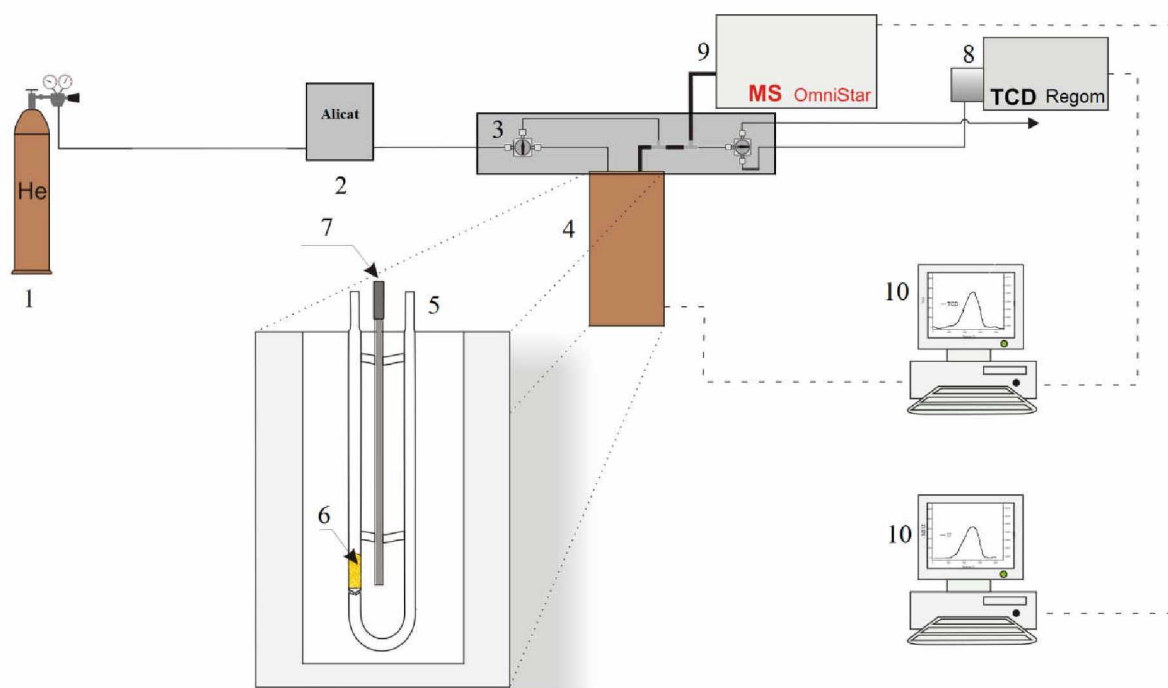
Teplota [°C]	Rychlost [°C / min]	Izoterma [min]
35	2	3
75	2,5	15
110	1,5	40
330	5	30
470	5	120 + 1440

Ohřev probíhal při průtoku $15 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min}$ a po 2 hodinách po dosažení teploty 470 °C , byl dusík nahrazen kyslíkem při průtoku $10 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 / \text{min}$. Kyslíkem se vzorek při této teplotě proplachoval 24 h.

5.2 Charakterizace katalyzátorů

5.2.1 Teplotně programovaná desorpce amoniaku

Teplotně programovaná desorpce amoniaku byla měřena na aparatuře vlastní konstrukce (viz schéma na obrázku 16).



Obrázek 16: Zjednodušené schéma TPD aparatury⁰¹

Popis schématu: 1 – tlaková lahev He, 2 – regulátor průtoku firmy Alicat, 3 – přepínací kohout pro přemostění reaktoru uvnitř vyhřívaného boxu, 4 – odporová pec, 5 – křemenný trubkový U reaktor, 6 – lože z křemenné vaty s katalyzátorem, 7 – termočlánek, 8 – teplotně

vodivostní detektor (TCD), 9 – hmotnostní spektrometr (MS), 10 – počítače se softwarem pro ovládání pece a sběr dat

Tato aparatura, jejíž schéma je zobrazeno na obrázku 16 se skládá z odporové pece, do které se umísťuje křemenný reaktor s ložem z křemenné vaty. Pec je softwarově ovládána programovatelným regulátorem teploty. Vnitřní prostor aparatury byl vyhříván na teplotu 120 °C, reaktor se vzorkem byl ohříván z pokojové teploty na 150 °C rychlostí 10 °C / min a při této teplotě byl vzorek částečně dehydratován po dobu 30 minut. Následoval ohřev na 750 °C rychlostí 10 °C / min a tato teplota byla udržena po dobu 10 minut. Desorpce probíhala v průtoku 25 cm³ / min He o čistotě 5,0 (99,999 %). Analýza plynů byla provedena pomocí TCD a pomocí MS. Pomocí MS byly měřeny hmoty m/z 4, 15, 16, 18, 28, 32, 40 a 44 na přístroji OmniStar GSD 300 firmy Balzers s elektronovou ionizací, kvadrupólovým analyzátozem a detektorem Channeltron. Vzhledem k uvolňování vody ze zeolitů během analýzy byl k vyhodnocení množství amoniaku využit signál relativní hmotnosti 15. Zeolity byly před NH₃-TPD iontově vyměněny do amonné formy a ve formě zrn (0,25 - 0,5 mm) bylo převedeno 50 mg zeolitu do reaktoru na lože z křemenné vaty. TCD (polovodičové TCD vyrobené firmou Regom) signál nebyl vyhodnocován vzhledem k malé citlivosti a uvolňování vody ze vzorku během experimentu. Získané MS záznamy byly vyhodnocovány od teploty 150 °C do teploty 750 °C včetně izotermy při 750 °C. Záznamy byly interpolovány po 0,5 s pro získání ekvidistantních intervalů tak, aby bylo možné přiřadit ke hmotnostním spektrům teplotu, která byla zaznamenávána na jiném počítači, který měřil teplotu a odezvu TCD. Po odečtení základní linie, záznam byl zintegrován a z integrálu bylo zjištěno množství uvolněného amoniaku. K přepočtení na množství amoniaku sloužila kalibrace, která byla provedena pomocí smyčky o známém objemu (5 cm³).

5.2.2 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektra byla měřena pomocí přístroje ThermoScientific Nicolet iS50 FT-IR. Iontově vyměněné vzorky zeolitů byly rozetřeny v achátové misce, následně z nich byly vylišovány samonosné destičky a vloženy do nosníku vakuové aparatury uzpůsobené pro měření v transmisním módu.

Tyto destičky byly dehydratovány v dynamickém vakuu (<10⁻⁴ mbar) při ohřevu na teplotu 400 °C rychlostí 2 °C / min. Po 30 minutách při 400 °C bylo napuštěno 80 mbar kyslíku, který byl po 15 minutách odčerpán. Následně bylo dosaženo dynamického vakua. Po 2 h od dosažení teploty 400 °C byl vzorek ochlazen na teplotu 150 °C. Následně byla změřena

infračervená spektra H^+ zeolitů při pokojové teplotě. Po této předúpravě byl desorbován amoniak za vzniku H^+ kompenzujícího kationtu zeolitu. Spektra byla měřena 600 snímky při rozlišení 4 cm^{-1} pomocí kryodetektoru MCT-D. Následovala adsorpce pyridinu (bezdvodý 99,8% Sigma-Aldrich s.r.o.) při tlaku 2,66 mbar a $150\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 15 minut. Poté byl pyridin odčerpán a bylo dosaženo dynamického vakua a po 15 minutách byla změřena spektra zeolitů s adsorbovaným pyridinem. Získaná infračervená spektra byla vyhodnocována semi-quantitativně v rámci jednoho zeotypu. Spektra byla normována pomocí integrální intenzity skeletální vibrace overtonů zeolitu ($2100\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$). Následně byl po odečtení základní linie integrován pás kolem 1545 cm^{-1} představující adsorbovaný pyridiniový kation na Brønstedových centrech a pás na 1455 cm^{-1} , který představuje pyridin koordinovaný na Lewisových centrech. Poté byly tyto integrální intenzity vzájemně porovnány, čímž byla získána relativní koncentrace Brønstedových center vztažená na nejméně kyselý zeolit. Stejně tak byla získána i relativní koncentrace Lewisových center.

5.3 Katalytické testy

Katalytické testy byly měřeny ve skleněném U reaktoru, kde jako lože byla použita křemenná vata. Byly používány tři navážky 10, 20 a 25 mg. Celkový průtok reakční směsi byl $6\text{ dm}^3/\text{h}$ za standardních podmínek. Navážka 25 mg a koncentrace 5 mol. % ethanolu v heliu (molární průtok ethanolu reaktorem byl $13,39\text{ mmol}/\text{h}$) sloužila jako předběžný katalytický test. Tyto předběžné katalytické testy sloužily k výběru vhodného nastavení pro modelovou reakci, měřilo se při teplotách 125, 150, 175, 200, 225 a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Předběžné katalytické testy byly měřeny pomocí přímo připojeného plynového chromatografu Chrom G10 s kolonou Carboxen TM 1010 Plot ($30\text{ m} \times 0,53\text{ mm}$) připojenou na detektor TCD a s kolonou Supelcowax TM 10 ($60\text{ m} \times 0,53\text{ mm} \times 0,5\text{ }\mu\text{m}$) připojenou na detektor FID. Katalyzátory byly před katalytickými testy dehydratovány v čistém He po dobu jedné hodiny při teplotě $350\text{ }^\circ\text{C}$.

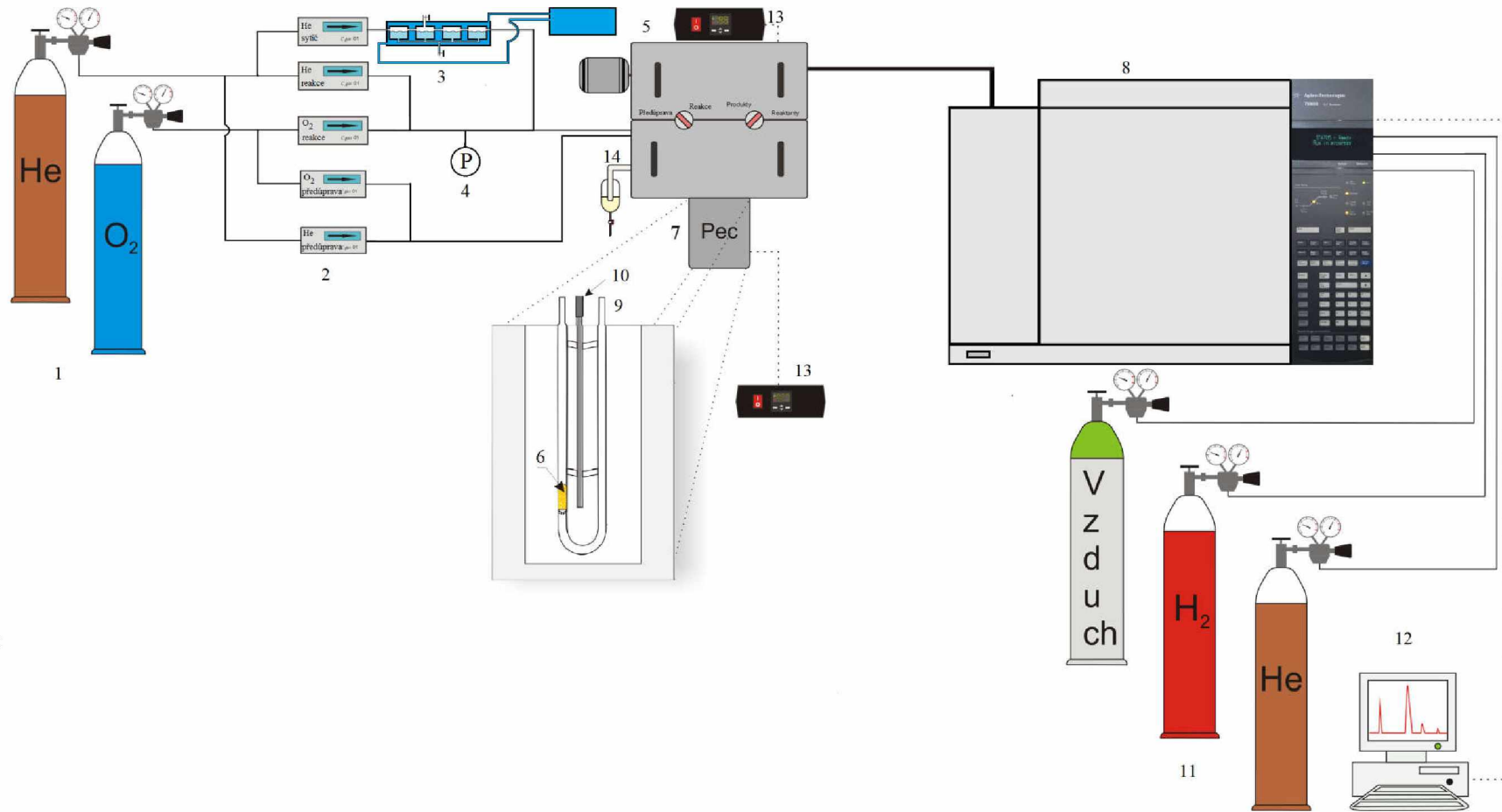
Katalytické testy byly měřeny na aparatuře vlastní konstrukce. Její schematický náčrt je vyobrazen na obrázku č. 17. Aparatura se skládá ze dvou nezávislých plynových linek, jedna slouží pro vlastní katalytickou reakci a druhá k předúpravě katalyzátoru. Jejich použití se nastavuje kohoutem na temperovaném boxu. Při nastavení kohoutu na předúpravu je do reaktoru vedena směs na předúpravu a následně je tato směs vyvedena z aparatury. Reakční směs je vedena do GC, je možné analyzovat směs výchozích látek a následně je vedena z aparatury. Při přepnutí kohoutem na reakci prochází reakční směs reaktorem a druhým

kohoutem je možné nastavovat, zda jsou analyzovány výchozí látky, či produkty. V plynovém chromatografu se nachází pneumatický kohout, který při otočení dávkuje směs ze smyčky po dobu 30 s, následně se vrátí do výchozí pozice.

Byla provedena kalibrace plynů CO a CO₂ pomocí kalibračního plynu. Dále byly provedeny kalibrace methanu, ethanolu, diethyletheru, ethylenu, kyslíku a dusíku.

Po výše zmíněných předběžných katalytických testech byly upraveny podmínky na dvě navážky 10 a 20 mg (u vysoce aktivních katalyzátorů byla navážka 20 mg nahrazena navážkou 5 mg - zeotypy ***BEA, CHA, MOR**) a bylo měřeno při dvou koncentracích ethanolu při - 1 a 10 mol. % pro každou navážku (molární průtok ethanolu 2,68 a 26,77 mmol / h). Při 1 mol. % ethanolu se měřilo při teplotách 180, 190 a 200 °C, při 10 mol. % ethanolu se měřilo při 140, 160, 180 a 200 °C. Katalyzátory byly před katalytickým testem kalcinovány v čistém O₂ při teplotě 400 °C po dobu 15h. Tyto katalytické testy byly měřeny pomocí přímo připojeného plynového chromatografu Agilent Technologies 7890B s kolonou Carboxen TM 10 (60 m x 0,53 mm x 0,5 μm) připojenou na detektor TCD a s kolonou Stabilwax 10643 (60 m x 0,53 mm x 0,5 μm) připojenou na detektor FID.

Ethanol byl odpařován v sytiči při konstantní teplotě, jako nosný plyn bylo použito helium o čistotě 4,6 (99,996%). Inertní povrch skleněného reaktoru a lože z křemenné vaty zajišťovalo dosažení nulové konverze při nulové navážce (potvrzeno nezávislým testem). Katalyzátor byl použit v zrnech o velikosti 0,25 - 0,5 mm.

Obrázek 17: Schéma katalytické aparatury⁹¹

1 – tlakové lahve s plyny, 2 – regulátory průtoky (C – gas), 3 – sytič plněný ethanolem vyhříváný vodou z termostatu, 4 – manometr na měření tlaku v aparatuře, 5 – temperovaný box s kohouty, 6 – skleněný U reaktor, 7 – odporová pec, 8 – plynový chromatograf (GC), 9 – řez odporovou pecí, 10 – termočlánek, 11 – tlakové lahve s plyny pro GC, 12 – počítač se softwarem pro sběr a vyhodnocení dat, 13 – regulátory teploty

Parametry, které byly sledovány při katalytických testech byla konverze ethanolu (X), výtěžek (Y) a selektivita na produkty dehydratace (S). Konverze výchozích složek je definována takto

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \quad (7)$$

V rovnici představuje n_{A0} (c_{A0}) počáteční látkové množství (koncentrace) látky A v dávkovací smyčce, n_A (c_A) představuje látkové množství (koncentraci) látky A v dávkovací smyčce. Vzhledem ke zředění aktivní komponenty a malým dosahovaným hodnotám konverze byl předpokládán izochorický průběh reakce a chování všech reakčních komponent odpovídající ideálnímu plynu. Konverze je poměr počtu molekul výchozí látky, které zreagovaly na produkt a počtu molekul výchozí látky vstupující do reakce.

Výtěžek reakce je definován jako

$$Y_B = \frac{\frac{n_B}{|v_B|}}{\frac{n_{A0}}{|v_A|}} = \frac{n_B}{n_{A0}} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} = \frac{c_B}{c_{A0}} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} \quad (8)$$

$$Y_B = X_A \cdot S_B \quad (9)$$

V rovnici je n_B (c_B) látkové množství (koncentrace) produktu B, n_{A0} (c_{A0}) představuje počáteční látkové množství (koncentraci) výchozí látky A. Symbol v_B (v_A) je stechiometrický koeficient produktu B (výchozí látky A). Výtěžek je poměr počtu molekul výchozí látky, které zreagovaly na požadovaný produkt B a počtu molekul výchozí látky a vstupující do reakce

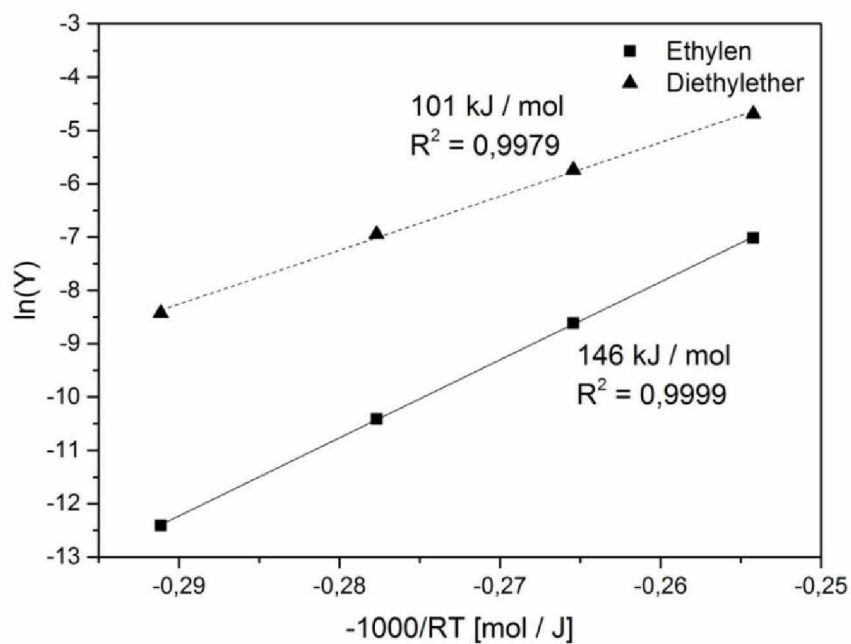
Selektivita je definována jako (za předpokladu $n_{B0} = 0$)

$$S_B = \frac{\frac{n_B}{|v_B|}}{\frac{n_{A0} - n_A}{|v_A|}} = \frac{n_B}{n_{A0} - n_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} = \frac{c_B}{c_{A0} - c_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} \quad (10)$$

$$S_B = \frac{Y_B}{X_A} \quad (11)$$

Kde n_B (c_B) je látkové množství (koncentrace) produktu B, n_{A0} (c_{A0}) představuje počáteční látkové množství (koncentraci) výchozí látky A, n_A (c_A) představuje látkové množství (koncentraci) výchozí látky A. Symbol v_B (v_A) je stechiometrický koeficient produktu B (výchozí látky A). Selektivita na produkt B je poměr počtu molekul výchozí látky, které zreagovaly na produkt B a celkového počtu zreagovaných molekul výchozí látky.

Další ze sledovaných parametrů byla zdánlivá aktivační energie (E_A) a reakční řád výchozí komponenty. Zdánlivá aktivační energie byla získávána z Arrheniova grafu závislosti přirozeného logaritmu výtěžku produktu na $-1000/RT$. Směrnice této závislosti představuje zdánlivou aktivační energii příslušné reakce v kJ / mol (viz obrázek 18).

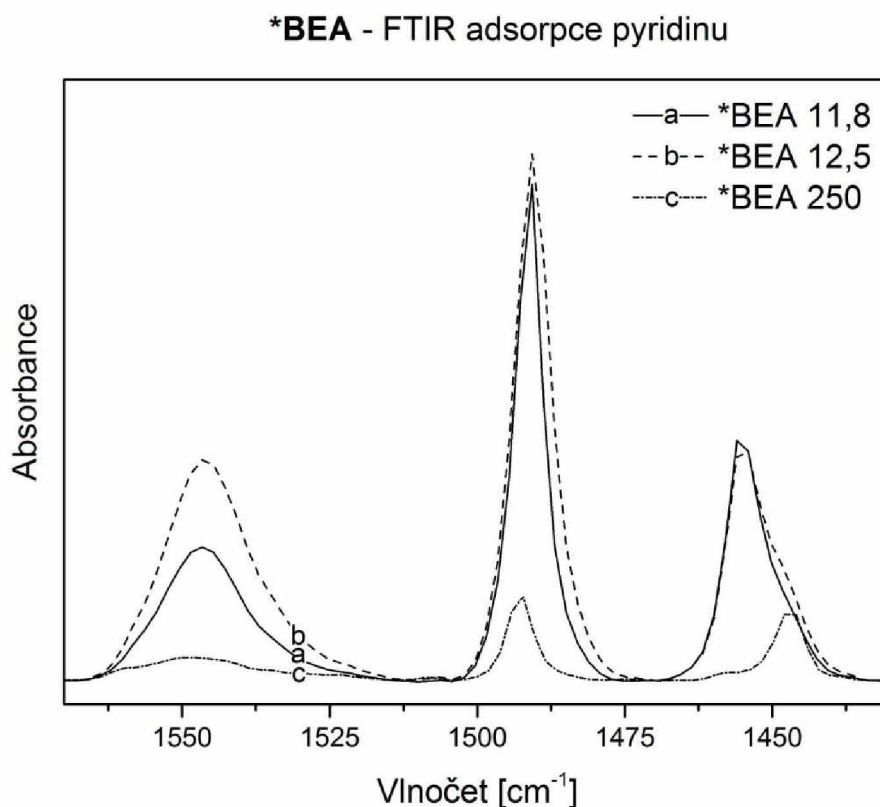


Obrázek 18: Arrheniův graf a určení zdánlivé aktivační energie

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Infračervená spektrometrie

Ke zjištění množství kyselých Brønstedových a Lewisových center bylo využito infračervené spektrometrie v kombinaci s adsorpcí pyridinu, který vytváří pásy na vlnočtu 1545 cm^{-1} pro Brønstedova centra a na 1455 cm^{-1} pro Lewisova centra⁴⁰. Tyto pásy byly vyhodnoceny semi-kvantitativně, tedy jednotlivé vzorky byly relativně porovnávány s nejméně kyselým zeolitem. Tento způsob charakterizace byl zvolen z důvodu obtížného srovnávání kyselostí stanovených pyridinem mezi jednotlivými topologiemi zeolitů. Pyridin je již poměrně velká molekula a má problémy s difúzí do malých kavit⁹².

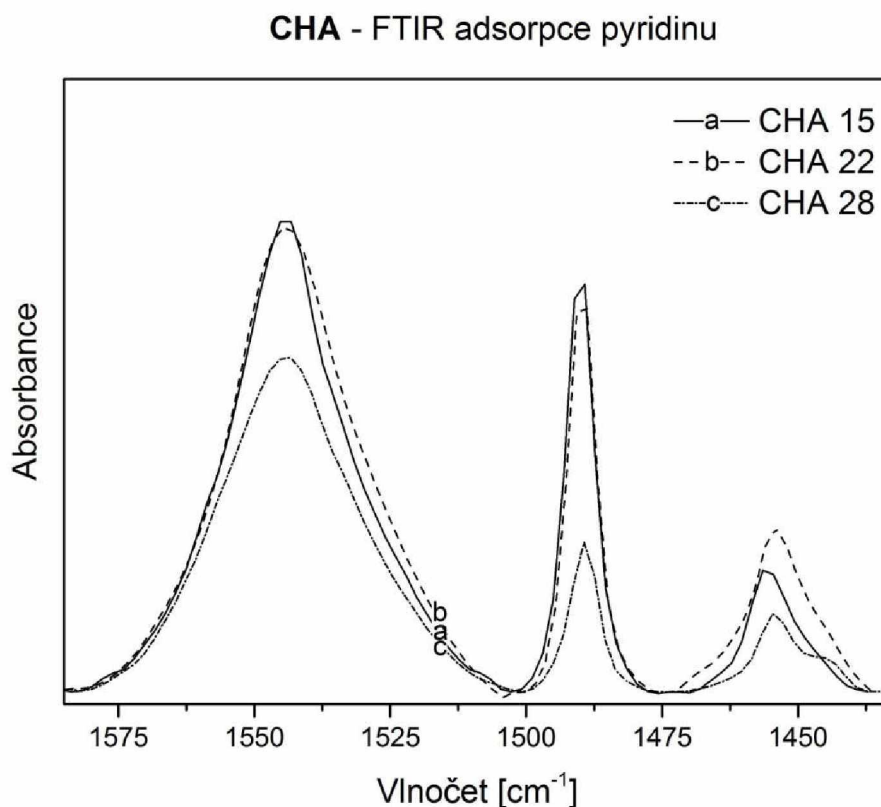


Obrázek 19: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii *BEA

Na obrázku 19 je patrné, že pro *BEA zeolity má největší koncentraci Brønstedových kyselých center vzorek zeolitu *BEA 12,5, navzdory tomu, že nemá nejvyšší Si / Al poměr. Vzorek *BEA 11,8 je méně kyselý, protože část hliníkových atomů je mimomřížkových. Tuto skutečnost je možné pozorovat na vzniku pásu 3663 cm^{-1} na dehydratovaných spektrech,

který indikuje mimomřížkové hliníkové atomy⁹³. Tento pás se objevuje i u vzorku *BEA 12,5, ale v podstatně menší míře. Nejmenší koncentraci Brønstedových center měl vzorek *BEA 250. Počet Lewisových center klesá v pořadí *BEA 11,8 > *BEA 12,5 > *BEA 250.

Jak již bylo zmíněno pyridin má problémy s difúzí do mikropórů a u zeolitů typu *BEA difunduje velmi obtížně jedním z kanálů této topologie zeolitů⁸⁰.

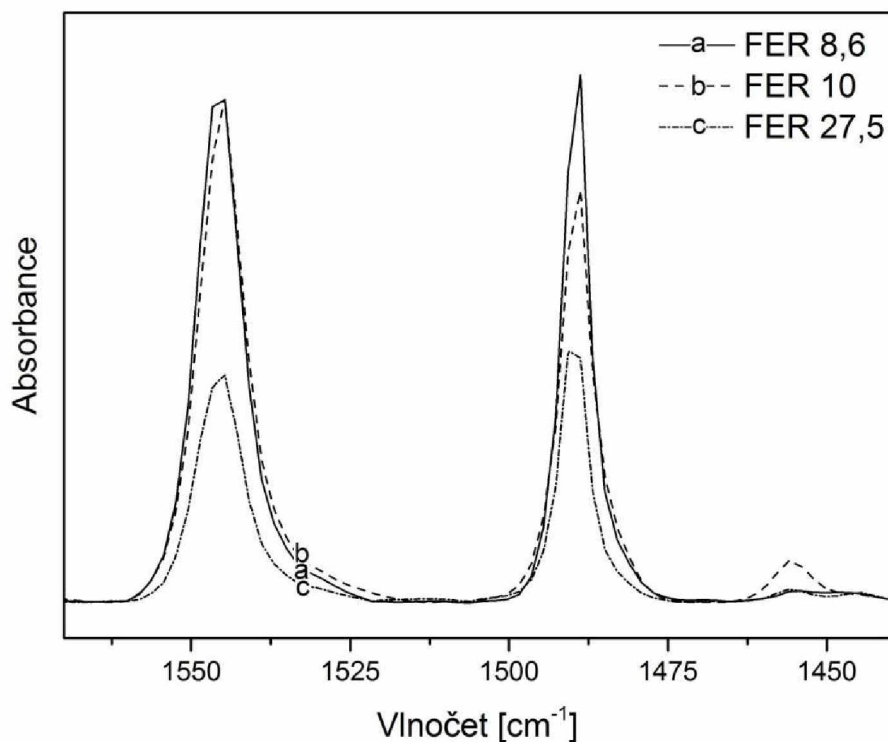


Obrázek 20: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii CHA

Na obrázku 20 klesá koncentrace Brønstedových center v zeolitech typu **CHA** podle integrální intenzity v pořadí **CHA 15 > CHA 22 > CHA 28**, kyselost tedy odpovídá Si / Al poměru. Koncentrace Lewisových center klesá v pořadí **CHA 22 > CHA 15 > CHA 28**. Všechny tři zeolity mají poměrně značný pás indikující mimomřížkové hliníkové atomy na dehydratovaných spektrech.

Pyridin nemůže proniknout do malých kavit topologie **CHA**⁹².

FER - FTIR adsorpce pyridinu

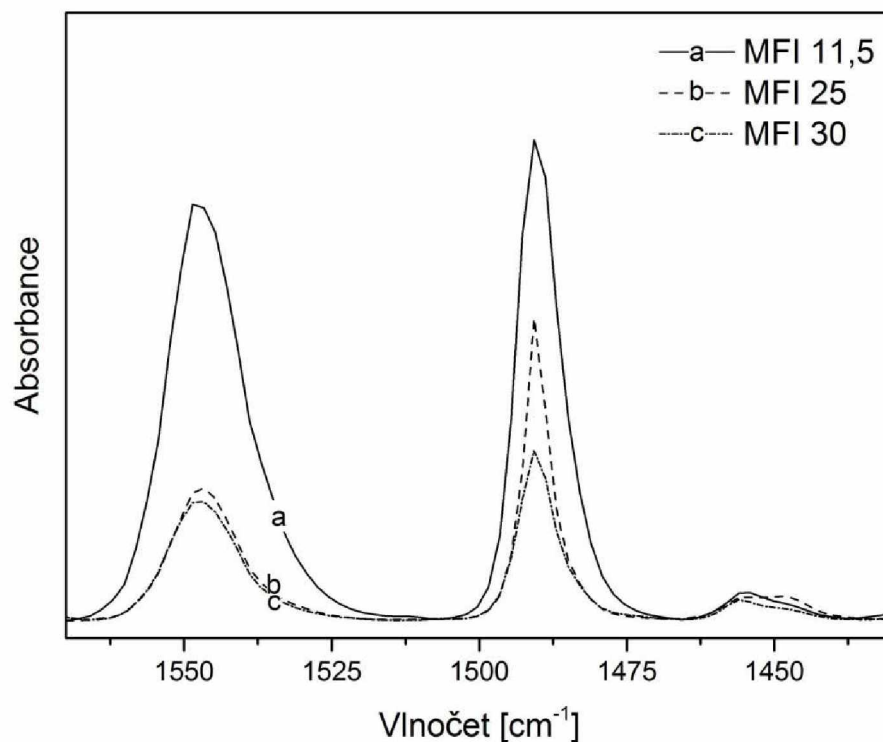


Obrázek 21: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii FER

Na obrázku 21 klesá množství Brønstedových center zeolitů typu **FER** v pořadí **FER 8,6** > **FER 10** > **FER 27,5**, kyselost tedy odpovídá Si / Al poměru. Množství Lewisových center klesá v pořadí **FER 10** > **FER 8,6** > **FER 27,5**. **FER 10** má výrazný pás představující mimomřížkové hliníkové atomy, způsobující zvýšenou Lewisovu kyselost ve srovnání s ostatními **FER** zeolity.

Mikropóry zeolitů **FER** neumožňují snadnou difúzi pyridinu a při adsorpci za pokojové teploty vzniklé pásy představují spíše kyselost vnějšího povrchu než vnitřního. Za vyšších teplot dochází k snadnější difúzi^{80, 92}.

MFI - FTIR adsorpce pyridinu

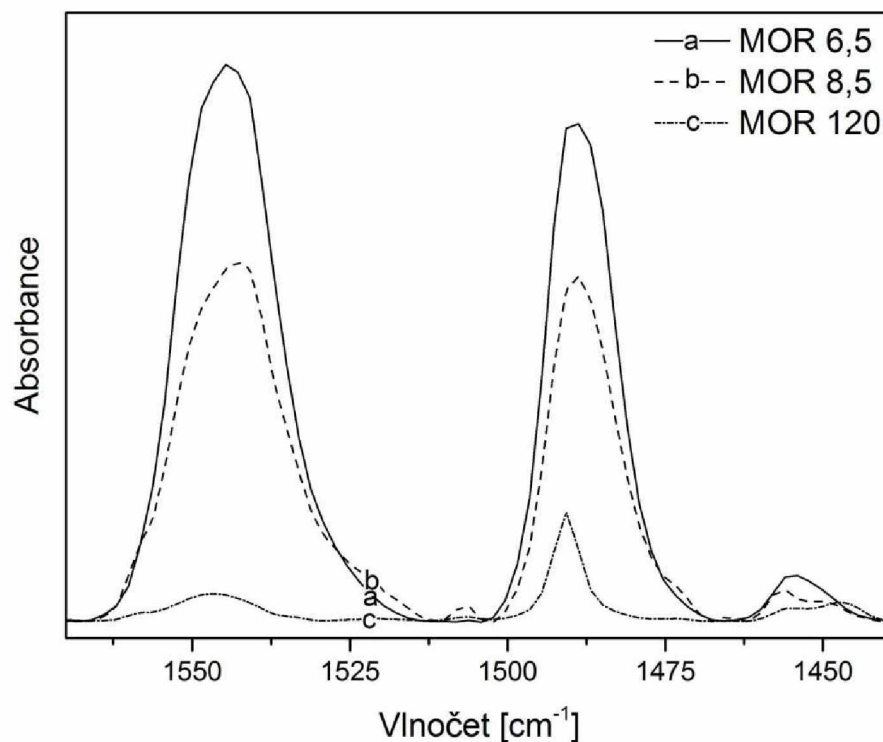


Obrázek 22: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii MFI

Na obrázku 22 klesá koncentrace Brønstedových center u zeolitů typu **MFI** v pořadí **MFI 11,5 > MFI 25 > MFI 30**. Brønstedova kyselost tedy odpovídá Si / Al poměru. Množství Lewisových kyselých center klesá v pořadí **MFI 11,5 > MFI 25 > MFI 30**. **MFI 11,5** obsahuje pás představující mimomřížkové hliníkové atomy.

Velikost kanálů **MFI** umožňuje difúzi pyridinu touto topologií zeolitů a tím je možná interakce se všemi kyselými centry⁹⁴.

MOR - FTIR adsorpce pyridinu



Obrázek 23: Infračervené spektrum adsorbovaného pyridinu na topologii MOR

U topologie **MOR** zeolitů klesá množství Brønstedových kyselých center v pořadí **MOR 6,5** > **MOR 8,5** > **MOR 120**. Brønstedova kyselost opět odpovídá Si / Al poměru. Koncentrace Lewisových kyselých center klesají v pořadí **MOR 6,5** > **MOR 8,5** > **MOR 120**, tedy stejně jako Brønstedova kyselost.

Topologie **MOR** neumožňuje vstup pyridinu do postranních pórů zeolitu, čímž jejich kyselost nemusí být zachycena v infračervené spektrometrii při adsorpci pyridinu^{80,92}.

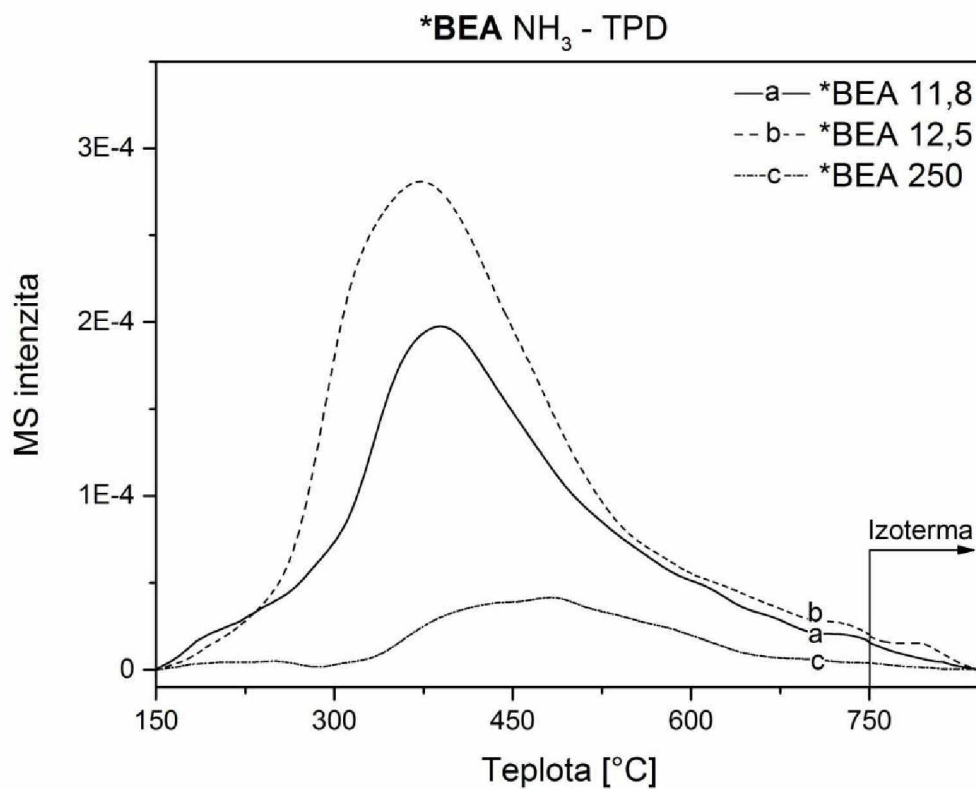
Tabulka 5: Vyhodnocení relativní kyselosti pomocí adsorbovaného pyridinu v infračervené spektrometrii

Název katalyzátoru	Brønstedova kyselost	Lewisova kyselost
*BEA 11,8	4,40	4,44
*BEA 12,5	7,68	4,69
*BEA 250	1,00	1,00
CHA 15	1,27	1,42
CHA 22	1,26	2,05
CHA 28	1,00	1,00
FER 8,6	2,07	1,12
FER 10	2,06	3,25
FER 27,5	1,00	1,00
MFI 11,5	4,04	1,94
MFI 12,5	2,94	2,96
MFI 25	1,03	1,36
MFI 30	1,00	1,00
MOR 6,5	30,92	1,90
MOR 8,5	21,68	1,28
MOR 120	1,00	1,00

V tabulce 5 jsou zobrazeny výsledky semi-kvantitativního vyhodnocení kyselosti zeolitů pomocí adsorbovaného pyridinu v infračervené spektrometrii.

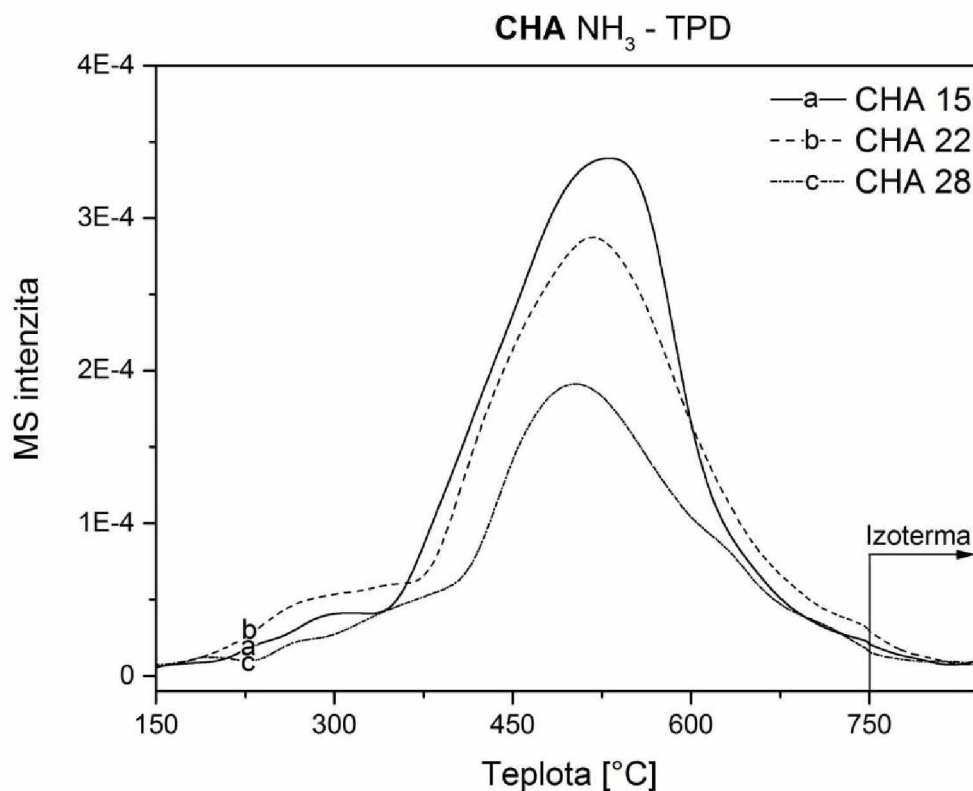
6.2 Teplotně programovaná desorpce amoniaku

Ke zjištění množství Brønstedových kyselých center bylo využito teplotně programované desorpce amoniaku iontově vyměněných zeolitů. U iontově vyměněných vzorků je amoniak obsazován pouze v kationických pozicích, odpovídá tedy Brønstedově kyselosti³³. Amoniak je malá molekula schopná interagovat se všemi kyselými můstkovými OH skupinami přístupnými póry, kanály a okny většími než jsou 4 Å. Integrovaná intenzita TPD záznamů odpovídá množství uvolněného amoniaku ze vzorku během experimentu a tím i množství Brønstedových kyselých center, tento předpoklad ale platí pro zeolity, které byly iontově vyměněné. Pozice maxima těchto píků v TPD záznamech jsou ovlivněna silou kyselých center, množstvím těchto kyselých center, strukturou zeolitu, rychlostí ohřevu a průtokem inertního plynu^{37, 95, 96}.



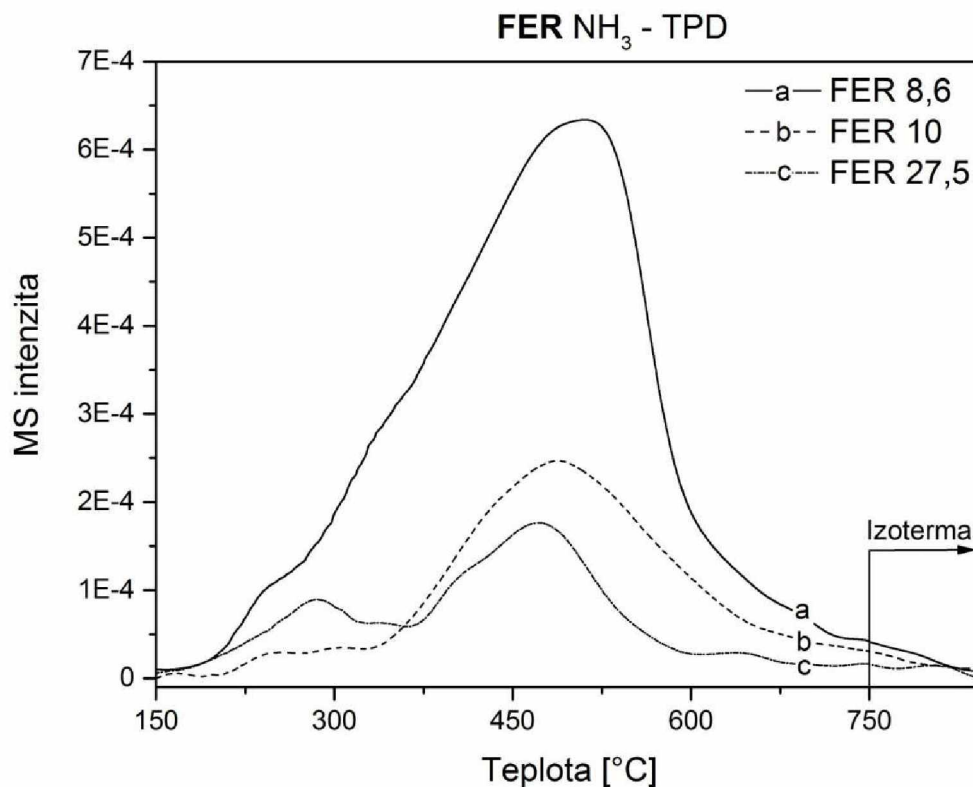
Obrázek 24: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie *BEA

Na obrázku 24 je patrné, že podle integrální intenzity píků má největší koncentraci Brønstedových kyselých center zeolit *BEA 12,5. Množství kyselých center klesá v pořadí *BEA 12,5 > *BEA 11,8 > *BEA 250. Panuje zde tedy shoda s charakterizací infračervenou spektrometrií. Maxima píku se posouvají do vyšších hodnot s klesající koncentrací kyselých center.



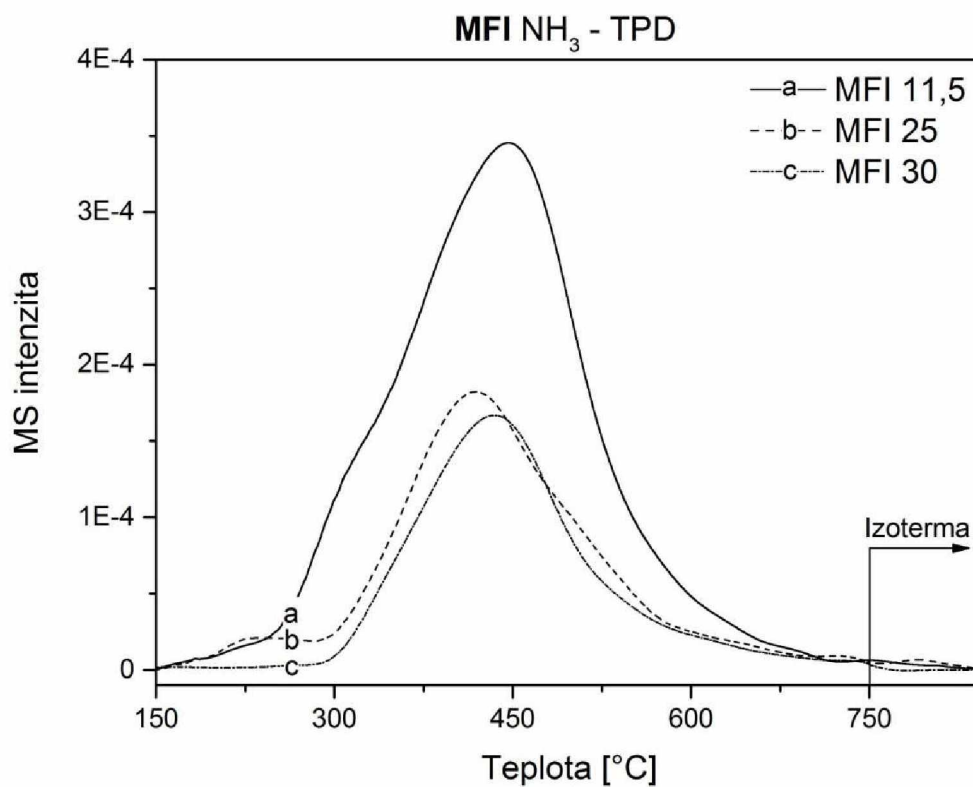
Obrázek 25: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie CHA

Počet Brønstedových kyselých center klesá podle integrální intenzity v pořadí **CHA 15 > CHA 22 > CHA 28**, koncentrace kyselých center tedy odpovídá Si / Al poměru a odpovídá i pořadí získanému charakterizací pomocí infračervené spektrometrie. S rostoucím množstvím kyselých center roste i teplota maxima rychlosti desorpce v pořadí **CHA 15 > CHA 22 > CHA 28**. Zeolity topologie **CHA** měly nízkoteplotní desorpční rameno v oblasti okolo 300 °C.



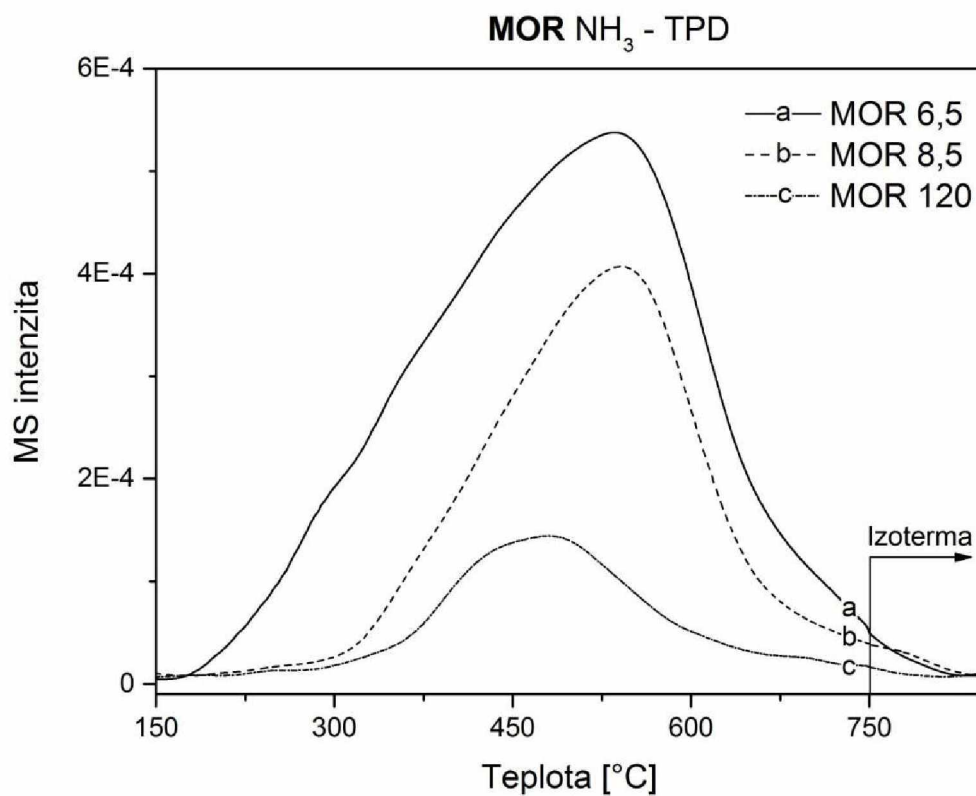
Obrázek 26: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie FER

Koncentrace Brønstedových kyselých center stanovená pomocí NH₃-TPD klesá v pořadí **FER 8,6 > FER 10 > FER 27,5**. Množství Brønstedových kyselých center tedy odpovídá Si / Al poměru a pořadí odpovídá charakterizaci pomocí infračervené spektrometrie. Zeolity typu **FER** měly nízkoteplotní desorpční pík v oblasti 200 - 300 °C. Teplota maxima rychlosti desorpce klesá v pořadí **FER 8,6 > FER 10 > FER 27,5**.



Obrázek 27: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie MFI

Množství Brønstedových center klesá v pořadí **MFI 11,5 > MFI 25 > MFI 30**. Brønstedova kyselost tedy odpovídá Si / Al poměru a pořadí odpovídá charakterizaci pomocí infračervené spektrometrie. Teplota maxima rychlosti desorpce klesá v pořadí **MFI 11,5 > MFI 30 > MFI 25**.



Obrázek 28: Teplotně programovaná desorpce amoniaku topologie MOR

U topologie **MOR** zeolitů klesá koncentrace Brønstedových center v pořadí **MOR 6,5 > MOR 8,5 > MOR 120**. Pořadí opět odpovídá Si / Al poměru a odpovídá pořadí získanému charakterizací pomocí infračervené spektrometrie. Teplota maxima píků klesá v pořadí **MOR 8,5 > MOR 6,5 > MOR 120**

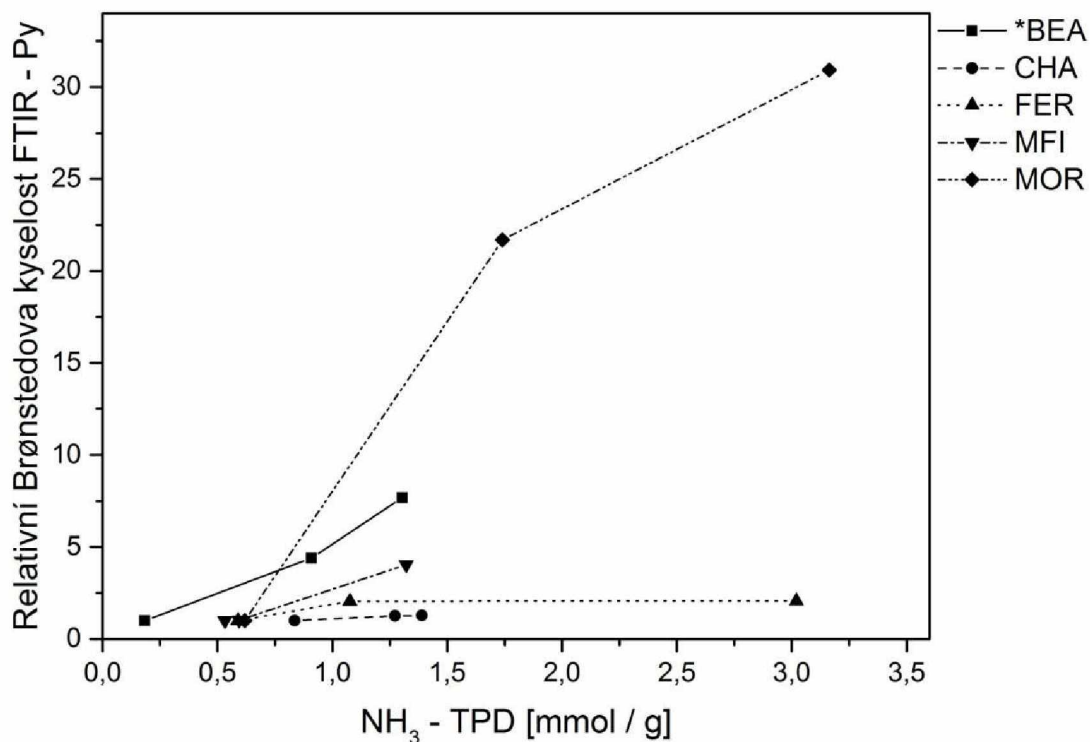
Tabulka 6: Výsledky teplotně programované desorpce amoniaku a srovnání s charakterizací pomocí infračervené spektrometrie

Název katalyzátoru	FTIR - Py	NH ₃ - TPD	NH ₃ - TPD
	Brønstedova kyselost	Brønstedova kyselost [mmol/g]	Relativní kyselost
*BEA 11,8	4,40	0,910	4,95
*BEA 12,5	7,68	1,304	7,10
*BEA 250	1,00	0,184	1,00
CHA 15	1,27	1,390	1,66
CHA 22	1,26	1,273	1,52
CHA 28	1,00	0,837	1,00
FER 8,6	2,07	3,021	5,13
FER 10	2,06	1,076	1,83
FER 27,5	1,00	0,589	1,00
MFI 11,5	4,04	1,321	2,48
MFI 25	1,03	0,594	1,12
MFI 30	1,00	0,532	1,00
MOR 6,5	30,92	3,164	5,11
MOR 8,5	21,68	1,740	2,81
MOR 120	1,00	0,619	1,00

Výsledky charakterizace kyselosti topologie *BEA spolu korelují bez vzniku úseku (tabulka 6 a obrázek 29). Zeolity typu CHA mají lineární závislost mezi oběma metodami charakterizace kyselosti, ale vzniká úsek. FER zeolity neposkytují obdobou závislost, u MFI vzniká úsek. MOR zeolity poskytují lineární závislost s výrazným úsekem.

Horší vztah mezi výsledky obou charakterizačních metod u FER zeolitů může být způsoben několika faktory. Část Brønstedových kyselých center se nachází v postranní kapse FER zeolitů, kde je stísněný prostor a vstup do této kapsy je přes deformovaný 8 členný kruh. Může tedy být obtížné pro objemnější molekuly difundovat do této kapsy. U každého zeolitu může být různá distribuce mezi Brønstedovými kyselými centry nacházejícími se v hlavním kanálu a ve vedlejším, tato distribuce je ovlivněna způsobem přípravy zeolitu. Kromě těchto skutečností jsou při těchto charakterizacích použity jiné testovací molekuly lišící se kinetickým průměrem a i geometrií molekuly. Pyridin má kinetický poloměr 5,7 Å a je planární, kdežto amoniak má kinetický poloměr 3,0 Å a má tvar trigonální pyramidy. Ethanol používaný v katalytických testech má kinetický poloměr 4,5 Å. Pyridin obtížněji vstupuje do 8 členných pórů a každý ze zeolitů i v rámci topologie má různou distribuci kyselých center uvnitř svých pórů. Problémy s difúzí pyridinu do některých z pórů jsou popsány u zeolitů typu *BEA, CHA, FER a MOR^{42, 97}.

Každá z těchto molekul může tedy mít uvnitř pórů zeolitů odlišné prostorové restrikyce a tím se mohou lišit v charakterizaci těchto pórů.

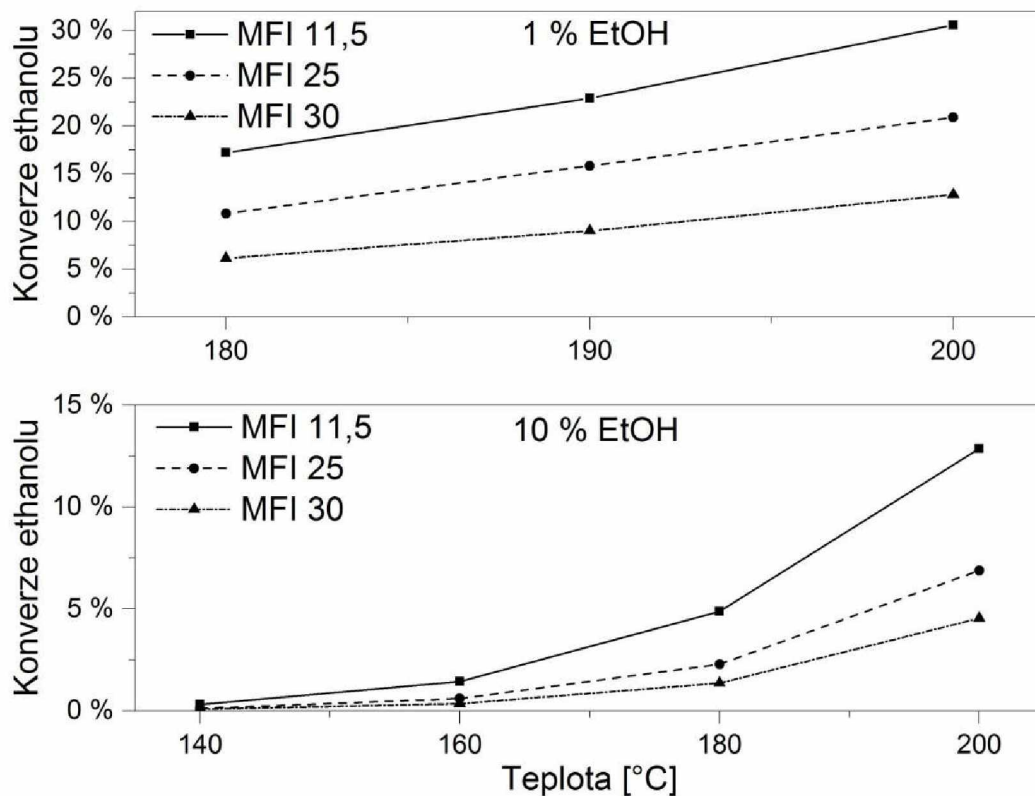


Obrázek 29: Závislost množství Brønstedových center stanovené pyridinem na teplotně programované desorpci amoniaku

Na obrázku 29 je zobrazeno množství Brønstedových center stanovených semi-kvantitativně pomocí pyridinu v infračervené spektrometrii v závislosti na množství kyselých center stanovených pomocí teplotně programované desorpce amoniaku.

6.3 Katalytické testy

Za použitých experimentálních podmínek nebyly detekovány jiné produkty reakce než diethylether a ethylen. Typické závislosti konverze ethanolu na teplotě při dehydrataci ethanolu jsou zobrazeny na obrázku 30.



Obrázek 30: Závislost konverze ethanolu na teplotě při různých vstupních koncentracích ethanolu zeolitů typu MFI

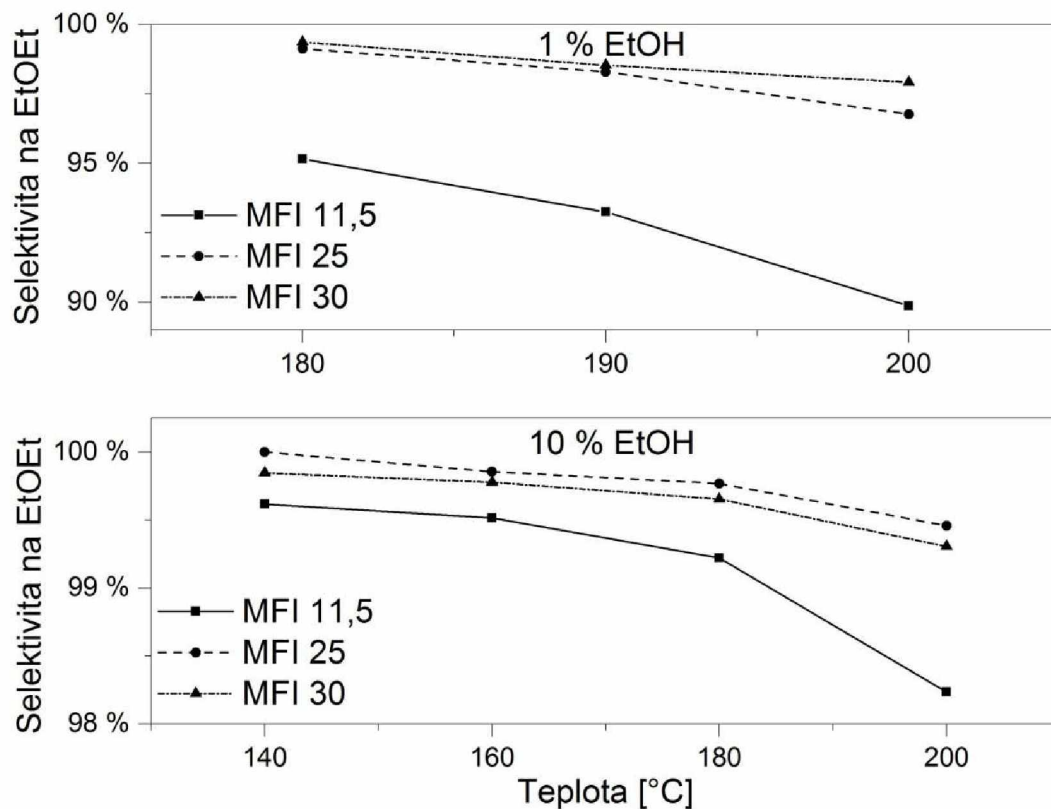
Obrázek 30 ilustruje typické závislosti konverze ethanolu na teplotě na zeolitech typu **MFI** při navážce 10 mg. Vrchní část grafu představuje závislosti při použití 1 mol. % ethanolu pro reakci a spodní ukazuje závislost při 10 mol. % ethanolu. Závislosti se shodují v tom, že při narůstající reakční teplotě roste konverze ethanolu. Nejvyšší konverze v této topologii byla dosažena za katalýzy zeolitem **MFI 11,5**, který měl i nejvíce Brønstedových kyselých center podle charakterizací.

Tabulka 7: Konverze ethanolu při různých podmínkách (10 mg)

Konverze ethanolu	1% EtOH			10% EtOH			
	180 °C [%]	190 °C [%]	200 °C [%]	200 °C [%]	180 °C [%]	160 °C [%]	140 °C [%]
*BEA 11,8	5,5	9,3	13,7	3,2	1,0	0,3	0,1
*BEA 12,5	12,1	19,4	27,1	6,6	1,9	0,5	0,1
*BEA 250	0,7	0,9	1,3	0,3	0,1	0,0	0,0
CHA 15	33,8	44,4	53,0	22,0	9,0	2,9	1,0
CHA 22	28,9	39,4	50,7	19,1	6,9	2,1	0,6
CHA 28	13,1	19,7	28,8	7,5	2,7	1,0	0,3
FER 8,6	2,1	3,0	4,2	0,5	0,2	0,0	0,0
FER 10	3,1	5,2	8,8	0,7	0,2	0,1	0,0
FER 27,5	2,0	2,7	3,9	0,9	0,4	0,2	0,1
MFI 11,5	17,2	22,9	30,6	12,9	4,9	1,4	0,3
MFI 25	8,7	12,3	17,5	5,7	2,0	0,5	0,1
MFI 30	6,1	9,0	12,8	4,8	1,4	0,4	0,1
MOR 6,5	36,4	53,4	65,8	20,4	8,3	2,4	0,7
MOR 8,5	24,7	34,3	45,9	13,8	4,8	1,5	0,4
MOR 120	1,2	2,3	3,7	1,0	0,3	0,1	0,0

V tabulce 7 jsou zobrazeny konverze ethanolu za katalýzy zeolitů různých zeotypů při dvou vstupních koncentracích ethanolu a při různých reakčních teplotách. Konverze ethanolu u katalytické dehydratace klesala u topologie *BEA zeolitů v pořadí *BEA 12,5 > *BEA 11,8 > *BEA 250. Konverze ethanolu u zeolitů typu CHA klesala v pořadí CHA 15 > CHA 22 > CHA 28, pořadí odpovídá množství kyselých center vznikajících podle Si / Al poměru. Konverze ethanolu u vzorků MFI klesala v pořadí MFI 11,5 > MFI 25 > MFI 30, u katalyzátorů typu MOR klesala v pořadí MOR 6,5 > MOR 8,5 > MOR 120, pořadí u obou topologií odpovídá Si / Al poměru. U topologií *BEA, CHA, MFI a MOR tato výše zmíněná pořadí byla konstantní za různých podmínek (reakčních teplot i koncentrací ethanolu). Konverze u FER zeolitů klesala v pořadí FER 10 > FER 8,6 > FER 27,5 při 1 mol. % ethanolu a při 10 mol. % klesala v pořadí FER 27,5 > FER 10 > FER 8,6. Konverze při navážce 5 mg a 20 mg je zobrazena v tabulkách 10 a 11 v příloze.

Typické závislosti selektivity na diethylether na teplotě při dehydrataci ethanolu jsou zobrazeny na obrázku 31.



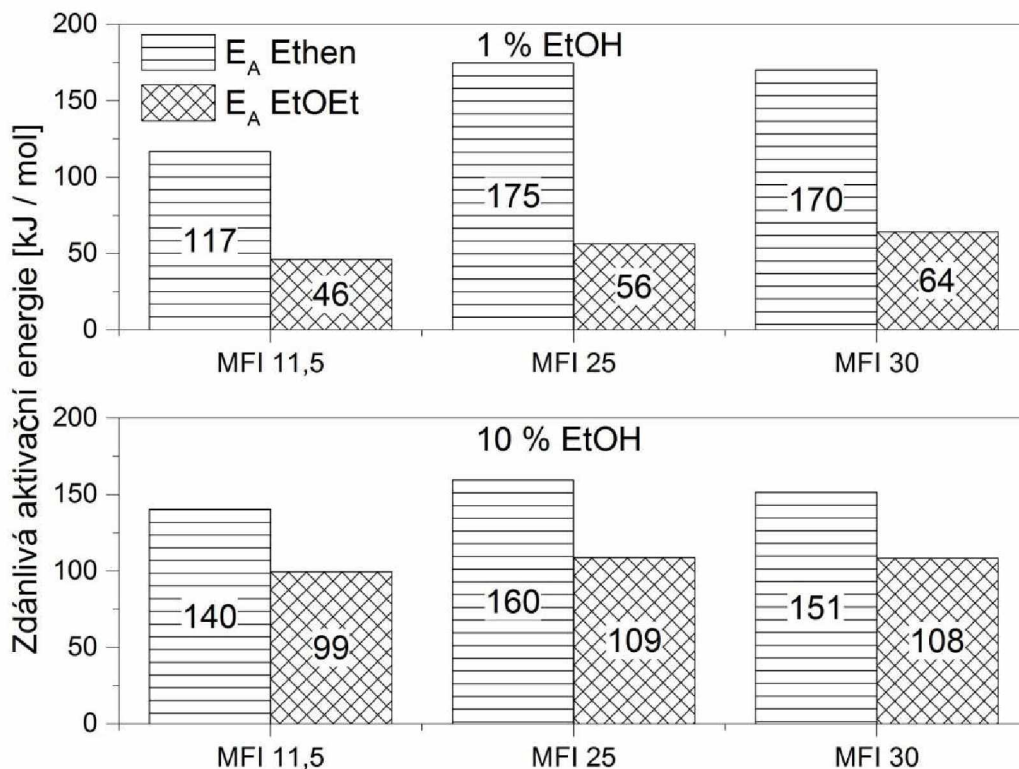
Obrázek 31: Závislost selektivity na diethylether na teplotě při různých vstupních koncentracích ethanolu zeolitů typu MFI

Obrázek 31 ilustruje typické závislosti selektivity na diethylether na teplotě na zeolitech typu MFI při navážce 10 mg. Vrejší část grafu představuje závislosti při použití vstupní koncentrace 1 mol. % ethanolu v reakci a spodní ukazuje závislost při vstupní koncentraci 10 mol. % ethanolu. Při narůstající teplotě klesala selektivita na diethylether a rostla na ethylen. U 10 mol. % měl vzorek MFI 25 mírně vyšší selektivitu na diethylether při vyšší konverzi ve srovnání se zeolitem MFI 30. Obecně ale s narůstající konverzí a teplotou klesala selektivita na diethylether. Vzhledem ke skutečnosti, že ethylen a diethylether jsou s vysokou pravděpodobností produkty bočných reakcí, je vliv stupně konverze a selektivity na obě látky dokladem odlišného řádu u obou bočných reakcí.

Tabulka 8: Selektivita na diethylether za různých podmínek (10 mg)

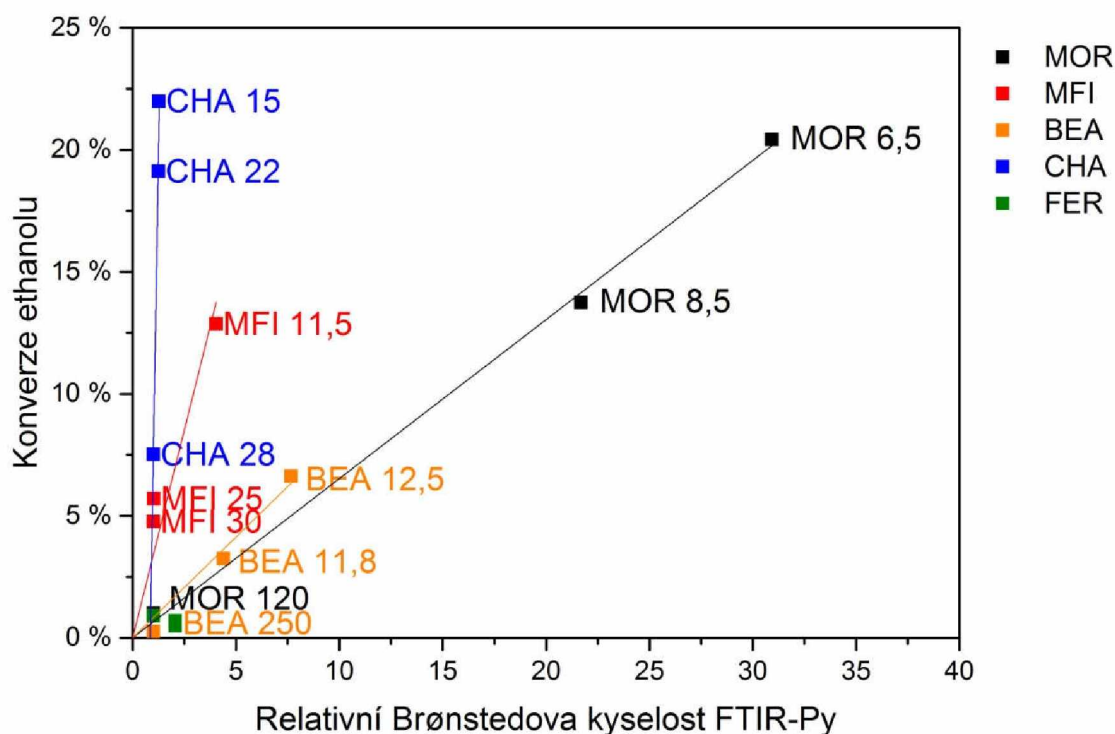
Selektivita na diethylether	1% EtOH			10% EtOH			
	180 °C [%]	190 °C [%]	200 °C [%]	200 °C [%]	180 °C [%]	160 °C [%]	140 °C [%]
*BEA 11,8	99,1	98,6	98,0	99,2	99,5	99,7	99,8
*BEA 12,5	99,1	98,3	96,7	99,2	99,5	99,7	99,7
*BEA 250	97,5	96,6	95,2	98,0	98,8	99,5	100,0
CHA 15	83,4	73,1	61,1	86,1	89,1	92,2	97,9
CHA 22	86,3	78,6	63,7	87,4	92,7	96,2	98,5
CHA 28	95,4	92,1	85,5	96,5	98,5	99,4	99,7
FER 8,6	81,8	78,4	75,2	89,9	93,9	96,3	97,5
FER 10	74,0	66,3	57,9	80,4	89,1	95,3	98,3
FER 27,5	90,7	82,2	70,9	91,1	96,7	98,7	99,5
MFI 11,5	95,2	93,2	89,9	98,2	99,2	99,5	99,6
MFI 25	99,2	97,8	97,6	99,5	99,7	99,9	99,9
MFI 30	99,4	98,5	97,9	99,3	99,7	99,8	99,8
MOR 6,5	49,8	36,0	25,2	64,7	74,0	81,4	87,8
MOR 8,5	61,4	49,7	35,9	72,4	82,0	88,2	93,1
MOR 120	83,9	78,6	73,2	91,1	94,6	97,0	98,2

V tabulce 8 jsou zobrazeny selektivita na diethylether při katalytické dehydrataci ethanolu pomocí zeolitů různých typů a odlišných Si / Al poměrů při dvou koncentracích ethanolu a při různých reakčních teplotách. Selektivita klesala u katalytické dehydratace ethanolu u topologie *BEA zeolitů v pořadí *BEA 11,8 > *BEA 12,5 > *BEA 250. Selektivita na diethylether CHA zeolitů klesala v pořadí CHA 28 > CHA 22 > CHA 15. Selektivita diethyletheru zeolitů typu MFI klesala v pořadí MFI 30 > MFI 25 > MFI 11,5 u 1 mol. % ethanolu, u 10 mol. % ethanolu klesala selektivita v pořadí MFI 25 > MFI 30 > MFI 11,5. U zeolitů MOR klesala v pořadí MOR 120 > MOR 8,5 > MOR 6,5. Selektivita na diethylether u FER zeolitů klesala v pořadí FER 27,5 > FER 8,6 > FER 10 vyjma reakčních podmínek při 200 °C a 1 mol. % ethanolu. U zeolitů typů CHA a MOR měly v rámci dané topologie zeolity s nejvyšší konverzí ethanolu nejnižší selektivitu na diethylether, toto platí i pro topologii MFI, ale pouze pro vstupní koncentraci 1 mol. % ethanolu. Poměr selektivit na oba produkty není tedy jednoduchou funkcí struktury a acidobazických vlastností testovaného zeolitu, nicméně odlišná kinetika tvorby obou produktů představuje prostor pro další studium této reakce s možností získání nových informací o acidobazických vlastnostech studovaných materiálů, pro který nebyl v rámci této práce z časových důvodů dostatečný prostor.



Obrázek 32: Zdánlivá aktivační energie zeolitů typu MFI u dvou koncentrací ethanolu

Jedním z dalších důležitých sledovaných parametrů kinetiky reakce byla zdánlivá aktivační energie. Na obrázku 32 je znázorněna zdánlivá aktivační energie rychlosti tvorby obou hlavních reakčních produktů při vstupní koncentraci 1 mol. % a 10 mol. % ethanolu při katalytické dehydrataci ethanolu za katalýzy topologií **MFI**. Aktivační energie na diethylether je u vstupní koncentrace 1 mol. % ethanolu přibližně poloviční než je tomu u 10 mol. % ethanolu, což naznačuje vedení reakce v oblasti vnitřní difúze. Jak již bylo zmíněno, vedení reakce v jiné oblasti než je kinetická, nereflektuje samotnou chemickou reakci a získané výsledky jsou pak ovlivněné transportem hmoty. Zdánlivé aktivační energie zeolitů ostatních topologií jsou uvedeny v příloze v tabulce č. 9.



Obrázek 33: Závislost konverze ethanolu na relativním množství Brønstedových kyselých center jednotlivých topologií zeolitů stanovených pomocí adsorpce pyridinu v infračervené spektrometrii

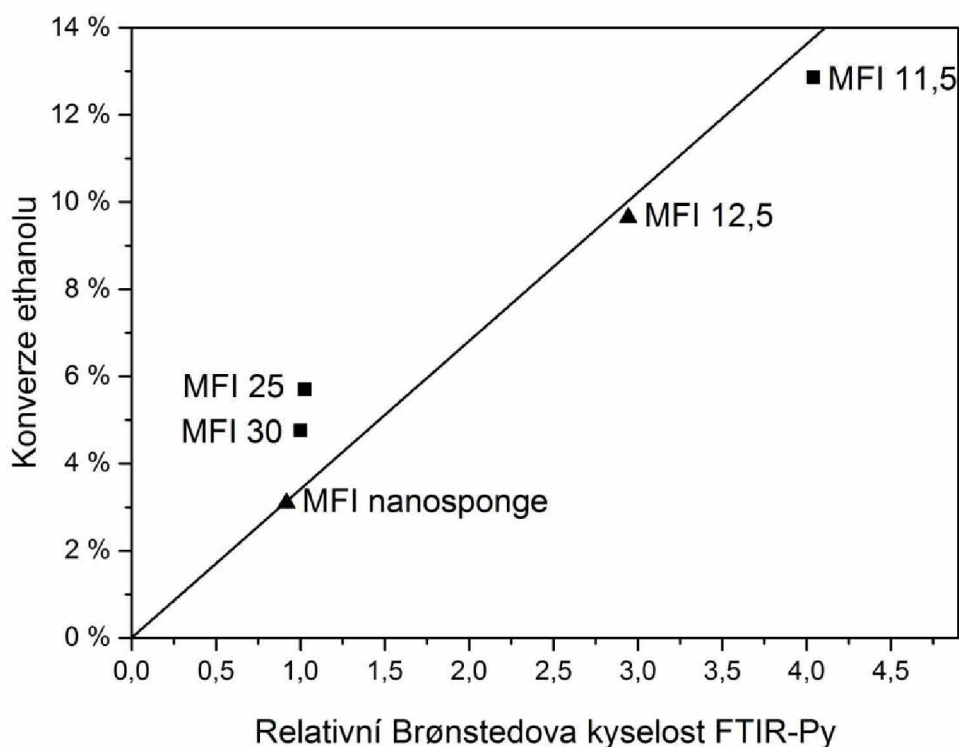
Na obrázku 33 je zobrazena závislost konverze ethanolu (při 200 °C, 10 mol. % EtOH a navážce 10 mg zeolitu) na relativním množství Brønstedových kyselých center stanovených adsorpcí pyridinu v infračervené spektrometrii. U zeotypů ***BEA, CHA, MFI, MOR** odpovídá konverze ethanolu při katalytické dehydrataci ethanolu relativnímu množství Brønstedových center v rámci jednotlivých topologií zeolitů stanovené adsorpcí pyridinu. U lineární regrese nevzniká úsek u ***BEA, MFI a MOR** zeolitů, a tedy i při teoretickém nulovém množství těchto center by bylo dosaženo nulové konverze. Lineární závislost u **CHA** zeolitů poskytuje záporný úsek, což by znamenalo, že nulové konverze by bylo dosaženo při koncentraci větší než je nulová koncentrace Brønstedových kyselých center. Tato skutečnost naznačuje, že nejenom pyridin (podle literatury⁹²), ale i ethanol má problémy s difúzí do pórů zeolitů typu **CHA**.

V rámci zeotypu ***BEA** byl v katalytických testech neaktivnější zeolit ***BEA 12,5**, který měl i podle charakterizací pyridinem a amoniakem největší počet kyselých Brønstedových center. U topologií zeolitů **CHA, MFI, MOR** jsou v katalýze nejvíce aktivní zeolity s nejnižším Si / Al poměrem, tyto zeolity měly podle charakterizací největší počet Brønstedových

kyselých center. Konverze ethanolu klesala při katalytické dehydrataci s narůstajícím Si / Al poměrem.

Zeolity typu **FER** neposkytují obdobnou závislost a s narůstajícím množstvím kyselých Brønstedových center stanovených pomocí adsorpce pyridinu dochází k poklesu konverze.

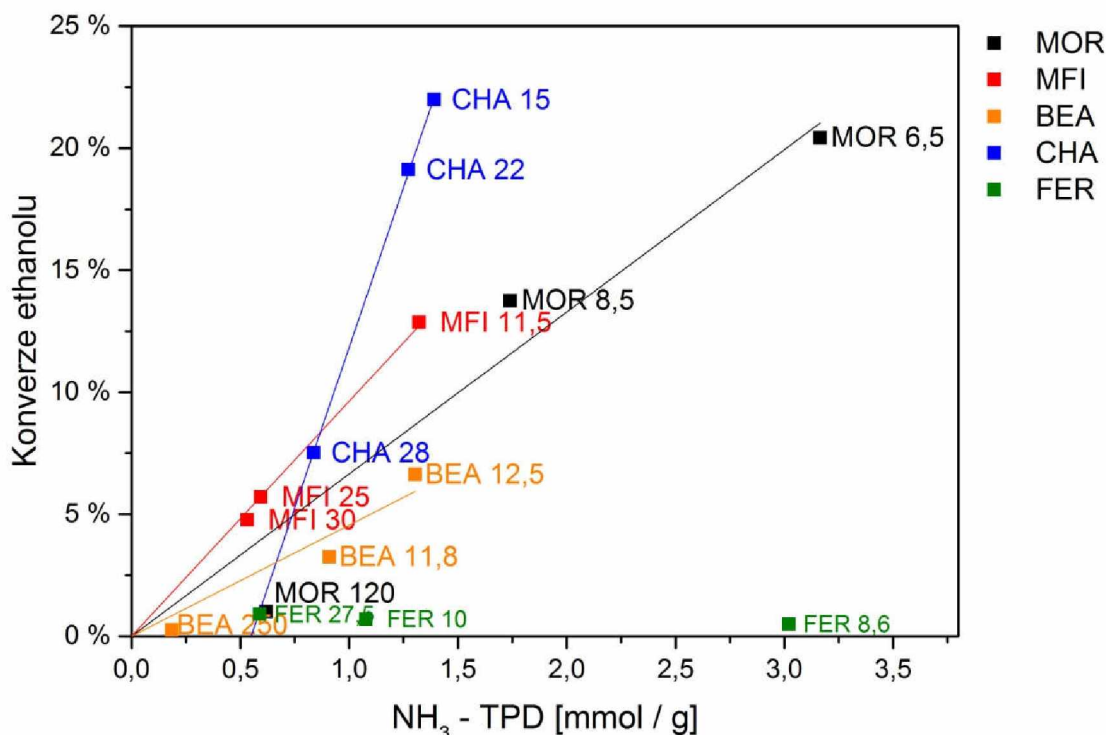
Kromě těchto zeolitů byly katalytickým testům a charakterizaci pyridinem v infračervené spektrometrii podrobeny další dva zeolity. Jednalo se o **MFI 12,5** a hierarchický zeolit **MFI nanosponge**. Tyto zeolity byly přidány do grafu **MFI** zeolitů závislosti konverze ethanolu na množství Brønstedových kyselých center stanovených adsorpcí pyridinu v infračervené spektrometrii. U těchto zeolitů taktéž množství kyselých center odpovídá konverzi ethanolu. Původní proložení závislosti odpovídá i zeolitům **MFI 12,5** a **MFI nanosponge**. Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 34.



Obrázek 34: Závislost konverze ethanolu na relativním množství Brønstedových kyselých center zeolitů typu MFI stanovené pomocí adsorpce pyridinu v infračervené spektrometrii

Obrázek 34 ukazuje možnost využití reakce dehydratace ethanolu jako modelové reakce pro relativní určení množství kyselých Brønstedových center. Podle výsledků na obrázku 34 se

tato modelová reakce zdá být vhodná i pro stanovení množství kyselých center u hierarchických zeolitů.



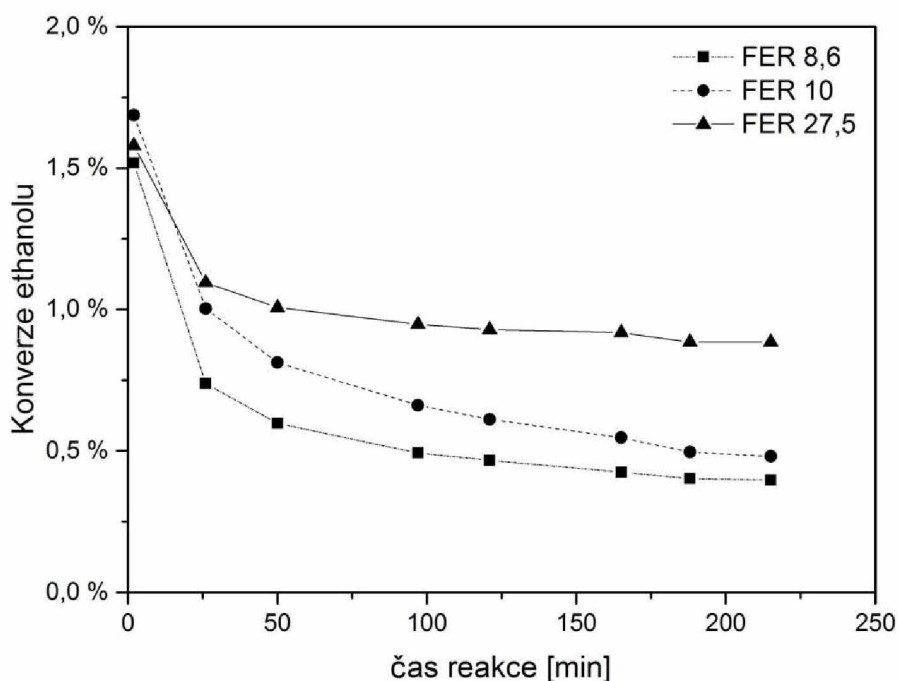
Obrázek 35: Závislost konverze ethanolu na kyselosti zeolitů jednotlivých topologií stanovené pomocí teplotně programované desorpce amoniaku

Obrázek 35 zobrazuje závislost konverze ethanolu (při 200 °C, 10 mol. % EtOH a navážce 10 mg zeolitu) v katalytické dehydrataci na množství kyselých center stanovených pomocí teplotně programované desorpce amoniaku. Zeolity typu **MFI**, ***BEA** a **MOR** poskytují lineární závislosti bez vzniku velkého úseku. **MFI** zeolity jsou nejlépe proloženy a nevzniká úsek. Zeolity typu **CHA** poskytují lineární závislost, ale již se značným úsekem, podobně jako při korelaci konverze ethanolu s množstvím Brønstedových kyselých center stanovených pomocí pyridinu. Pro zeolity typu **CHA** jsou typické a často uváděné problémy s obtížnou difúzí látek s větším průměrem uvnitř jejich pórů⁹⁸. Vznik úseku by mohl způsobovat pomalý transport hmoty, což by způsobilo, že na katalytické reakci s ethanolem se podílí pouze část přítomných katalytických center. Zeolity typu **MOR** a ***BEA** se mírně odchyľují od závislosti, lepší proložení závislosti konverze ethanolu poskytuje adsorpce pyridinu v infračervené spektrometrii.

Topologie **FER** neposkytuje obdobnou závislost a s narůstajícím množstvím kyselých Brønstedových center dochází k poklesu konverze. Podle výsledků charakterizace teplotně programované desorpce amoniaku, která detekuje veškerá kyselá centra, množství kyselých Brønstedových center narůstá s klesajícím poměrem Si / Al. Množství kyselých center stanovených pomocí pyridinu v infračervené spektrometrii také narůstá s klesajícím Si / Al poměrem. Skutečnost, že nedochází ke korelaci mezi výsledky charakterizací a konverzí ethanolu může být způsobena koksováním uvnitř pórů topologie **FER** a následným zablokováním části kyselých center, které pak nemohou být k dispozici pro katalytickou reakci. Při použití charakterizačních technik k tomuto blokování pórů nedochází, přesto ale nemusí být vždy všechna katalytická centra přístupná. Při charakterizacích je určujícím faktorem velikost kanálů a pórů a velikost samotné testovací molekuly.

Obecně lze konstatovat, že navržená reakce do značné míry poskytuje výsledky měření koncentrace acidobazických center obdobné výsledkům získaných pomocí spektrometrického měření pyridinu adsorbovaného na Brønstedových centrech v infračervené spektrometrii.

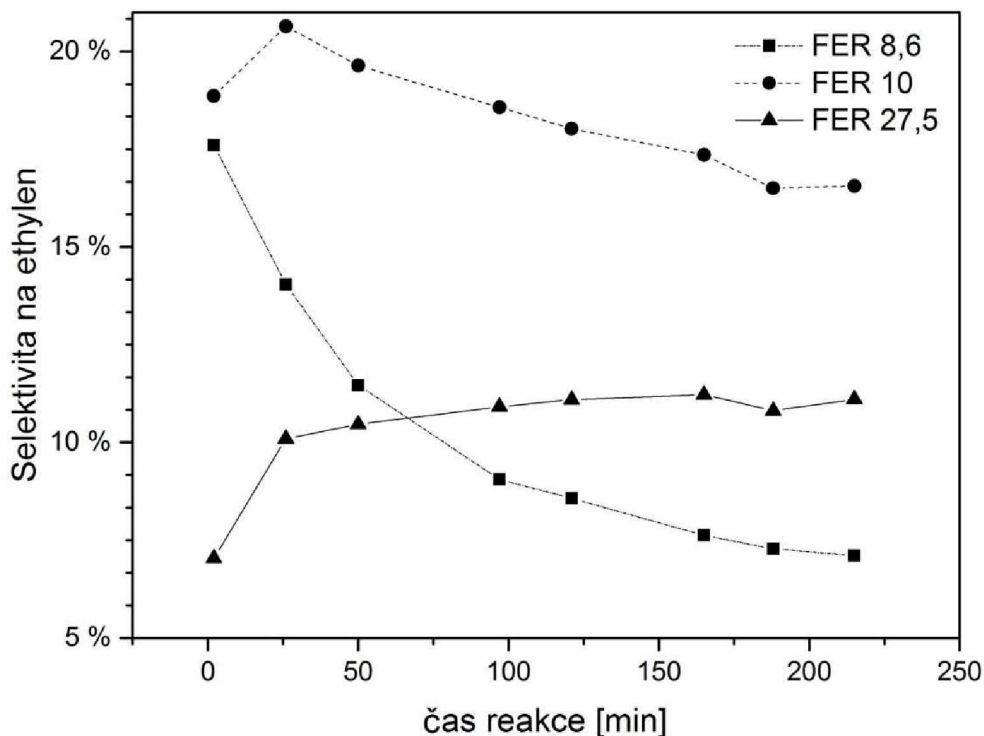
Vzhledem k „selhání“ navržené metody při popisu acidobazických vlastností **FER** zeolitů, byly provedeny dodatečné experimenty s tímto typem zeolitů, které měly přinést dodatečné informace o kinetice dehydratace ethanolu na tomto materiálu. Zeolity typu **FER** se na rozdíl od ostatních matric (stabilní po dobu 8h) značně deaktivovaly po zahájení katalytické dehydratace ethanolu, s největší pravděpodobností dochází ke vzniku uhlíkových úsad, které ireverzibilně blokují póry a tím i znemožňují přístup k aktivním katalytickým centřům. Tento efekt je zobrazen na obrázku 36, kde jsou zobrazeny výsledky nezávislého testu časové závislosti deaktivace **FER** katalyzátorů.



Obrázek 36: Deaktivace zeolitů typu FER v čase (10 mg, 200 °C, 10 mol. % EtOH)

Zeolit s největším množstvím kyselých Brønstedových center **FER 8,6** se nejrychleji deaktivoval (viz obrázek 36), pomaleji se deaktivoval katalyzátor **FER 10**, nejméně a nejpomaleji se deaktivoval zeolit **FER 27,5**, který měl nejmenší koncentraci kyselých center. První měření reakce bylo po 2 minutách od počátku reakce a pravděpodobně již za tuto dobu došlo k výrazné deaktivaci obzvláště u zeolitů **FER** s vyšší koncentrací kyselých center. Ke konci měření už docházelo pouze k mírné deaktivaci katalyzátorů a zeolit **FER 27,5** s nejmenší koncentrací kyselých center dosahoval nejvyšší konverze ethanolu. Následoval zeolit **FER 10** a nejnižší konverzi ethanolu vykazoval zeolit **FER 8,6**.

Během těchto katalytických testů se rovněž měnila i selektivita na oba hlavní produkty (viz obrázek 37).



Obrázek 37: Změna selektivity na ethylen při deaktivaci zeolitů typu FER v čase (10 mg, 200 °C, 10 mol. % EtOH)

Zeolit **FER 8,6** zaznamenal nejvyšší pokles selektivity na ethylen při katalytické reakci. Předpokládáme, že podle zmíněného mechanismu v teoretické části kyselá Brønstedova centra, která se nacházejí uvnitř 8 členných pórů, upřednostňují intramolekulární dehydrataci ethanolu na ethylen. Póry 8 členného póru jsou příliš úzké pro vznik diethyletheru intermolekulární dehydratací dvou molekul ethanolu. Dá se tedy předpokládat, že u **FER 8,6** dochází především ke vzniku uhlíkových úsad uvnitř těchto 8 členných pórů. Nejvýznamnější snížení konverze nastalo u prvních dvou bodů, tedy přibližně 30 minut od počátku reakce. Obdobná situace je i u **FER 10**, kde dochází ke snížení selektivity na ethylen, ale ve srovnání se zeolitem **FER 8,6** je pokles selektivity na ethylen výrazně pomalejší. Dochází k blokování kyselých center i v hlavním 10 členném kanálu. **FER 27,5** vykazuje mírný nárůst selektivity na ethylen v čase. Rozdílná deaktivace je pravděpodobně způsobena různou distribucí kyselých center uvnitř hlavního kanálu a vedlejšího 8 členného póru, dále rozdílná deaktivace může být způsobena rozdílnou silou kyselých center, kde silnější kyselá centra jsou schopna snáze katalyzovat vznik uhlovodíků, které již nejsou schopny difundovat z těchto pórů a následně zkrakují.

7 ZÁVĚR

Zkoumáním fyzikálně-chemických vlastností zeolitů topologií ***BEA**, **CHA**, **FER**, **MFI** a **MOR** a jejich katalytických vlastností v reakci katalytické dehydratace ethanolu na ethylen a diethylether se dospělo k těmto závěrům.

Katalytická aktivita zeolitů při dehydrataci ethanolu odpovídá množství kyselých Brønstedových center a jejich přístupnosti spíše než síle kyselých center. Nebyl nalezen výrazný rozdíl v katalytické aktivitě u různě silných Brønstedových center.

Byla nalezena korelace mezi konverzí ethanolu při katalytické dehydrataci a množstvím kyselých Brønstedových center stanovených adsorpcí pyridinu na tato centra v infračervené spektrometrii. Tato korelace byla nalezena u topologií ***BEA**, **MFI** a **MOR**, kde korelace byla bez úseku. Korelace s úsekem byla nalezena u zeolitů typu **CHA**, úsek byl pravděpodobně způsoben obtížným transportem hmoty uvnitř pórů tohoto zeolitu. Dále byla nalezena lineární závislost mezi konverzí ethanolu při katalytické dehydrataci a množstvím kyselých Brønstedových center stanovených pomocí teplotně programované desorpce amoniaku z amonných forem zeolitů typu **MFI**, kde byla nalezena korelace bez vznikajícího úseku.

Z výsledků plyne, že katalytická aktivita při dehydrataci ethanolu poskytuje výsledky konzistentní s výsledky stanovení kyselosti pomocí adsorbovaného pyridinu v infračervené spektrometrii.

Korelace katalytických vlastností na množství Brønstedových center nebyla ani v jednom z případů nalezena u topologie **FER** kvůli rychlé deaktivaci katalyzátoru během katalytické reakce, tato skutečnost byla ověřena v rámci testu časové závislosti aktivity na tomto vzorku. U ostatních typů zeolitů takto zásadní změna aktivity v čase nebyla pozorována.

Jak ilustrují zeolity typu **FER**, modelové reakce je důležité využívat obezřetně, obzvláště u případů, kde dochází ke značné deaktivaci katalyzátoru. Přesto se jedná o velmi efektivní nástroj pro charakterizaci kyselých zeolitů. Vhodnost použití této modelové reakce ilustrují zeolity typu ***BEA**, **CHA**, **MFI** a **MOR**, které poskytovaly korelace konverze ethanolu s charakterizacemi získanými pomocí adsorpce pyridinu v infračervené spektrometrii a pomocí teplotně programované desorpce amoniaku. Vhodnost použití této modelové reakce naznačuje i hierarchický katalyzátor **MFI** nanosponge.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] LI Yi, LI Lin a YU Jihong. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem.* 2017, **3**(6), 928–949. ISSN 24519294. doi: 10.1016/j.chempr.2017.10.009
- [2] IHS-MARKIT. Zeolites. *Chemical Economics Handbook*. 2016. Dostupné z: <https://ihsmarkit.com/products/zeolites-chemical-economics-handbook.html>
- [3] DAVIS S. a INOBUCHI Y. Report Zeolites. *Chemical Economics Handbook*. 2009, 6.
- [4] CEJKA Jirí, BEKKUM Herman Van, CORMA Avelino a SCHÜTH Ferdi. *Studies in Surface Science and Catalysis 168: Introduction to Zeolite science and practice*. 2007. ISBN 978-0-444-53063-9. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80803-2
- [5] ČEJKA Jiří, MORRIS E. Russell a NACHTIGALL Petr. *Zeolites in Catalysis Properties and Applications*. B.m.: The Royal Society of Chemistry, 2017. ISBN 978-1-78262-784-5. doi: 10.88888/stinkbugs1.1
- [6] HARTMANN Martin, MACHOKE Albert Gonche a SCHWIEGER Wilhelm. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*. 2016, **45**(12), 3313–3330. ISSN 14604744. doi: 10.1039/c5cs00935a
- [7] KOOHSARYAN Esmat a ANBIA Mansoor. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. 2016, **37**(4), 447–467. ISSN 02539837. doi: 10.1016/S1872-2067(15)61038-5
- [8] KOUDELKOVÁ Eva. *Carbonylic species in alkali-metal exchanged zeolites*. B.m., 2017. b.n.
- [9] ČAPEK Libor. *Heterogenní katalýza*. první. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015.
- [10] CRONSTEDT A. F. Natural zeolite and minerals. *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm*. 1756, **17**, 120.
- [11] MCBAIN J. W. The Sorption of Gases and Vapours by Solids. *G. Routledge & Sons*. 1932, 167.
- [12] ČEJKA Jiří a ŽILKOVÁ Naděžda. Syntéza a struktura zeolitů. *Chemicke Listy*. 2000, **94**(5), 278–287. ISSN 00092770.
- [13] THOMPSON H. S. J. R. *Agric. Soc. Engl.* 1850, (11), 68.
- [14] TAYLOR W. H. Z. *Kristallogr.* 1930, (74), 1.
- [15] XU Ruren, PANG Wenqin, YU Jihong, HUO Qisheng a CHEN Jiesheng. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. ISBN 9780470822371. doi: 10.1002/9780470822371

- [16] BAERLOCHER Ch., LYNNE B. a OLSON D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*. 2007. ISBN 9780444530646.
- [17] *Database of Zeolite Structures - International Zeolite Association*. Dostupné z: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [18] LIU Chong. *Theory of acidity and reactivity in zeolite catalysis*. 2017. ISBN 9789038643977.
- [19] BYRAPPA K. a YOSHIMURA Masahiro. *Handbook of Hydrothermal Technology*. B.m.: Elsevier, 2013. ISBN 9780123750907. doi: 10.1016/C2009-0-20354-0
- [20] ČEJKA Jiří, CORMA Avelino a ZONES Stacey. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. 2010. ISBN 9783527325146. doi: 10.1002/9783527630295
- [21] SZOSTAK R. *Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification*. London: Blackie Acad.& Prof., 1989.
- [22] GUO Xin, WU Lili a NAVROTSKY Alexandra. Thermodynamic evidence of flexibility in H₂O and CO₂ absorption of transition metal ion exchanged zeolite LTA. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018, **20**(6), 3970–3978. ISSN 14639076. doi: 10.1039/c7cp08188j
- [23] KLIKORKA Jiří, HÁJEK Bohumil a VOTINSKÝ Jiří. *Obecná a anorganická chemie*. 2. B.m.: SNTL, 1989.
- [24] HOUSECROFT Catherine E. a SHARPE Alan G. *Inorganic Chemistry*. 4. vyd. 2012. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [25] BORONAT Mercedes a CORMA Avelino. Factors Controlling the Acidity of Zeolites. *Catalysis Letters*. 2015, **145**(1), 162–172. ISSN 1011-372X. doi: 10.1007/s10562-014-1438-7
- [26] DEROUANE E. G., VÉDRINE J. C., RAMOS PINTO R., BORGES P. M., COSTA L., LEMOS M. A.N.D.A., LEMOS F. a RAMÔA RIBEIRO F. The acidity of zeolites: Concepts, measurements and relation to catalysis: A review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. 2013, **55**(4), 454–515. ISSN 01614940. doi: 10.1080/01614940.2013.822266
- [27] HUMPHRIES Adrian, HARRIS David H. a O'CONNOR Paul. Chapter 2 The Nature of Active Sites in Zeolites: Influence on Catalyst Performance. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1993, s. 41–82. ISSN 01672991. doi: 10.1016/S0167-

2991(08)63825-2

- [28] MAROSI Laszlo. Dehydroxylation of Hydrogen Zeolites: Conditions for the Preparation of Thermally Stable Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1980, **19**(9), 743–745. ISSN 15213773. doi: 10.1002/anie.198007431
- [29] AL-ZAIDI Bashir Yousif Sherhan. *the Effect of Modification Techniques on the Performance of Zeolite-Y Catalysts in Hydrocarbon Cracking Reactions*. B.m., 2011. b.n.
- [30] DELGADO Montserrat R., BULÁNEK Roman, CHLUBNÁ Pavla a AREAN Carlos O. *Brønsted acidity of H-MCM-22 as probed by variable-temperature infrared spectroscopy of adsorbed CO and N₂*. 2014. ISSN 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2013.09.013
- [31] DEKA Ramesh Ch. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods. *Indian Journal of Chemical Technology*. 1998, **5**(3), 109–123. ISSN 0971457X.
- [32] CHESTER Arthur W. *Zeolite Characterization and Catalysis: a tutorial*. 2010. ISBN 9781402096778. doi: 10.1016/s1351-4180(10)70329-9
- [33] VACULÍK Jan, SETNIČKA Michal a BULÁNEK Roman. Study of Brønsted acid site in H-MCM-22 zeolite by temperature-programmed desorption of ammonia. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, **125**(3), 1217–1224. ISSN 1388-6150. doi: 10.1007/s10973-016-5349-2
- [34] CHESTER Arthur W a DEROUANE Eric G. *Zeolite Chemistry and Catalysis*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. ISBN 978-1-4020-9677-8. doi: 10.1007/978-1-4020-9678-5
- [35] GORTE R. J. What do we know about the acidity of solid acids? *Catalysis Letters*. 1999, **62**(1), 1–13. ISSN 1011372X. doi: 10.1023/A:1019010013989
- [36] FARNETH W. E. a GORTE R. J. Methods for Characterizing Zeolite Acidity. *Chemical Reviews*. 1995, **95**(3), 615–635. ISSN 15206890. doi: 10.1021/cr00035a007
- [37] CHESTER Arthur W. a DEROUANE Eric G. *Zeolite characterization and catalysis: A tutorial*. 2010. ISBN 9781402096778. doi: 10.1007/978-1-4020-9678-5
- [38] VAN HOOFF J.H.C. a ROELOFSEN J.W. Chapter 7 Techniques of Zeolite Characterization. In: *Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology*. 1991, s. 241–283. ISSN 01672991. doi: 10.1016/S0167-2991(08)63605-8
- [39] RYCZKOWSKI Janusz. IR spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today*. 2001, **68**(4),

- 263–381. ISSN 09205861. doi: 10.1016/S0920-5861(01)00334-0
- [40] EMEIS C.A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*. 1993, **141**(2), 347–354. ISSN 00219517. doi: 10.1006/jcat.1993.1145
- [41] GÓRA-MAREK Kinga, TARACH Karolina a CHOI Minkee. 2,6-Di-tert-butylpyridine sorption approach to quantify the external acidity in hierarchical zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014, **118**(23), 12266–12274. ISSN 19327455. doi: 10.1021/jp501928k
- [42] KULPRATHIPANJA Santi. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. 2010. ISBN 9783527325054. doi: 10.1002/9783527629565
- [43] KOTREL S., LUNSFORD J. H. a KNÖZINGER H. Characterizing zeolite acidity by spectroscopic and catalytic means: A comparison. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001, **105**(18), 3917–3921. ISSN 10895647. doi: 10.1021/jp002161v
- [44] VÉDRINE Jacques C. Acid-base characterization of heterogeneous catalysts: An up-to-date overview. *Research on Chemical Intermediates*. 2015, **41**(12), 9387–9423. ISSN 15685675. doi: 10.1007/s11164-015-1982-9
- [45] LERCHER Johannes A., JENTYS Andreas a BRAIT Axel. Catalytic test reactions for probing the acidity and basicity of zeolites. *Molecular Sieves - Science and Technology*. 2008, **6**(January), 153–212. ISSN 14368269. doi: 10.1007/3829_2007_017
- [46] MIALE J. Catalysis by crystalline aluminosilicates IV. Attainable catalytic cracking rate constants, and superactivity. *Journal of Catalysis*. 1966, **6**(2), 278–287. ISSN 00219517. doi: 10.1016/0021-9517(66)90059-5
- [47] PINES Herman a HAAG Werner. Communications - Stereoselectivity in the Carbanion-Catalyzed Isomerization of 1-Butene. *The Journal of Organic Chemistry*. 1958, **23**(2), 328–329. ISSN 0022-3263. doi: 10.1021/jo01096a627
- [48] PINES H. Use of organic probes in detecting active sites in heterogeneous catalysis*1. *Journal of Catalysis*. 1982, **78**(1), 1–16. ISSN 00219517. doi: 10.1016/0021-9517(82)90280-9
- [49] GUINET M. a GNEP N.S. Mechanism of short-chain alkane transformation over protonic zeolites. Alkylation, disproportionation and aromatization. *Applied Catalysis A: General*. 1996, **146**(1), 33–64. ISSN 0926860X. doi: 10.1016/0926-860X(96)00282-7

- [50] DUMITRIU Emil, HULEA Vasile, FECHETE Ioana, CATRINESCU Cezar, AUROUX Aline, LACAZE Jean-Francois a GUIMON Claude. Prins condensation of isobutylene and formaldehyde over Fe-silicates of MFI structure. *Applied Catalysis A: General*. 1999, **181**(1), 15–28. ISSN 0926860X. doi: 10.1016/S0926-860X(98)00366-4
- [51] DUMITRIU E, GUIMON C, HULEA V, LUTIC D a FECHETE I. Transalkylation of toluene with trimethylbenzenes catalyzed by various AFI catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2002, **237**(1–2), 211–221. ISSN 0926860X. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00329-0
- [52] GUISET M., THOMAZEAU C., LEMBERTON J.L. a MIGNARD S. Model Reaction for the in-Situ Characterization of the Hydrogenating and Acid Properties of Industrial Hydrocracking Catalysts. *Journal of Catalysis*. 1995, **151**(1), 102–110. ISSN 00219517. doi: 10.1006/jcat.1995.1013
- [53] GUISET Michel R. Model Reactions for Characterizing the Acidity of Solid Catalysts. *Accounts of Chemical Research*. 1990, **23**(11), 392–398. ISSN 15204898. doi: 10.1021/ar00179a008
- [54] MIRODATOS Claude, ABOU KAIS Antoine, VEDRINE Jacques C., PICHAT Pierre a BARTHOMEUF Denise. Correlations of cracking properties of magnesium-yttrium zeolites with their acidic and basic sites. *The Journal of Physical Chemistry*. 1976, **80**(21), 2366–2371. ISSN 0022-3654. doi: 10.1021/j100562a010
- [55] ARAMENDÍA M.A, BORÁU V, GARCÍA I.M, JIMÉNEZ C, MARINAS A, MARINAS J.M, PORRAS A a URBANO F.J. Comparison of different organic test reactions over acid–base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1999, **184**(1), 115–125. ISSN 0926860X. doi: 10.1016/S0926-860X(99)00096-4
- [56] HIGUCHI Katsumi, ONAKA Makoto a IZUMI Yusuke. Solid Acid and Base-Catalyzed Cyanosilylation of Carbonyl Compounds with Cyanotrimethylsilane. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1993, **66**(7), 2016–2032. ISSN 0009-2673. doi: 10.1246/bcsj.66.2016
- [57] ROSYNEK M. The nature of active sites on catalytic alumina: Information from site poisoning by sulfur-containing molecules. *Journal of Catalysis*. 1976, **41**(2), 312–321. ISSN 00219517. doi: 10.1016/0021-9517(76)90346-8
- [58] NOLLER H. a THOMKE K. Transition states of catalytic dehydration and dehydrogenation of alcohols. *Journal of Molecular Catalysis*. 1979, **6**(5), 375–392. ISSN 03045102. doi: 10.1016/0304-5102(79)85013-0

- [59] LAURON-PERNOT Hélène. Evaluation of surface acido-basic properties of inorganic-based solids by model catalytic alcohol reaction networks. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. 2006, **48**(3), 315–361. ISSN 01614940. doi: 10.1080/01614940600816634
- [60] GUINET Michel a PINARD Ludovic. Characterization of acid-base catalysts through model reactions. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. 2018, **60**(3), 337–436. ISSN 15205703. doi: 10.1080/01614940.2018.1446683
- [61] KOTREL S., LUNSFORD J. H. a KNÖZINGER H. *Characterizing zeolite acidity by spectroscopic and catalytic means: A comparison*. 2001. ISSN 10895647. doi: 10.1021/jp002161v
- [62] TARACH Karolina A., TEKLA Justyna, MAKOWSKI Waław, FILEK Urszula, MLEKODAJ Kinga, GIRMAN Vladimir, CHOI Minkee a GÓRA-MAREK Kinga. Catalytic dehydration of ethanol over hierarchical ZSM-5 zeolites: Studies of their acidity and porosity properties. *Catalysis Science and Technology*. 2016, **6**(10), 3568–3584. ISSN 20444761. doi: 10.1039/c5cy01866h
- [63] SPIVEY James J. Review: Dehydration catalysts for the methanol/dimethyl ether reaction. *Chemical Engineering Communications*. 1991, **110**(1), 123–142. ISSN 15635201. doi: 10.1080/00986449108939946
- [64] HASSANPOUR Samaneh, YARIPOUR Fereydoon a TAGHIZADEH Majid. Performance of modified H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether. *Fuel Processing Technology*. 2010, **91**(10), 1212–1221. ISSN 03783820. doi: 10.1016/j.fuproc.2010.03.035
- [65] TATIBOUËT J. M. *Methanol oxidation as a catalytic surface probe*. 1997. ISBN 1199712132. doi: 10.1016/S0926-860X(96)00236-0
- [66] KHANDAN Nahid, KAZEMEINI Mohammad a AGHAZIARATI Mahmoud. Synthesis of dimethyl ether over modified H-mordenite zeolites and bifunctional catalysts composed of Cu/ZnO/ZrO₂ and modified H-mordenite zeolite in slurry phase. *Catalysis Letters*. 2009, **129**(1–2), 111–118. ISSN 1572879X. doi: 10.1007/s10562-008-9779-8
- [67] CATIZZONE Enrico, ALOISE Alfredo, MIGLIORI Massimo a GIORDANO Girolamo. The effect of FER zeolite acid sites in methanol-to-dimethyl-ether catalytic dehydration. *Journal of Energy Chemistry*. 2017, **26**(3), 406–415. ISSN 20954956. doi: 10.1016/j.jechem.2016.12.005

- [68] MORADI G. R., YARIPOUR F. a VALE-SHEYDA P. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over mordenite catalysts. *Fuel Processing Technology*. 2010, **91**(5), 461–468. ISSN 03783820. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.12.005
- [69] FU Yuchuan, HONG Tao, CHEN Jieping, AUROUX Aline a SHEN Jianyi. Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochimica Acta*. 2005, **434**(1–2), 22–26. ISSN 00406031. doi: 10.1016/j.tca.2004.12.023
- [70] BLASZKOWSKI Solange R. a VAN SANTEN Rutger A. Theoretical Study of the Mechanism of Surface Methoxy and Dimethyl Ether Formation from Methanol Catalyzed by Zeolitic Protons. *J. Phys. Chem. B*. 1997, **101**(13), 2292–2305. doi: 10.1021/jp962006+
- [71] BLASZKOWSKI Solange R. a VAN SANTEN Rutger A. The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons. *Journal of the American Chemical Society*. 1996, **118**(21), 5152–5153. ISSN 00027863. doi: 10.1021/ja954323k
- [72] GOUNDER Rajamani, JONES Andrew J., CARR Robert T. a IGLESIA Enrique. Solvation and acid strength effects on catalysis by faujasite zeolites. *Journal of Catalysis*. 2012, **286**, 214–223. ISSN 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2011.11.002
- [73] HOSSEININEJAD S., AFACAN A. a HAYES R. E. Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether. *Chemical Engineering Research and Design*. 2012, **90**(6), 825–833. ISSN 02638762. doi: 10.1016/j.cherd.2011.10.007
- [74] BANDIERA Jean a NACCACHE Claude. Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres. *Applied Catalysis*. 1991, **69**(1), 139–148. ISSN 01669834. doi: 10.1016/S0166-9834(00)83297-2
- [75] PHUNG Thanh Khoa, PROIETTI HERNÁNDEZ Lorian, LAGAZZO Alberto a BUSCA Guido. Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. *Applied Catalysis A: General*. 2015, **493**, 77–89. ISSN 0926860X. doi: 10.1016/j.apcata.2014.12.047
- [76] PHUNG Thanh Khoa a BUSCA Guido. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths. *Chemical Engineering Journal*. 2015, **272**, 92–101. ISSN 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2015.03.008
- [77] B. J. MCBRIDE, M. J. ZEHE a S. GORDON. NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species: National Aeronautics and Space Administration. *John H. Glenn Research Center at Lewis Field*. 2002, (September).

- [78] ZHANG Minhua a YU Yingzhe. Dehydration of ethanol to ethylene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013, **52**(28), 9505–9514. ISSN 08885885. doi: 10.1021/ie401157c
- [79] FAN Denise, DAI Der Jong a WU Ho Shing. Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. *Materials*. 2013, **6**(1), 101–115. ISSN 19961944. doi: 10.3390/ma6010101
- [80] PHUNG Thanh Khoa, PROIETTI HERNÁNDEZ Lorian, LAGAZZO Alberto a BUSCA Guido. *Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects*. 2015. ISSN 0926860X. doi: 10.1016/j.apcata.2014.12.047
- [81] DEWILDE Joseph F., CHIANG Hsu, HICKMAN Daniel A., HO Christopher R. a BHAN Aditya. Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on γ -Al₂O₃: The Critical Role of Dimer Inhibition. *ACS Catalysis*. 2013, **3**(4), 798–807. ISSN 2155-5435. doi: 10.1021/cs400051k
- [82] ROCA F. Catalytic dehydration of ethanol over silica-alumina. *Journal of Catalysis*. 1969, **14**(2), 107–113. ISSN 00219517. doi: 10.1016/0021-9517(69)90414-X
- [83] CHIANG Hsu a BHAN Aditya. Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites. *Journal of Catalysis*. 2010, **271**(2), 251–261. ISSN 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2010.01.021
- [84] CHRISTIANSEN Matthew A., MPOURMPAKIS Giannis a VLACHOS Dionisios G. Density Functional Theory-Computed Mechanisms of Ethylene and Diethyl Ether Formation from Ethanol on γ -Al₂O₃ (100). *ACS Catalysis*. 2013, **3**(9), 1965–1975. ISSN 2155-5435. doi: 10.1021/cs4002833
- [85] BOKADE Vijay V. a YADAV Ganapati D. Heteropolyacid supported on montmorillonite catalyst for dehydration of dilute bio-ethanol. *Applied Clay Science*. 2011, **53**(2), 263–271. ISSN 01691317. doi: 10.1016/j.clay.2011.03.006
- [86] YASUNAGA K., GILLESPIE F., SIMMIE J. M., CURRAN H. J., KURAGUCHI Y., HOSHIKAWA H., YAMANE M. a HIDAKA Y. A Multiple Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of Diethyl Ether Pyrolysis and Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2010, **114**(34), 9098–9109. ISSN 1089-5639. doi: 10.1021/jp104070a
- [87] ALHARBI Walaa. *Dehydration of methanol and ethanol in the gas phase over*

- heteropoly acid catalysts*. B.m., 2017. University of Liverpool.
- [88] DE LAS POZAS C., LOPEZ-CORDERO R., GONZALEZ-MORALES J. A., TRAVIESO N. a ROQUE-MALHERBE R. Effect of pore diameter and acid strength in ethanol dehydration on molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis*. 1993, **83**(1–2), 145–156. ISSN 03045102. doi: 10.1016/0304-5102(93)87015-Z
- [89] ZHU Qingjun, KONDO Junko N., INAGAKI Satoshi a TATSUMI Takashi. Catalytic activities of alcohol transformations over 8-ring zeolites. *Topics in Catalysis*. 2009, **52**(9), 1272–1280. ISSN 10225528. doi: 10.1007/s11244-009-9272-7
- [90] ČIČMANEC Pavel, HÁJEK Martin, DROBNÁ Helena a FROLICH Karel. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. B.m.: Univerzita Pardubice, 2016. ISBN 978-80-7560-006-6.
- [91] SETNIČKA Michal. *Katalytická oxidativní dehydrogenace n-butanu na oxidových katalyzátorech na mesoporézních nosičích*. B.m., 2008. b.n.
- [92] BUSCA Guido. Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017, **254**(June 2016), 3–16. ISSN 13871811. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.04.007
- [93] ISERNIA Luis Fioravanti. FTIR study of the relation, between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water, and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite. *Materials Research*. 2013, **16**(4), 792–802. ISSN 15161439. doi: 10.1590/S1516-14392013005000044
- [94] BUZZONI R., BORDIGA S., RICCHIARDI G., LAMBERTI C., ZECCHINA A. a BELLUSSI G. Interaction of pyridine with acidic (H-ZSM5, H- β , H-MORD zeolites) and superacidic (H-nafion membrane) systems: An IR investigation. *Langmuir*. 1996, **12**(4), 930–940. ISSN 07437463. doi: 10.1021/la950571i
- [95] LOK B. M., MARCUS B. K. a ANGELL C. L. Characterization of zeolite acidity. II. Measurement of zeolite acidity by ammonia temperature programmed desorption and FTi.r. spectroscopy techniques. *Zeolites*. 1986, **6**(3), 185–194. ISSN 01442449. doi: 10.1016/0144-2449(86)90046-1
- [96] HUNGER Bernd, HEUCHEL Matthias, CLARK Louis A. a SNURR Randall Q. *Characterization of acidic OH groups in zeolites of different types: An interpretation of NH₃-TPD results in the light of confinement effects*. 2002. ISSN 10895647. doi: 10.1021/jp012688n
- [97] SANKAR GANESH R., NAVANEETHAN M., MANI Ganesh Kumar,

- PONNUSAMY S., TSUCHIYA K., MUTHAMIZHCHELVAN C., KAWASAKI S. a HAYAKAWA Y. Influence of Al doping on the structural, morphological, optical, and gas sensing properties of ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, **698**, 555–564. ISSN 09258388. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.187
- [98] KÄRGER Jörg, RUTHVEN Douglas M a THEODOROU Doros N. *Diffusion in Nanoporous Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. ISBN 9783527651276. doi: 10.1002/9783527651276

9 PŘÍLOHY

Tabulka 9: Zdánlivé aktivační energie zeolitů při různých koncentracích

Název katalyzátoru	1 % EtOH		10 % EtOH	
	Zdánlivá aktivační energie [kJ / mol]			
	Ethen	EtOEt	Ethen	EtOEt
*BEA 11,8	151	81	134	101
*BEA 12,5	185	70	138	108
*BEA 250	120	58	154	90
CHA 15	116	12	136	81
CHA 22	137	23	150	90
CHA 28	173	60	156	84
FER 8,6	90	55	138	97
FER 10	135	71	155	82
FER 27,5	164	40	152	69
MFI 11,5	117	46	140	99
MFI 25	175	56	160	109
MFI 30	170	64	151	108
MOR 6,5	88	10	123	86
MOR 8,5	101	8	131	87
MOR 120	143	86	147	101

Tabulka 10: Konverze ethanolu při různých reakčních podmínkách (5 mg)

Konverze ethanolu	1% EtOH			10% EtOH			
	180 °C [%]	190 °C [%]	200 °C [%]	200 °C [%]	180 °C [%]	160 °C [%]	140 °C [%]
*BEA 11,8	3,4	6,5	9,5	1,8	0,5	0,1	0,0
*BEA 12,5	7,6	12,4	18,2	4,1	1,2	0,3	0,1
*BEA 250	0,3	0,4	0,6	0,1	0,0	0,0	0,0
CHA 15	22,3	30,9	39,8	12,6	4,2	1,4	0,4
CHA 22	19,4	26,7	35,0	11,0	3,8	1,2	0,4
CHA 28	8,0	12,3	17,9	4,1	1,5	0,5	0,2
MOR 6,5	16,9	29,5	41,7	9,5	3,2	0,9	0,2
MOR 8,5	16,2	25,5	40,7	9,5	3,1	0,9	0,2
MOR 120	0,8	1,3	2,1	0,6	0,2	0,1	0,0

Tabulka 11: Konverze ethanolu při různých reakčních podmínkách (20 mg)

Konverze ethanolu	1% EtOH			10% EtOH			
	180 °C [%]	190 °C [%]	200 °C [%]	200 °C [%]	180 °C [%]	160 °C [%]	140 °C [%]
FER 8,6	3,2	4,6	7,6	1,0	0,4	0,1	0,0
FER 10	5,0	8,9	16,1	1,4	0,4	0,1	0,0
FER 27,5	3,9	5,3	7,9	1,6	1,0	0,5	0,1
MFI 11,5	27,1	39,9	45,0	22,9	9,9	2,9	0,6
MFI 25	14,1	20,6	26,4	11,4	3,7	1,0	0,2
MFI 30	11,8	16,7	22,3	9,7	3,2	0,9	0,2