

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
katedra fyzikální chemie

**Syntéza makro- a mezoporézních nosičů připravených alkalickou aktivací  
aluminosilikátových složek a jejich následná modifikace**

Dizertační práce

Autor: Ing. Zdeněk Tišler

Vedoucí práce: prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.

2019

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Na tomto místě bych rád poděkoval školiteli a vedoucímu dizertační práce prof. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph.D. za odborné a přátelské vedení při studiu a řešení daného úkolu a také za cenné rady a pomoc s vyhodnocením experimentálních dat.

Děkuji také kolegům Unipetrol výzkumně vzdělávacího centra, a.s. za podporu a pomoc při analýzách a katalytických testech využívajících materiály připravené v rámci dizertační práce. Dále děkuji Univerzitě Pardubice za provedení doplňujících analýz materiálů, Mgr. J. Dědečkovi CSc. DSc. a Ing. J. E. Olszówské, Ph.D. ze Společné laboratoře NMR pevné fáze za provedení analýz, Prof. Ing. L. Obalové, Ph.D. a kolektivu na Institutu environmentálních technologií VŠB-TUO za pomoc při katalytických experimentech a v neposlední řadě a především děkuji také manželce Lence a svým dětem Anežce a Elišce, rodině a blízkým za podporu a trpělivost při studiu.

*Tato práce je výsledkem projektu Rozvoj centra UniCRE (LO1606), který finančně podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) v rámci Národního programu udržitelnosti I, využitím infrastruktury zahrnuté do projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (LM2015039), který finančně podpořilo MŠMT z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur, projektu LM2015082 z Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a Evropského fondu pro regionální rozvoj - Projekt „Modernizace a modernizace CEMNAT“ (č. CZ.02.1.01 / 0.0 / 0.0 / 16\_013 / 0001829).*

## **Abstrakt**

Dizertační práce se zabývá syntézou, podrobnou charakterizací a následným testováním nových materiálů na bázi zeolitových pěn, připravených alkalickou aktivací přírodních zeolitů, a možností využití těchto materiálů v chemickém průmyslu, zejména jako katalyzátorů, katalyzátorových nosičů nebo adsorbentů. Základní vstupní surovinou, kterou je přírodní zeolit, jehož hlavní složkou je zeolit klinoptilolit, je téměř výlučně mezoporézní materiál s malým měrným povrchem a malým objemem pórů. Jeho využití je z tohoto důvodu omezeno především na aplikace v oblasti čištění odpadních vod a plynů. Alkalickou aktivací této, snadno a cenově dostupné, aluminosilikátové složky, pomocí směsného aktivátoru na bázi hydroxidu draselného a křemičitanu sodného, a následným napěněním této směsi, např. pomocí hliníku nebo peroxidu vodíku, vzniká makroporézní materiál - tuhá anorganická pěna, jejíž vlastnosti lze modifikacemi upravit tak, aby bylo možné materiály využít i v jiném než stavební průmyslu nebo průmyslu žáro-izolací, pro které jsou alkalicky aktivované materiály běžně studovány. Tyto materiály zároveň splňují i požadavky na ekologické a ekonomické materiály.

## **Klíčová slova:**

přírodní zeolit, klinoptilolit, alkalická aktivace, anorganická pěna, kyselé loužení, katalyzátory

## PUBLIKOVANÉ VÝSLEDKY SE VZTAHEM K STUDOVANÉ PROBLEMATICE

1. F. Škvára, R. Šulc, Z. Tišler, P. Skřičík, V. Šmilauer, Z. Zlámalová Cílová, Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams, *Ceramics-Silikáty* 58 (3), 188-197 (2014).
2. Patent č. 306230: Z. Tišler, D. Kubička, Způsob výroby zeolitové pěny – uděleno 31. 8. 2016 na základě přihlášky vynálezu číslo spisu PV 2015-755 podané dne 26. 10. 2015.
3. Patent č. 307364: Z. Tišler, J. Macas, J. Bittner, Způsob peletizace zeolitové pěny – uděleno 16. 5. 2018 na základě přihlášky vynálezu číslo spisu PV 2017-360 podané dne 22. 6. 2017.
4. Z. Tišler, J. Šafář, R. Velvarská, L. Pelíšková, Modifikované alkalicky aktivované zeolitové pěny: I. Příprava a charakterizace, *Chemické Listy* 113, 111-116 (2019), ISSN 1213-7103 (on-line), 0009-2770 (tištěné).
5. Z. Tišler, J. Horáček, J. Šafář, R. Velvarská, L. Pelíšková, J. Kocík, Y. Ghrib, K. Marklová, R. Bulánek, D. Kubička, Clinoptilolite foams prepared by alkali activation of natural zeolite and their post-synthesis modifications, *Microporous and Mesoporous Materials* 282, 169-178 (2019).
6. Patent č. 307957: Z. Tišler, L. Pelíšková, M. Malíková, Způsob výroby zeolitové pěny – uděleno 31. 7. 2019 na základě přihlášky vynálezu číslo spisu PV 20185-318 podané dne 29. 6. 2018.
7. Z. Tišler, K. Hrachovcová, E. Svobodová, J. Šafář, R. Velvarská, L. Pelíšková, Acid and thermal treatment of alkali activated zeolite foams, *Minerals* 9, 719 (2019).
8. J. M. Hidalgo, Z. Tišler, A. Vráblík, R. Velvarská, J. Lederer, Acid-modified phonolite and foamed zeolite as supports for NiW catalysts for deoxygenation of waste rendering fat, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 126 (2), 773-793 (2018).
9. Z. Tišler; R. Velvarská; L. Skuhrovcová; L. Pelíšková; U. Akhmetzyanova, Key Role of Precursor Nature in Phase Composition of Supported Molybdenum Carbides and Nitrides, *Materials* 12 (3), 415 (2019).
10. Patentová přihláška PV 2019-92: Z. Tišler, M. Malíková, I. Vacková, Způsob výroby katalyticky aktivní vrstvy na zeolitové pění (podáno 18. 2. 2019).

## **PŘÍSPĚVKY PREZENTOVANÉ NA KONFERENCÍCH**

### **Postery**

- I. Z. Tišler, D. Kubička, R. Bulánek, Alkali activated zeolite foams – New structured materials for adsorption and catalysis, 48<sup>th</sup> Symposium on Catalysis, 7-9 November 2016, Prague, Czech Republic
- II. Z. Tišler, K. Marklová, Y. Ghrib, J. Vaculík, R. Bulánek, Surface chemistry of modified geopolymers: amount and nature of acid sites, Solid State Chemistry 2018 (SSC 2018), September 16-21, 2018, Pardubice, Czech Republic

### **Prezentace**

- I. Z. Tišler, R. Bulánek, New foam materials synthesised by alkali activation of natural zeolite, ICCT 2017, April 10-12, 2017, Mikulov, Czech Republic
- II. J. M. Hidalgo, Z. Tišler, J. Horáček, A. Vráblík, J. Lederer, Acid-modified phonolite and foamed zeolite as supports for NiW catalysts for deoxygenation of waste rendering fat, 1st International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, June 6-9, 2018, Budapest, Hungary
- III. Z. Tišler, R. Bulánek, The influence of acid treatment on properties of alkali activated zeolite foams, Solid State Chemistry 2018 (SSC 2018), September 16-21, 2018, Pardubice, Czech Republic

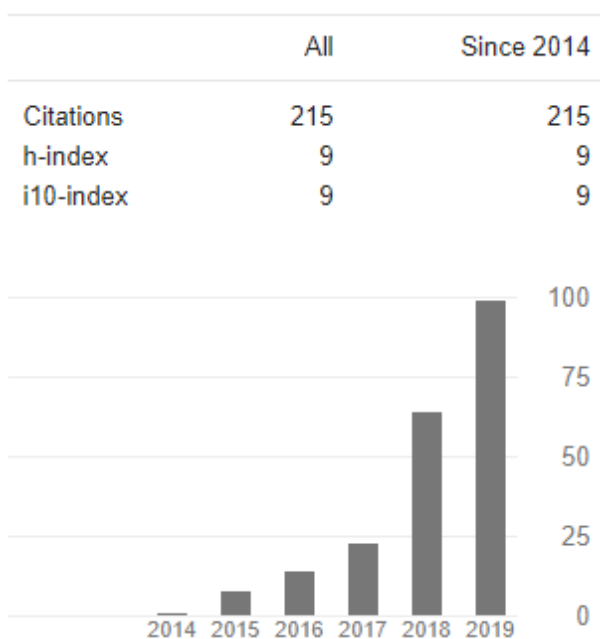
### Výsledky v současné době zpracovávané

- I. Vliv aditiv na změnu texturních a pevnostních charakteristik alkalicky aktivovaných materiálů na bázi přírodních zeolitů - IF publikace výzkumného centra UniCRE, odeslání do redakce 2020.
- II. Kobaltové katalyzátory na bázi zeolitových pěn pro rozklad N<sub>2</sub>O – společná IF publikace, spolupráce výzkumného centra UniCRE, Institutu environmentálních technologií VŠB-TUO a Univerzity Pardubice, odeslání do redakce 2020.
- III. Struktura alkalicky aktivovaných zeolitových pěn – společná IF publikace, spolupráce výzkumného centra UniCRE, Univerzity Pardubice a Společné laboratoře NMR pevné fáze, odeslání do redakce 2020.

### OSTATNÍ ODBORNÉ VÝSLEDKY MIMO TÉMA DIZERTAČNÍ PRÁCE (2014 – 2019)

Druh výsledku	Hlavní autor	Spoluautor	Udělené/ Vyšlé	V běhu
Patent	8	0	4	4
Funkční vzorek	1	3	4	0
Užitný vzor	0	3	1	2
Odborný článek s IF	2	28	27	3
Prezentace	0	> 20	18	2
Postery	0	> 15	13	2

### Statistika Google Schollar (2014 – 2019):



# OBSAH

<b>Seznam obrázků.....</b>	<b>8</b>
<b>Seznam tabulek.....</b>	<b>9</b>
<b>Seznam použitých symbolů a zkratek.....</b>	<b>10</b>
<b>1 Úvod.....</b>	<b>11</b>
<b>2 Alkalicky aktivované materiály .....</b>	<b>12</b>
2.1 Alkalická aktivace .....	12
2.2 Struktura .....	14
2.3 Příprava alkalicky aktivovaných materiálů.....	15
2.4 Použití přírodních zeolitů a alkalicky aktivovaných materiálů .....	18
<b>3 Materiály a charakterizační techniky .....</b>	<b>20</b>
<b>4 Cíle práce .....</b>	<b>21</b>
<b>5 Pěny na bázi alkalicky aktivovaných materiálů .....</b>	<b>21</b>
5.1 Příprava pěnových materiálů na bázi přírodních zeolitů.....	22
5.2 Post-syntézní modifikace.....	26
5.2.1 Loužení.....	26
5.2.2 Příprava nanosených (mezi)vrstev a katalyzátorů.....	31
5.3 Aplikace připravených materiálů .....	35
5.3.1 Adsorpční aplikace zeolitových pěn .....	35
5.3.2 Katalytické aplikace zeolitových pěn .....	36
<b>6 Závěr.....</b>	<b>41</b>
<b>7 Literatura.....</b>	<b>42</b>
<b>PV1 – článek.....</b>	<b>49</b>
<b>PV2 – patent .....</b>	<b>60</b>
<b>PV 3 – patent .....</b>	<b>72</b>
<b>PV 4 – článek .....</b>	<b>80</b>
<b>PV 5 – článek .....</b>	<b>87</b>
<b>PV6 – patent .....</b>	<b>98</b>
<b>PV7 - článek.....</b>	<b>107</b>
<b>PV8 – článek.....</b>	<b>128</b>
<b>PV9 – článek.....</b>	<b>150</b>
<b>PV10 – patentová přihláška .....</b>	<b>172</b>



## SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Kondenzované prekurzory (a) [8,9] a základní struktura alkalicky aktivovaných materiálů (b)[10]
- Obr. 2 Schéma vzniku alkalicky aktivované fáze [10]
- Obr. 3 Aluminát (a), můstkový kyslík (b) a celkový model dle Rowlese (c)[12]
- Obr. 4 Přírodní zeolit obsahující převážně klinoptilolit (vlevo)[37] a struktura klinoptilolitu (vpravo)[38,39]
- Obr. 5 Různé tvary připravených zeolitových pěn
- Obr. 6 Pelety zeolitových pěn s kruhovým průřezem (průměr 3 až 8 mm)(vlevo) a průřezem ve tvaru „tetralobu“ o průměru 5 mm (vpravo)
- Obr. 7 Pelety geopolymerních pěn s kruhovým průřezem (průměr 5 mm)
- Obr. 8 Hg porozimetrie - intruzní objem pórů zeolitové pěny (a) a s přidavkem 2,5% hm. metakaolínu (b), CaO (c) a MgO (d)(S – alkalicky aktivovaný vzorek, D1 – louženo 0,01M HCl, D2 – louženo 3M HCl)
- Obr. 9 Kyselá loužení geopolymerních pelet D1 (a), D2 (b) a pelet zeolitové pěny D2 (c)
- Obr. 10 <sup>29</sup>Si-MAS NMR přírodního zeolitu (a) a alkalicky aktivovaného přírodního zeolitu (b) po loužení D1 a D2
- Obr. 11 <sup>27</sup>Al-MAS NMR přírodního zeolitu (a) a alkalicky aktivovaného přírodního zeolitu (b) po loužení D1 a D2
- Obr. 12 SEM-EDS mapování sodíku (šedá), draslíku (žlutá), kobaltu (zelená) a manganu (hnědá) na katalyzátorech AA-S-Co (a), AA-N-Co (b), AA-D-Co (c), AA-IE-Co (d) a AA-IE-CoMn (f)
- Obr. 13 SEM-EDS liniové mapování manganu při různé koncentraci (80°C/6h) (a) a při různé teplotě (6h/0,25M)(b)
- Obr. 14 SEM-EDS liniové mapování manganu, kobaltu a směsi Co/Mn 1:1 (a) a dalších prvků (Cu, Ni, Fe, Cr, Ag, Mg, Al) (b) při konstantních podmínkách (80 °C/6 h)
- Obr. 15 „Egg-shell“ pelety zeolitových pěn s vrstvou Mn (0,05M)(a), Cu (0,25M)(b) a Fe (0,25M)(c)
- Obr. 16 Vlastnosti přírodního zeolitu a pelet zeolitových pěn při adsorpci Zn<sup>2+</sup>
- Obr. 17 SimDis křivky suroviny (kafilerního tuku) a produktů po deoxygenaci
- Obr. 18 Konverze N<sub>2</sub>O na katalyzátoru ve formě pelet (a) a konverze N<sub>2</sub>O při použití drceného katalyzátoru (b)

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Použití alkalicky aktivovaných materiálů **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

Tab. 2 Redukovatelnost kobaltových katalyzátorů (H<sub>2</sub>-TPR)

Tab. 3 Kyselost kobaltových katalyzátorů (NH<sub>3</sub>-TPD)

Tab. 4 Rychlostní konstanty kobaltových katalyzátorů pro pelety a drcené katalyzátory

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

C-S-H	Pojivová matrice CaO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
C-A-H	Pojivová matrice CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O
D1	Vzorek loužený 0,1M HCl (80 °C/6 h)
D2	Vzorek loužený 3M HCl (80 °C/6 h)
DRIFT	Difuzně reflektanční infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
EDX	Energiově disperzní analyzátor
HDO	Hydrodeoxygenace
Hg poro	Rtuťové porozimetrie
IE	Iontová výměna
K	Vzorek žíhaný (540 °C/6 h)
KLI	Přírodní zeolit Klinofeed®
MAS-NMR	Nukleární magnetické rezonance
MK	Metakaolin
M <sub>s</sub>	Silikátový modul
M <sub>si</sub>	Modifikovaný silikátový modul
Na(K)-A-S-H	Pojivová matrice Na <sub>2</sub> O(K <sub>2</sub> O)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
PV	Publikovaný výsledek
S	Vzorek po alkalické aktivaci (surový)
SCR	Selektivní katalytická redukce
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SimDis	Simulovaná destilace
TGA	Termogravimetrická analýza
TPD	Teplotně programovaná desorpce CO <sub>2</sub> a NH <sub>3</sub>
UniCRE	Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s.
ÚPV	Úřad průmyslového vlastnictví ČR
w	Vodní součinitel směsi
XRF	Rentgenová fluorescenční analýza
XRD	Rentgenová difrakční analýza
ZF	Zeolitová pěna

# 1 ÚVOD

Alkalicky aktivované materiály jsou skupina materiálů, které se využívají zejména ve stavebnictví jako různé druhy betonů a tepelných a záro-izolací. Jejich vlastnosti je ale předurčují k mnohem širšímu využití např. v chemickém průmyslu jako katalyzátory, sorbenty a katalyzátorové nosiče. Tyto materiály jsou připravovány alkalickou aktivací aluminosilikátové složky, kterou byl pro dizertační práci zvolen přírodní zeolit, obsahující jako hlavní fázi zeolit klinoptilolit.

Alkalicky aktivované materiály nejsou nové. Jejich historie sahá až do daleké minulosti, kdy pravděpodobně již civilizace staré Mezopotámie (dnešní území Iráku) dokázaly využívat materiál připravený alkalickou aktivací. Z této doby se dochovala řada staveb a podle některých teorií jsou podobnými technologiemi vystavěny i egyptské pyramidy (tuto teorii prezentoval prof. Davidovits).[1] Na tyto materiály bylo na dlouhou dobu zapomenuto a znovuobjeveny byly ve 20. století, kdy v roce 1908 patentoval německý chemik a inženýr H. Kühn materiály na bázi strusky a alkalických uhličitánů a hydroxidů a oxidů kovů alkalických zemin (US 900 939). Velmi významnou prací v tomto oboru je studie A. O. Prudona „The action of alkalis on blast-furnace slag“ uveřejněná v roce 1940, kde jsou detailně studovány a popsány materiály na bázi hydroxidy aktivovaných vysokopečnicích strusek.[2-4]

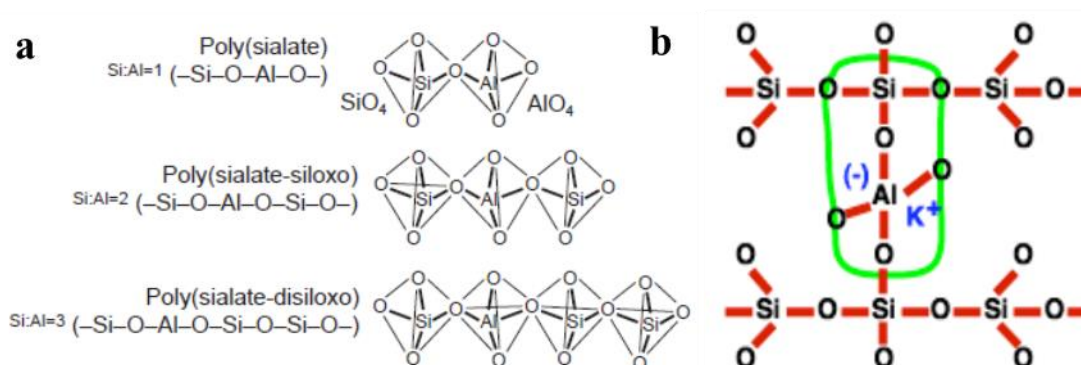
V 60. letech V. D. Glukhovskij prezentoval možnost přípravy nového anorganického pojiva z přírodních hlinitokřemičitanů (především jílových minerálů) a alkalických sloučenin (uhličitany, hydroxidy, křemičitan) pro které používal označení gruntosilikát, gruntocement, geocement.[5,6] V roce 1979 prof. J. Davidovits patentoval pod názvem „geopolymery“ alkalické cementy vzniklé smísením alkalických roztoků se směsí kalcinovaného kaolinitu, vápence a dolomitu.[7]

V současné době se v publikacích objevuje označení „alkalicky aktivovaný materiál“ nebo „geopolymer“. Podle definice prof. Davidovitse smí být jako geopolymer označován materiál pocházející z anorganické polykondenzace tzv. geopolymerizace, ke které dochází důsledkem alkalické aktivace hlinitokřemičitanových materiálů. Dalším požadavkem je, že materiál musí v  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR vykazovat ve spektru vrchol pouze u asi 55 ppm, tzn. že Al může být přítomen pouze a výlučně v koordinaci 4, tj. tetraedrické. Pokud tomu tak není, produkt by neměl být nazýván geopolymer, ale pouze alkalicky aktivovaný materiál. Podle této definice by jako geopolymer mohl být nazývány pouze materiály připravené alkalickou aktivací čistého metakaolinu. Velká část materiálů, které byly připraveny alkalickou aktivací jiných vstupních surovin, zejména pro stavební účely (alkalicky aktivované betony na bázi popílků, struzek, slínek, odpadních surovin atd.), by podle této definice být nazývána jako geopolymer neměla. Tyto materiály většinou obsahují Al i v jiné koordinaci než 4 a jsou v nich obsaženy, mimo požadované N(K)-A-S-H fáze, ještě i další fáze např. C-S-H fáze (tobermoritová). V některých materiálech je navíc hliník izomorfně nahrazen jiným atomem, např. železem, bórem nebo fosforem.[8]

## 2 ALKALICKY AKTIVOVANÉ MATERIÁLY

### 2.1 ALKALICKÁ AKTIVACE

Alkalická aktivace je anorganická polykondenzační reakce, kde rozpouštěné částice výchozí pevné látky vstupují do reakce a následně kondenzují do větších klastrů. Prekurzory jsou jednotky monomerů  $\text{Si}(\text{OH})_4$  a  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , které kondenzují do di- a tri- až oligomerů, které dále polykondenzují. Polykondenzací přecházejí nemůstkové atomy O na můstkové. V maximálním stupni polykondenzace se poměr můstkových a nemůstkových atomů O ustálí. Strukturu tvoří stavební jednotky, které jsou popisovány jako poly(sialáty), poly(siloxo-sialáty) a poly(disiloxo-sialáty) (Obr. 1 vlevo).[9]



Obr. 1 Kondenzované prekurzory (a)[8,9] a základní struktura alkalicky aktivovaných materiálů (b)[10]

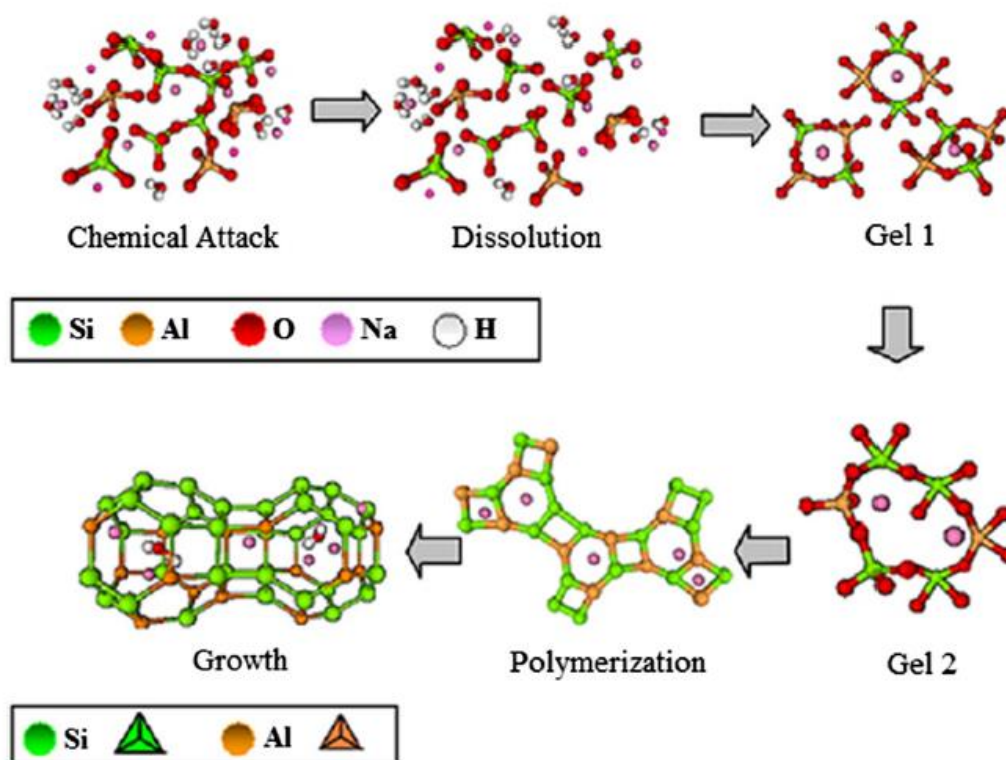
Vytvořené shluky reagují se sousedními klastry a začnou se utvářet póry, do kterých je vtlačována přebytečná voda a voda vznikající jako vedlejší produkt polykondenzace. Volné prekurzory se dále zapojují do vznikající sítě. Rovnovážný stav daný podmínkami, tj. chemickým složením, obsahem vody, stupněm rozpouštění a polykondenzace, vede k vyrovnanému zastoupení určité velikosti póru.[11] Reakcí vzniká materiál velmi podobný zeolitům, avšak bez krystalické struktury (Obr. 1 vpravo).[12] Stejně jako u zeolitů je také u alkalicky aktivovaných materiálů nutné kompenzovat negativní náboj na hliníku, který je přítomen v koordinaci 4. Tento náboj kompenzují kationty alkalického aktivátoru (nejčastěji  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$ ). Stejně jako u zeolitů i zde zakazuje Lőevensteinovo pravidlo, aby byly ve struktuře přítomné dvě jednotky  $[\text{AlO}_4]$  vedle sebe. Mezi těmito jednotkami musí být vždy vřazena alespoň jedna jednotka  $[\text{SiO}_4]$ .

Obecný mechanismus alkalické aktivace materiálů obsahujících oxid křemičitý a oxid hlinitý navrhl Glukhovskij v roce 1950. Podle mechanismu lze alkalickou aktivaci rozdělit na čtyři fáze: zánik, koagulace, kondenzace a krystalizace.[13] Podle modelu v prvním kroku dochází k destrukci kovalentních vazeb Si-O-Si a Al-O-Si, která nastává v alkalickém roztoku s vysokým pH. Poté následuje transformace do koloidní fáze. Ve druhé fázi se nahromadí rozpuštěné produkty, které mezi sebou vzájemně interagují, a dojde k tvorbě koagulované struktury. Ve třetí fázi vznikne kondenzovaná

struktura a v konečné fázi dochází ke krystalizaci.[14,15] Krystalizační fáze, ale není u většiny alkalicky aktivovaných materiálů pozorována a vzniká pouze fáze amorfní.

Přesný reakční mechanismus alkalické aktivace je velmi složitý a probíhá řadou souběžných reakcí (rozpuštění hlinitokřemičitanového materiálu v alkalickém prostředí, tvorba oligomerů a vznik gelové fáze). Tyto reakce jsou také velmi závislé na použitých surovinách (druhu a struktuře).[16] Samotný průběh je v současné době popisován jako sled tří souběžných dějů (Obr. 2):

1. Solvatace povrchu a rozpuštění aktivních složek za vzniku monomerů,
2. Tvorba oligomerů kondenzací nebo autokondenzací,
3. Polykondenzace s postupným síťováním celého systému. [7]



Obr. 2 Schéma vzniku alkalicky aktivované fáze [10]

V systému s poměrem  $\text{Si}:\text{Al} > 1$  začíná kondenzace tvorbou oligomerních silikátů. Tyto oligomerní silikáty pak kondenzují s  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  a tvoří pevnou 3D síť poly(sialát-siloxonátových) a poly(sialát-disiloxonátových) polymerních struktur, které jsou pevnější a stabilnější než poly(sialátové) struktury. Al hraje důležitou roli v regulaci doby tuhnutí alkalicky aktivovaného materiálu a Si je zodpovědný za vyšší pevnost materiálu. V případě použití vodního skla jako aktivátoru je do systému dodáváno další dodatečné množství  $\text{SiO}_2$ . Hydroxid sodný zlepšuje rozpuštění aluminosilikátu a urychluje kinetiku vytvrzování materiálu, hydroxid draselný naopak obvykle vykazuje lepší výsledné pevnosti. Větší  $\text{K}^+$  ion podporuje tvorbu velkých silikátových oligomerů, které mnohem snáze reagují s  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . Při použití roztoku KOH se tvoří více polymerní matrice, která zvyšuje pevnost.[2,3,17] NaOH rozpouští

aluminosilikátové minerály lépe než KOH, přestože je KOH silnější zásada. Rozpouštění aluminosilikátových minerálů při vysokém pH je pravděpodobně také závislé na hydratační oblasti kationtu. Atom sodíku má větší hydratační obal, což vede k větší spotřebě vody a následně k nižší pevnosti vzorku v důsledku jeho vyšší porozity. Velikost kationtu také výrazně určuje koncentraci iontových párů v roztoku.  $K^+$  stabilizuje větší řetězce polymerních silikátů v daleko větší míře než  $Na^+$ . KOH zvyšuje stupeň polykondenzace v alkalických roztocích křemičitanů a naopak NaOH zvyšuje množství monomerního silikátu. Skutečnost, že  $Na^+$  a  $K^+$  ovlivňují míru polykondenzace různými způsoby, se projevuje i v tom, že oba procházejí fází rozpouštění a ionizační reakce různými rychlostmi. [18,19] Pro alkalickou aktivaci jsou často využívány směsné aktivátory, kdy je např. k sodnému vodnímu sklu přidáno určité množství draselných iontů. Toto doplnění draselných iontů do systému aktivátoru výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálů. V materiálech na bázi amorfních aluminosilikátů s nízkým obsahem vápníku (jako je úletový popílek nebo metakaolin), je hlavní reakcí alkalická aktivace, která vede k vytvoření Na(K)-A-S-H gelu.[20-22]

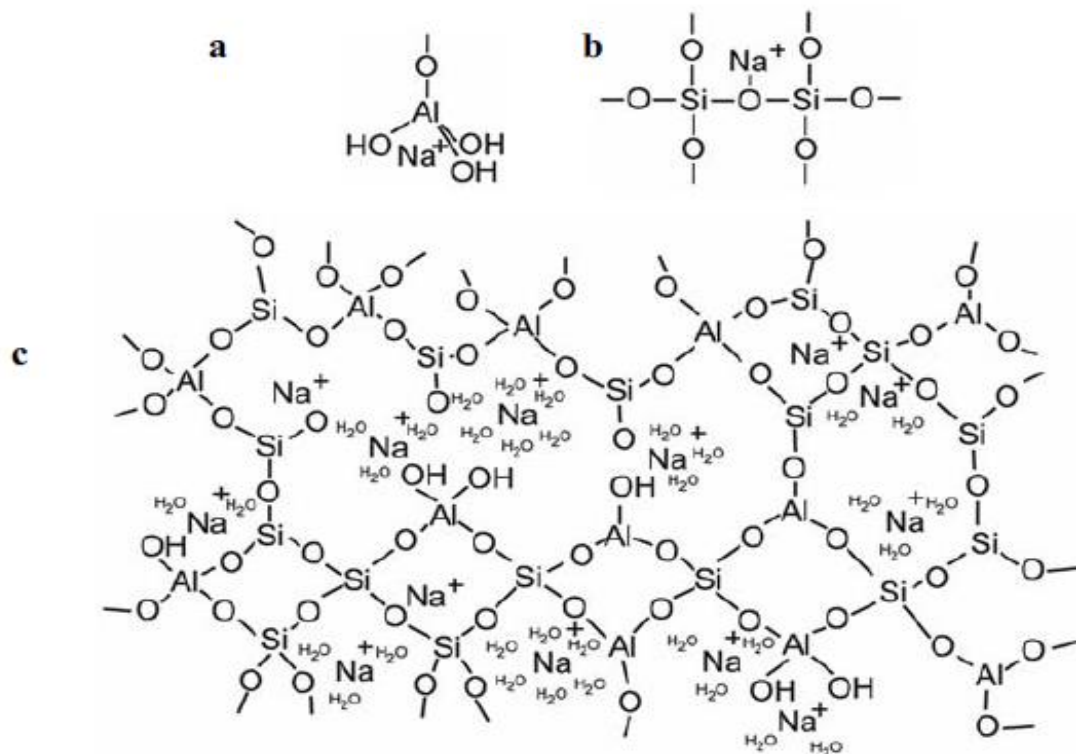
## 2.2 STRUKTURA

Molekulární stavba alkalicky aktivované matrice bývá někdy přirovnávána k zeolitům, ale způsob vzniku je však odlišný, protože zeolity krystalizují za tepla a ze zředěných roztoků.[11] Alkalicky aktivované materiály jsou systémy na rozhraní mezi klasickými hydratovanými anorganickými pojivy, keramickými a skelnými materiály. Doc. F. Škvára uvádí, že alkalicky aktivované materiály jsou podobné skelným materiálům, protože mají podobná spektra NMR, mají také podobné trojrozměrné uspořádání, ale liší se tím, že ve struktuře skla není přítomna voda. Sklo je prakticky neporézní materiál, zatímco alkalicky aktivované materiály jsou porézní (póry o rozměrech nm až  $\mu\text{m}$ ) a voda je obsažena v gelu a v pórech.[6,20]

Struktura obsahuje Si a Al tetraedry náhodně distribuované podél polymerních řetězců, které jsou zesíťovány tak, aby poskytly dutiny dostatečné velikosti pro uložení hydratovaných sodných (případně draselných a dalších) iontů kompenzujících náboj.[23]

V průběhu času bylo navrženo několik modelů struktury alkalicky aktivovaných materiálů. První struktura pro aktivovaný metakaolin byla navržena prof. Davidovitem, jehož model ukazuje monolitický polymer podobný organickým polymerům, kde se pravidelně propojují jednotky  $[SiO_4]$  a  $[AlO_4]$  a tvoří poly(siloxo-sialáty).[6,23] Další pokrok ve studiu mikrostruktury produktů alkalické aktivace umožnily výsledky získané za použití metod termické analýzy, rtuťové porozimetrie,  $N_2$  fyzisorpce a MAS NMR spektroskopie (Si, Al a zejména Na).[6] Na základě získaných výsledků byla prof. V. F. F. Barbosou a kol. provedena určitá revize tohoto modelu a byl navržen modifikovaný model, který obsahuje dutiny a póry s kationty obalenými molekulami vody.[2,6,23] Později byl M. R. Rowlesem na základě podrobnějších měření pomocí  $^{29}Si$ ,  $^{27}Al$ ,  $^1H$  a  $^{23}Na$  MAS-NMR navržen nový strukturní model (Obr. 3c). [12] Měření ukázala na neuspořádané dutiny

na rozdíl od kanálových struktur pozorovaných u zeolitů. V matici zůstává Al převážně v koordinaci 4 tj. ve formě tetraedrů. Údaje z  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR ukazují na převážně hydratované ionty  $\text{Na}^+$ . Část těchto kationtů však hydratována není a vytváří struktury kdy je kationt částečně vázán na aluminát (Obr. 3a) nebo na můstkový kyslík (Obr. 3b).[12,24,26]



Obr. 3 Aluminát (a), můstkový kyslík (b) a celkový model dle M. R. Rowlese (c)[12]

## 2.3 PŘÍPRAVA ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ

Při syntéze alkalicky aktivovaných systémů je důležitý poměr oxidů výchozích složek, který je pro každý vstupní materiál jiný. Zatímco pro alkalickou aktivaci slínek a strusky postačuje použití jako aktivátory alkalické roztoky uhličitánů, pro aktivaci popílků a metakaolinů je již nutné použít hydroxidy, nejčastěji ve směsi s křemičitany. Zároveň se mění fáze přítomné v materiálu. Slínek a strusky obsahují velký podíl vápníku a tyto materiály obsahují větší množství C-S-H fáze. Naproti tomu aktivace metakaolinu poskytuje výlučně N(K)-A-S-H fázi.[8]

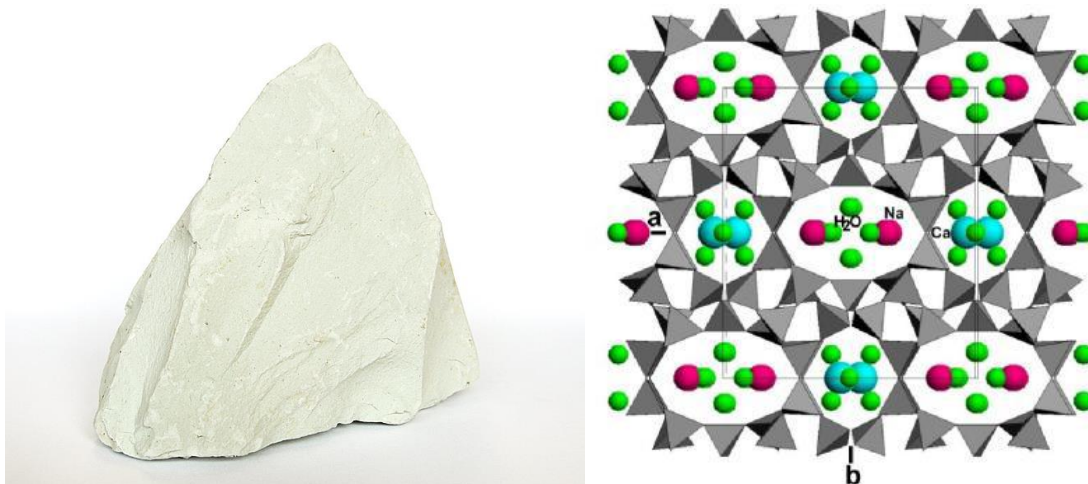
Počáteční obsah Si, Al a Na (případně K) řídí transformaci amorfni krystalické fáze.[26-28] Nejdůležitějšími poměry jsou poměry Si/Al a Me/Al, kde Me = Na nebo K, které vedou k získání materiálů s vysokou pevností a odolností. Poměr Si/Al má velký vliv na rozpouštění, hydrolyzu, kondenzační reakci a následně také na pevnost, protože v materiálu mohou vznikat mikrotrhliny, které pevnost snižují. Optimální poměry jsou velmi závislé na použité aluminosilikátové surovině. [10] Obsah vody je důležitý především pro transport iontů a monomerů, v neposlední řadě také pro správnou homogenizaci směsi. Nadbytek vody může způsobovat zředění reakce nebo vyplavování rozpustných



složek z reakční zóny.[23] Vyšší množství vody (vodní součinitel  $w \gg 1$ ) vede ke tvorbě krystalických zeolitů ve struktuře materiálů, což je ve většině případů nežádoucí z důvodu poklesu pevností připravených materiálů. Někteří autoři na základě svých výzkumů definují alkalicky aktivované materiály jako metastabilní materiály amorfni povahy s potenciálními centry krystalizace.[20,29] S klesajícím poměrem  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  (resp. se zvyšujícím se obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se doba tuhnutí směsi zkracuje, to je způsobeno rychlostí vzájemné kondenzace mezi Si složkami, která je pomalejší než kondenzace mezi Al a Si složkami. [21]

Výchozím materiálem pro vznik pravého geopolymery je metakaolin. Jeho krystalová mřížka je na rozdíl od původního krystalického kaolinitu částečně rozložena dehydroxylací a proto je velmi reaktivní. Matrici tvoří podobně jako u přírodních zeolitů tetraedry  $[\text{SiO}_4]$  a  $[\text{AlO}_4]$ , jejich struktura je závislá na poměru Si:Al (poměr  $\text{Si}/\text{Al} \approx 1:1$ ). Alternativně lze alkalicky aktivovat širokou škálu aluminosilikátových materiálů: strusky, popílky, červené kaly z bauxitu, důlní hlušiny, použité katalyzátory (zeolity z FCC jednotky), popely z rýžových lusků, palmového oleje, kaly z výroby papíru, odpadní skla, odpady z keramiky a přírodní minerály např. albit, vulkanické popely, tufy, pucolány, těšinit, bentonit, znělec, illit, rohovec atd.[20,30,31] Při použití některých minerálů dojde po alkalické aktivaci k zachování jejich původní struktury (zeolitový tuf, těšinit, bentonit, znělec, illit, rohovec).[20]

Přírodní zeolity, které byly vybrány jako aluminosilikátová složka v této dizertační práci, mohou vytvářet dobře vyvinuté krystaly, ale častěji se objevují jako jemnozrnná hornina formovaná sedimentační či sopečnou činností (Obr. 4 vlevo).[32] Procesů vzniku přírodních zeolitů je známo několik, obvykle jde o horniny vzniklé zvětráváním vulkanických křemičitých skel a živců za vysokého hodnot pH nebo hydrotermálním procesem v různých typech vyvěřelin.[32,33] Přírodní zeolity obsahují především zeolity typu heulandit (nejčastěji klinoptilolit, který má poměr Si/Al větší než 4) a další doprovodné minerály např. živce, slídy, hematit, křemen atd. Vedle Si a Al mají přírodní zeolity poměrně vysoký obsah dalších prvků: Fe, K, Na, Ca a Mg (obvykle v řádu 1 – 5 %) a také velmi malý měrný povrch obvykle v řádu jednotek  $\text{m}^2/\text{g}$ . Strukturně heulandit obsahuje desetičlenné kruhy (0,72 x 0,44 nm) a dva druhy osmičlenných kruhů (0,55 x 0,40 nm a 0,47 x 0,41 nm) (Obr. 4 vpravo) a má 2D kanálkovou strukturu. Klinoptilolit se vyskytuje ve třech modifikacích jako Na-, K- a Ca-klinoptilolit, což je dáno různým zastoupením kationtů v mřížce. Přírodní zeolity obsahují poměrně vysoký obsah železa, které je nejčastěji součástí seladonitu a způsobuje jejich nazelenalou barvu.[34] Velká ložiska přírodních zeolitů se vyskytují v poměrně hojném množství po celém světě (Řecko, Irán, Kuba, Japonsko ...). Významné ložisko klinoptilolitu se nachází na východním Slovensku (Nižný Hrabovec). Využitelné zásoby zeolitu v tomto ložisku byly vyčísleny asi na 7 mil. tun.[35,36]

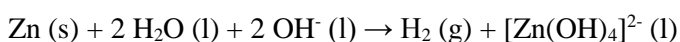
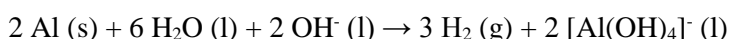


Obr. 4 Přírodní zeolit obsahující převážně klinoptilolit (vlevo)[37] a struktura klinoptilolitu (vpravo)[38,39]

Napěněním alkalicky aktivované směsi jsou získány anorganické pěny obsahující makropóry. Přítomnost větších pórů (makro a mezopórů) ve struktuře má obvykle příznivý vliv na transport reakčních složek, ale také snižuje hmotnost katalytického lože, což je důležité z hlediska mechanické konstrukce kolon.

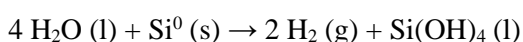
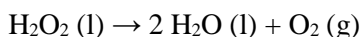
Pěnové materiály je možné připravit různými způsoby. Velmi často je využívána tzv. templátová metoda, kdy je do organické pěny (polyuretan atd.) nasáknut základní syntézní roztok nebo suspenze a po vytvoření požadované struktury je templát odstraněn vyžháním nebo rozpuštěním.[40-43] Jako templátů k přípravě hierarchických porézních materiálů na bázi porézních zeolitů,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$  atd. je možné využít i přírodních produktů (buňky, bakterie, vlákna, přírodní pěny atd.).[44] Pěnové zeolity mohou být připraveny také na jiném anorganickém nosiči např. pěnovém hliníku, kdy je hliníková kostra využita jako zdroj hliníku pro syntézu zeolitů na jejím povrchu.[45] Další možností přípravy pěnových materiálů je využití povrchově aktivních látek jako pěnidel. Pěnová struktura se získá přidáním hotové tzv. mokré pěny do suspenze materiálu a opatrným zamísením nebo přímo přidávkem pěnidla do suspenze s následným napěněním plynem (našleháním).[46,47]

Proces přípravy anorganických pěnových materiálů kde se vyskytuje vysoké pH využívá ve velké míře pěnotvorných přísad nejčastěji práškových kovů (Al, Mg atd.).[48] Tyto kovy uvolňují reakci v alkalickém prostředí vodíků:



Reakce v silně alkalickém prostředí aktivované směsi je exotermická a při použití jemných kovových pudrů velmi rychlá. To způsobuje vznik nedokonale homogenních materiálů a nezreagování veškerého kovu (hliníku) z důvodu špatného zamísení do alkalicky aktivované směsi.[49]

K přípravě alkalicky aktivovaných pěn je možné použít také peroxidy, uvolňující při rozkladu kyslík, případně křemík resp. křemičitý úlet, uvolňující při rozkladu vodík. Použití těchto pěnnotvorných přísad umožňuje delší manipulovatelnost s připravenou směsí, jelikož tyto reakce probíhají mnohem pomaleji. [48,50-53]



Postup napěnění lze dále modifikovat přidávkem rostlinných olejů (řepka, slunečnice, oliva). Reakcí oleje se silně alkalickým aktivátorem dochází ke vzniku mýdel, která následně přispívají ke tvorbě jemně a pravidelně rozptýlených bublinek v matrici materiálu.[54,55]

## 2.4 POUŽITÍ PŘÍRODNÍCH ZEOLITŮ A ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ

Přírodní zeolit (klinoptilolit) má použití omezené svou relativně malou výměnnou kapacitou a špatnými texturními vlastnostmi. Vyniká ale schopností selektivně vázat kationty  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  a  $\text{NH}_4^+$  a z tohoto důvodu se přírodní zeolity používají jako iontoměniče a filtrační média pro úpravu vod.[32,37,38] Velké využití mají přírodní zeolity jako přídavek do krmiv pro odstranění amoniaku z trávicího traktu hospodářských zvířat.[56] Dalším využitím je sorpce amoniaku při čištění plynů a následné využití  $\text{NH}_3$  naadsorbovaných zeolitů jako hnojiv v zemědělství.[36] Často jsou využívány v oblasti čištění spalin a vzduchu (sorpce těžkých kovů, dehydratace plynů, sorpce dioxinů, furanů, acetyleny, oxidu uhličitého, sírných sloučenin), plnivo v průmyslu (gumárenský, papírenský, dřevařský, průmysl barev a lepidel), náhrada za jiné materiály (kaolíny, moučky).[37] Ve velmi malé míře se přírodní zeolity využívají také v katalýze. Vzhledem k ne příliš vhodným texturním vlastnostem (mají velmi malý měrný povrch, obvykle do  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) je nutné je nejprve upravit dalšími postupy např. dealuminací [57,58], desilikací, případně iontovou výměnou.[59] Tyto úpravy vedou ke zvětšení měrného povrchu a materiál je pak lépe využitelný ve vybraných katalytických aplikacích. Následně může být provedena úprava dalšími technikami, jako je např. impregnace aktivními složkami (Ni, Mo atd.) a připraven katalyzátor pro různé aplikace.[60,61] Avšak hlavním využitím přírodních zeolitů je především stavebnictví. Aplikace zeolitů ve směsných cementech zlepšuje užitné vlastnosti těchto materiálů. Tento druh cementu je pak vhodný do mokrého prostředí, lépe snáší působení mořské vody, má lepší odolnost proti síranům, protože zeolit je přírodním pucolánem tzn. je schopen reagovat s

Ca(OH)<sub>2</sub> v cementu za tvorby další C-S-H a C-A-H fáze, která zlepšuje mikrostrukturu betonu.[20,62-64]

Alkalicky aktivované materiály mají široké použití, které je závislé na použité aluminosilikátové surovině a reakčních podmínkách. Hlavním využitím těchto materiálů je stavebnictví. Přidání přírodního zeolitu a bentonitu do alkalicky aktivovaných materiálů na bázi popílků a strusek zlepšuje některé vlastnosti jako je stabilita směsi a kinetika hydratace. Přírodní zeolit působí jako zdroj nukleačních center a vnáší zárodky budoucích fází systému a zlepšuje kompaktnost materiálů, protože se jemné částičky dobře rozpouští.[20,64-66] Vzniklé materiály poskytují vysoké pevnosti v tlaku a další pozitivní vlastnosti související s jejich strukturou jako je např. tepelná (žáro) odolnost.[20,67,68]

Možné aplikace alkalicky aktivovaných materiálů v závislosti na molárním poměru Si/Al navržené Davidovitssem (1999) uvádí Tab. 1.

Tab. 1 Použití alkalicky aktivovaných materiálů ***Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.***

Si/Al	Aplikace
1	Cihly, keramika, protipožární ochrana
2	Cement s nízkým obsahem CO <sub>2</sub> , beton, solidifikace radioaktivních a toxických odpadů
3	Žáruvzdorné směsi, slévárenské formy, kompozity se skelnými vlákny
>3	Těsnicí materiál pro průmysl
20 - 35	Ohnivzdorné a žáruvzdorné vláknové kompozity

Využití mikroporézní textury těchto materiálů je možné v oblasti katalyzátorů nebo nosičů katalyzátorů, adsorpce látek, molekulových sít, filtrů a další funkčních materiálů ve spojení s nanočásticemi, organickými polymery a dalšími minerály. Pro tyto aplikace lze alkalicky aktivované materiály použít až do teploty cca. 600 °C, než nastane výrazné smrštění matrice. Žádné změny v materiálu nejsou pozorovány ani při extrémně nízkých teplotách, např. kapalném dusíku (-197 °C).[11] Vzhledem k vysoké afinitě k amoniakovému iontu byly i alkalicky aktivované zeolity studovány při čištění vod.[69] Právě geopolymery připravené alkalickou aktivací metakaolinu byly studovány při selektivní katalytické redukci NO<sub>x</sub> a NH<sub>3</sub> (SCR proces). U připraveného materiálu byla provedena nejprve iontová výměna a následně byla provedena impregnace roztoky solí Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> a Pt<sup>2+</sup>. Připravené materiály vykazovaly při testech vysoké konverze NO<sub>x</sub> a NH<sub>3</sub>. [70] Přímá katalytická aktivita byla studována na materiálech připravených alkalickou aktivací hyalositových jíílů kaolinitového typu. Připravené materiály byly post-syntézně upraveny iontovou výměnou, desilikací a nebo dealuminací. Tyto post-syntézní úpravy vedly ke zvýšení měrného povrchu, objemu pórů a kyselosti. Modelovou reakcí byla Friedel-Craftsova alkylace (v kapalně fázi) substituovaných benzenů (alkylace toluenu, anisolu, p-xylenu a mesitylenu s benzylochlořidem). Připravené katalyzátory vykazovaly vysoké katalytické

aktivity. Výtěžek kaprolaktamu byl lepší než u zeolitů H-ZSM-5 a H-Y za stejných reakčních podmínek.[71,72]

Tyto výsledky naznačují, že alkalicky aktivované materiály mají potenciál také v heterogenní katalýze, přímo jako katalyzátory, případně katalyzátorové nosiče, které jsou snadno připravitelné, šetrné k životnímu prostředí a je možné u nich v širokém rozmezí měnit chemické a texturní vlastnosti, které dále přispívají k aktivitě a stabilitě v daných katalytických a sorpčních aplikacích.

### **3 MATERIÁLY A CHARAKTERIZAČNÍ TECHNIKY**

Pro základní přípravu materiálů na bázi alkalicky aktivovaných přírodních zeolitů byl použit komerční mletý zeolit Klinofeed® (Unipoint AG, Švýcarsko), který obsahuje min. 85 % klinoptilolitu, jehož dalšími minoritními minerálními složkami jsou jíly, živce a slídy. Dále bylo použito sodné vodní sklo (Labar s.r.o., 8,66 hm.% Na<sub>2</sub>O, silikátový modul  $M_s = 3,22$ ), hydroxid draselný (p.a., LachNer s.r.o.) a jako pěnотvorné přísady hliníkový pudr (Labar s.r.o., obsah Al min. 99 hm.%) nebo 30% roztok peroxidu vodíku (p.a., LachNer s.r.o.).

Všechny materiály ať již připravené zeolitové pěny (ZF), modifikované pěny nebo připravené katalyzátory a adsorbenty byly důkladně charakterizovány celou řadou technik. Chemické složení bylo stanoveno metodou rentgenové fluorescence (XRF) nebo energiově disperzním analyzátozem (EDX), který je součástí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) umožňujícího sledovat morfologii povrchu. Základní makroporézní struktura byla zkoumána také optickou mikroskopií. Struktury matrice a funkčních skupin byly sledovány pomocí rentgenové difrakce (XRD), difuzně reflektanční infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (DRIFT), termogravimetrickou analýzou (TGA) a metodou nukleární magnetické rezonance (MAS-NMR). Texturní vlastnosti byly zkoumány pomocí metod N<sub>2</sub> fyzisorpce a rtuťové porozimetrie (Hg porozimetrie). Acidobazické vlastnosti připravených materiálů byly zkoumány metodami teplotně programované desorpce CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-TPD) a NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-TPD). Mechanické vlastnosti byly porovnávány pomocí měření pevnosti v břítu, která je v oblasti katalyzátorů velmi často používána pro základní hodnocení pevnosti extrudátů a pelet.

## 4 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem práce bylo ukázat na nové možnosti a směry ve využitelnosti alkalicky aktivovaných materiálů, které jsou v současné době primárně využívány zejména ve stavebním průmyslu, ale mají velký potenciál pro využití v chemickém průmyslu např. jako heterogenní katalyzátory, katalyzátorové nosiče, filtrační vrstvy ochraňujících katalytické lože nebo jako adsorpční a filtrační materiály pro plyny a kapaliny.

V první fázi bylo cílem optimalizovat metodu přípravy a složení směsí a získat materiály s vhodnými texturními, chemickými i mechanickými vlastnostmi. Tato fáze byla následována vývojem a optimalizací tvarovacího postupu, který umožní zeolitové pěny tvarovat do podoby pelet o různém průměru i průřezu a bude použitelný i pro průmyslovou produkci.

Takto připravené pelety byly dále post-syntézně modifikovány např. postupy obnášejícími kyselé loužení, iontovou výměnu nebo žíhání s cílem získat detailní informace o vlivu jednotlivých postupů na texturní, chemické a mechanické vlastnosti a získat materiály vhodné pro další aplikace.

Posledním vytyčeným cílem bylo připravit reálné katalyzátory nebo adsorbenty, optimalizovat postupy a metody přípravy, ověřit vlastnosti a použitelnost v reálných katalytických nebo adsorpčních aplikacích a v neposlední řadě veškeré připravené vzorky zeolitových pěn, katalyzátorů/adsorbentů detailně charakterizovat pomocí širokého spektra analytických metod.

## 5 PĚNY NA BÁZI ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ

První seznámení a zkušenosti s alkalicky aktivovanými materiály byly získány při přípravě pěn na bázi alkalicky aktivovaných popílků. Studium těchto materiálů bylo zaměřeno především z pohledu nahrazení betonu na bázi portlandských cementů za ekologičtější materiály, které neprodukují tak vysoké emise CO<sub>2</sub>. V případě úletových popílků jako aluminosilikátové složky je navíc využíván materiál, který má velmi omezené sekundární využití a je z větší části prozatím skládkován. Použití geopolymerních popílkových betonů prozatím naráží na některé problémy, které brání jejich masovému rozšíření (regulace tuhnutí, tvorba výkvětů apod.), nicméně první přímé aplikace ve stavebním průmyslu již existují. Dalším možným zhodnocením těchto alkalicky aktivovaných popílkových materiálů je výroba lehčených verzí pomocí napěnění alkalicky aktivované směsi. Získané materiály by našly uplatnění ve stavebnictví jako náhrada pórobetonů, ale vzhledem k velmi dobrým tepelným izolačním vlastnostem také v oblasti tepelných a žáro-izolací. První práce probíhaly za využití popílku z hnědouhelné elektrárny Opatovice, jehož alkalickou aktivací pomocí směsného aktivátoru hydroxidu sodného a křemičitanu sodného (Na-vodního skla) a napěněním pomocí hliníkového pudru byly vytvořeny vzorky pro další mechanické a tepelné zkoušky (**PVI**). Použití hliníkového pudru se ukázalo jako výhodné z hlediska distribuce a rozmístění makropórů v materiálu, ale bohužel nebylo výhodné z hlediska vlastní přípravy materiálu, jelikož reakce mezi aktivátorem a hliníkem ve formě pudru je silně

exotermická a navíc velmi rychlá. Dalším důležitým parametrem je vodní součinitel směsi, který musel být optimalizován z pohledu dobrého rozmíchání hliníkového pudru v alkalicky aktivované směsi, ale současně musela být po napěnění vzniklá pěna stabilní, aby nedošlo ke zborcení její struktury, propadu. Další studovanou možností napěnění alkalicky aktivované popílkové směsi je použití tzv. křemičitého úletu. Křemičitý úlet se využívá zejména jako přísada do vysokopevnostních betonů, kde doplňuje zrnitostní křivku až k nanometrovým částicím. Vlastní mechanismus napěnění alkalicky aktivovaných směsí byl objasněn nedlouho před vydáním **PV1** a spočívá v reakci volného křemíku, který je minoritně zastoupen v křemičitém úletu, s vodou, za vzniku vodíku. K napěnění na rozdíl od hliníkového pudru dochází až při vyšších teplotách (60 - 80 °C), což je výhodné z důvodu vzniku pravidelné struktury pěny. Pevnost a tepelná vodivost takto připravených pěn je plně srovnatelná s běžně používanými pěnovými betony nebo materiály typu Ytong, navíc tyto materiály poskytují velmi malé smrštění a při zahřívání až na 800 °C dochází také jen k malým změnám hmotnosti. Při vyšších teplotách začíná docházet k větším objemovým změnám a nárůstům pevností z důvodu částečného slinování. Vyžehnaný materiál nevykazuje mechanické poruchy a je na rozdíl od pěno betonů stabilní, jelikož u něj nedochází k rozpadu pojivové fáze, jejíž opětovná rehydratace vede časem ke zborcení celé struktury.

První výzkum alkalicky aktivovaných materiálů dodal zkušenosti a praxi s přípravou těchto materiálů. Použitá aluminosilikátová složka – úletový popílek, který obsahuje především skelnou fázi doprovázenou minoritně křemenem, mulitem a hematitem není z důvodu špatných texturních vlastností příliš vhodný pro katalytické a adsorpční aplikace. Proto byl pro následující práce zvolen za aluminosilikátovou surovinu přírodní zeolit.

## **5.1 PŘÍPRAVA PĚNOVÝCH MATERIÁLŮ NA BÁZI PŘÍRODNÍCH ZEOLITŮ**

Přírodní zeolit je snadno dostupná, ale charakterově velmi odlišná surovina na rozdíl od dříve používaného úletového popílku. Z hlediska struktury se jedná o krystalický materiál, se zcela jiným chemickým složením (poměr Si/Al, přítomnost dalších prvků, zejména alkálií) a velmi odlišnými reologickými vlastnostmi než měl dříve použitý úletový popílek. Z tohoto důvodu bylo prvním cílem optimalizovat složení alkalicky aktivované směsi a také vlastní podmínky aktivace. Samotná syntéza materiálů probíhala dle shodného schématu tzn. nejprve byl připraven odpovídající alkalický aktivátor (v tomto případě směs KOH + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), který byl přidán k aluminosilikátové složce (mletému přírodnímu zeolitu). Do zhomogenizované směsi byla přidána pěnotvorná přísada (Al pudr) a směs byla ponechána aktivovat a zrát. Tato optimalizace složení směsi a aktivačního postupu vyústila v podání patentové přihlášky, na jejímž základě byl udělen patent „Způsob výroby zeolitové pěny“ (**PV2**).

V prvních syntézách zeolitových pěny bylo k napěnění směsi využito hliníkového pudru (**PV2**, **PV4**), ale vzhledem ke stejným problémům, jaké se objevovaly u přípravy popílkových pěn, byl tento

později nahrazen roztokem peroxidu vodíku, jehož rozklad v alkalickém prostředí je pozvolný a nemá výrazné tepelné zbarvení (**PV2, PV5**).

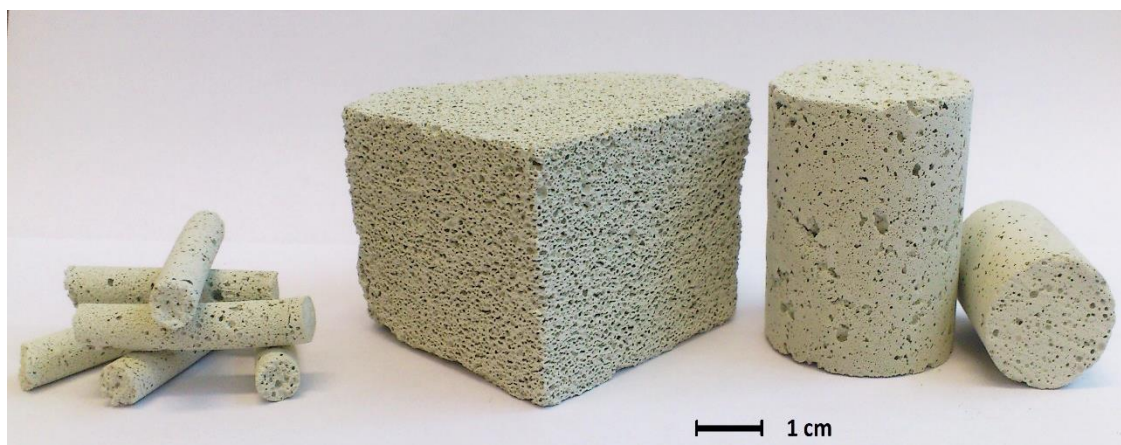
Výstupem první fáze výzkumu alkalické aktivace přírodního zeolitu bylo získání optimalizovaných hodnot parametrů směsi shrnuté v **PV2**:

- Silikátový modul alkalického aktivátoru ( $M_s$ ), definovaný jako molární poměr  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ , kde Me je Na nebo K: 1,2 - 1,8.
- Vodní součinitel směsi ( $w$ ), definovaný jako hmotnostní poměr celkového množství vody a aluminosilikátové složky ve směsi: 0,4 - 1,0.
- Celkový obsah alkálií ( $\text{Me}_2\text{O}$ , Me = Na a K): 5 - 15 % hmotn.
- Molární poměr  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ : 0,3 - 0,9.
- Obsah pěnotvorné přísady: do 2% hmot.
- Teplota aktivace: 20 - 80 °C.
- Doba aktivace: až 24 hodin.
- Doba zrání: 1 měsíc.

Optimální složení a podmínky pro přírodní zeolit zn. Klinofeed<sup>®</sup> se nacházejí zhruba uprostřed v patentu vymezených intervalů ( $M_s = 1,5$ ;  $w = 0,7$ ;  $\text{Me}_2\text{O} = 8,2$  a  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,56$ ), vyjma doby aktivace, která byla v následujících přípravách prodloužena na 48 hodin z důvodu lepšího proaktivování celého objemu připravované pěny.

Již od počátku výzkumu těchto materiálů bylo cíleno na pozdější využití alkalicky aktivovaných zeolitových pěn v chemickém průmyslu jako heterogenních katalyzátorů, katalyzátorových nosičů, filtračních vrstev ochraňujících katalytické lože nebo sorpčních a filtračních materiálů pro plyny a kapaliny. Použití v těchto oborech vyžaduje tvarované materiály, jelikož materiály v práškové podobě (např. přímo práškové přírodní zeolity) nelze využít v průtočných jednotkách hojně využívaných v chemickém průmyslu. Vzhledem k charakteru materiálů, u kterých dochází v průběhu přípravy k objemovým změnám, nelze na jedné straně využít běžně používané metody tvarování, jako jsou tabletace a extrudace a na druhé naopak lití do forem, protože použité směsi mají malý vodní součinitel a nemají dostatečně nízkou viskozitu, aby došlo k vyplnění forem pro uvažované průměry v rozmezí 3 až 10 mm. Alkalicky aktivované směsi lze litím zpracovávat do větších rozměrů a tyto následně dále upravovat např. obráběním - vrtáním kanálků, řezáním apod. (Obr.5). Tyto postupy jsou aplikovatelné pro speciální použití a speciální tvary, ale zejména pro použití v náplňových kolonách a reaktorech je nejschůdnější použití sypaného lože ve formě tablet/pelet/extrudátů.





*Obr. 5 Různé tvary připravených zeolitových pěn*

Z tohoto důvodu bylo dalším, neméně důležitým cílem, vyvinout metodu tvarování těchto materiálů aplikovatelnou v průmyslovém měřítku. Pro tvarování a přípravu pelet o různém průměru a průřezu (triloby, tetraloby apod.) byla použita metoda „napěnění do matrice“. Metoda spočívá v zasunutí matrice s hustou sítí otvorů o požadované velikosti a tvaru do alkalicky aktivované směsi smísené s pěnotvornou přísadou. V průběhu napěnění dochází k vyplnění jednotlivých otvorů vzniklou zeolitovou pěnou, která se aktivací zpevní a díky částečnému smrštění lze pelety z otvorů snadno vyjmout. Uvedenou metodu lze, zejména pro přípravu malých průměrů pelet, např. 2- 3 mm, použít i pro směsi bez přidané pěnotvorné přísady. Optimalizace tvarovacího postupu vyústila v podání patentové přihlášky, na jejímž základě byl udělen patent „Způsob peletizace zeolitové pěny“ (**PV3**). Uvedeným postupem byly vytvořeny pelety o kruhovém průřezu 3 až 8 mm v množství více než 1000 g, čímž byla ověřena použitelnost postupu i pro větší měřítko. Pro složité, nekruhové průřezy (např. tetralob) byla pro výrobu matrice použita metoda 3D tisku (Obr. 6).



*Obr. 6 Pelety zeolitových pěn s kruhovým průřezem (průměr 3 až 8 mm)(vlevo) a průřezem ve tvaru „tetralobu“ (průměr 5 mm)(vpravo)*

Uvedená metoda byla použita i pro výrobu pelet z pravého geopolymery připraveného alkalickou aktivací metakaolínu (Obr. 7). Jak se později ukázalo, tyto materiály nemají na rozdíl od zeolitových pěn téměř žádné smrštění a vyjmutí pelet z matrice je pak problematictější.



Obr. 7 Pelety geopolymerních pěn s kruhovým průřezem (průměr 5 mm)

Posledním řešeným požadavkem pro případné využití v průmyslovém měřítku je co nejvyšší pevnost připravených materiálů. Tento problém byl řešen formou přidavku vybrané přísady k alkalicky aktivované směsi. První zkoušky byly provedeny s přidavkem metakaolínu, který slouží k přípravě pravých geopolymery. Bohužel jeho použití nevykazovalo zlepšení pevností a to zejména u vzorků modifikovaných loužením pomocí kyseliny (bude diskutováno v následující části). Použití metakaolínu by ve výsledku obnášelo celkovou změnu kompozice aktivované směsi a její následnou optimalizaci. Z tohoto důvodu byly hledány další možnosti aditiv. V oblasti alkalických aktivací úletových popílků se, zejména jako „urychlovač“ tuhnutí, přidává CaO, který v pojivovém systému vytvoří částečný podíl C-S-H fáze, což vede ke zlepšení mechanických vlastností.[25,73] Přídavek CaO byl tedy vyzkoušen i pro přípravu zeolitových pěn. Výsledky byly velmi dobré při malém přidavku CaO (2,5% hm). Při větším obsahu docházelo vlivem rychlé reakce mezi CaO a aktivátorem ke vzniku Ca křemičitanů, směs velmi rychle tuhla a nebylo možné ji zpracovat do pelet, resp. vzniklé pelety byly poškozeny řadou prasklin, došlo k tzv. potrhání. Pevnost v břítu pelet s přidavkem 2,5% hm. CaO je v sušeném stavu asi 2x vyšší než u základní zeolitové pěny. Výrazný nárůst pevností je pozorován také u post-syntézně modifikovaných pelet pomocí loužení v kyselinách (bude diskutováno v následující části).

Na základě získaných výsledků byl jako další aditivum testován přídavek MgO. Přídavek MgO do směsi způsobil podobný nárůst pevnosti jako v případě CaO, ale do směsi je možné přidat mnohem větší množství MgO bez vlivu na zpracovatelnost směsi z hlediska rychlosti tuhnutí, protože jak se ukázalo, MgO reaguje s křemičitany alkalického aktivátoru výrazně pomaleji. Rozdílný přídavek MgO do směsi má vliv především na texturní vlastnosti, jak bude diskutováno v následující části. Získaná data opět vyústila v podání patentové přihlášky, na jejímž základě byl udělen patent „Způsob výroby zeolitové pěny“ (PV6).

## 5.2 POST-SYNTÉZNÍ MODIFIKACE

Základní post syntézní metoda pro úpravu chemických, acidobazických a texturních vlastností přírodních zeolitů a jiných zeolitových materiálů, je iontová výměna (IE), dealuminace prováděná nejčastěji loužením kyselinami nebo desilikace prováděná roztoky zásad (hydroxidů) [54,55,56]. Základním požadavkem při post-syntézní úpravě získaných pěnových pelet bylo modifikovat vlastnosti, zejména chemické a texturní, tak, aby byly zachovány současně i vhodné mechanické vlastnosti zaručující následnou použitelnost ve větších aplikacích. Modifikace pomocí loužení vodou, různými minerálními i organickými kyselinami a za různých podmínek (teplota, koncentrace, čas) jsou popsány v **PV2**, **PV4**, **PV5**, **PV6** a **PV7** a výsledky byly také prezentovány na konferenci SSC 2018 v Pardubicích.

### 5.2.1 Loužení

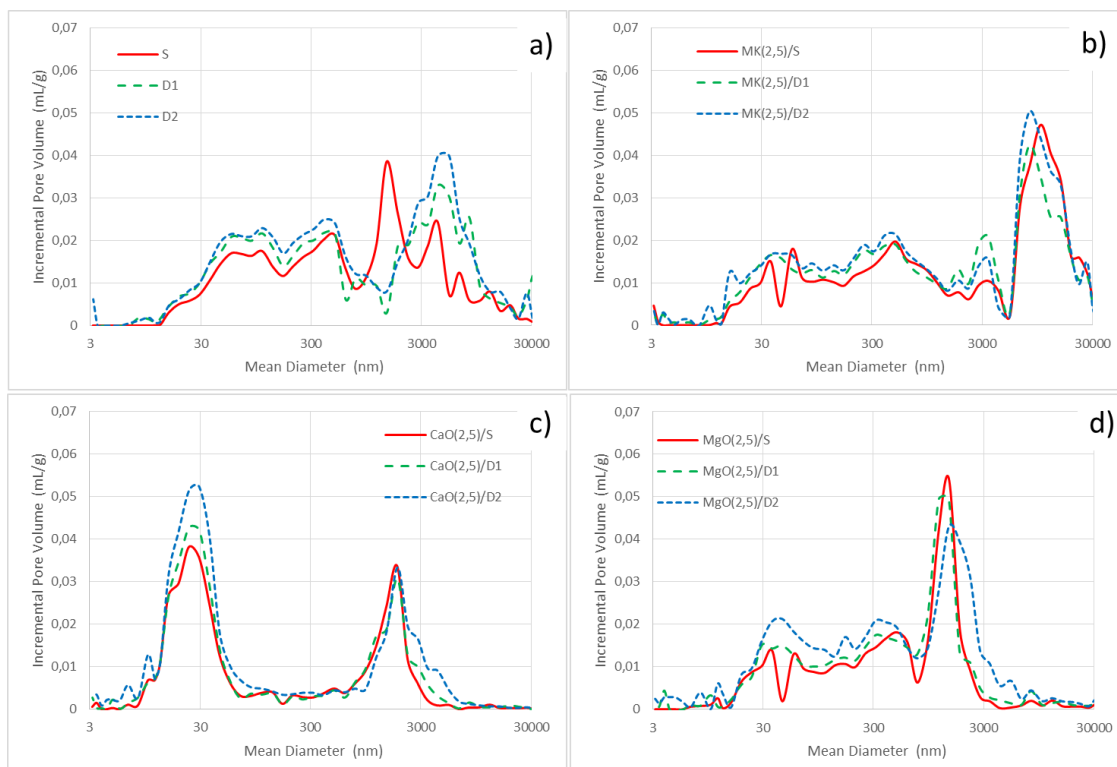
Zeolitové pěny obsahují po syntéze část nezreagovaného aktivátoru, který, jak se ukázalo na primárních zkušebních vzorcích, způsobuje po vyžhání, vznik skelné fáze tvořené sodnými a draselnými křemičitany. Tato skelná fáze sice zvyšuje pevnost vyrobených pelet, ale následně brání účinnému ošetření povrchu kyselinami při loužení. Z tohoto důvodu je nutné loužení provádět před případným žháním pelet. První testy také ukázaly, že pro odstranění tohoto přebytečného aktivátoru nelze použít pouze vymytí vodou, jelikož i při použití průtočného uspořádání dochází k velkému nárůstu pH na povrchu a uvnitř pelet a tím k napadení pojivové matrice, materiál ztrácí pevnost a dochází k tzv. křídování. Tomuto lze účinně zabránit použitím slabé kyseliny (0,01 M HCl – dále označení „D1 loužení“) ve velkém nadbytku (poměr zeolit:roztok = 1:20 až 1:30), která zneutralizuje přítomné alkálie. Jak ukazují výsledky, po tomto kroku má materiál velmi podobné chemické a acidobazické vlastnosti jako vstupní surovina - přírodní zeolit, avšak z pohledu textury byly do materiálu dodány makropóry, které v přírodním zeolitu téměř nevyskytují. Přítomnost makropórů na jedné straně zlepšuje propustnost a tím redukuje difúzní problémy a na druhé výrazně snižuje hmotnost sypaného lože.

V průběhu loužení D1 dochází k odstranění většiny sodíku a části draslíku, vápníku a hořčíku. Použití kyselin o vyšší koncentraci vede k postupnému vyloužení dalších složek - hliníku, železa a draslíku. Podobný efekt byl vysledován i u vlivu teploty a doby loužení při loužení 3M HCl (dále označení „D2 loužení“), které jsou detailně diskutovány v **PV7** spolu s vlivem použití jiného druhu kyseliny (minerální i organické) a vlivem žhání. V průběhu testů byl sledován výskyt prasklin u vzorků loužených koncentrovanými kyselinami (6M, částečně také u 3M), které jsou pravděpodobně vzniklé uvolněním pnutí po odstranění nadbytečného aktivátoru a dalších složek. Tento proces lze eliminovat použitím dvoustupňového loužení, kdy v prvním kroku (D1) dojde k odstranění nadbytečného alkalického aktivátoru a ve druhém (D2) k odstranění dalších složek a vyčištění systému mikro a mezo pórů. Při tomto postupu není struktura tak skokově namáhána a výskyt prasklin nebyl pozorován.

Jak dokládají výsledky XRD k výrazné změně v krystalické struktuře nedochází. V průběhu alkalické aktivace dochází k částečnému poklesu krystalinity, který je způsoben přítomností amorfního alkalického aktivátoru resp. pojivové matrice a částečným narušením zeolitové struktury v průběhu aktivace. Později, při použití loužení kyselinami, krystalinita narůstá až do koncentrace použité kyseliny 1M (HCl) a poté opět klesá spolu s postupným vznikem defektů vlivem úbytku hliníku. Při použití 6M HCl dochází k úplnému kolapsu zeolitové struktury a v difraktogramu jsou patrné již jen struktury doprovodných aluminosilikátových minerálů (živce, křemen). Změny ve struktuře ilustrují i změřená DRIFT spektra, na kterých je patrný posun hlavního pásu příslušejícímu vibracím Si-O-T skupin z původní polohy  $1060\text{ cm}^{-1}$  až na polohu okolo  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Tento posun je způsobený úbytkem hliníku v průběhu loužení.

Nejvýraznější změny jsou sledovány v textuře zeolitových pěn, kde dochází k postupnému uvolňování a čištění pórů přítomných v materiálu. Alkalická aktivace vede k poklesu objemu pórů na polovinu oproti přírodnímu zeolitu a celková plocha pórů klesá na čtvrtinu původní hodnoty. V průběhu loužení se vyčistí mezopóry, jejichž objem v průběhu narůstající koncentrace loužící kyseliny (do 3 M HCl) narůstá jen pozvolna a pak se téměř nemění. Naopak dochází k výraznému nárůstu objemu mikropórů a jejich postupné diferenciaci na póry o velikosti 0,8 – 0,9 nm; 1,0 – 1,1 nm a 1,3 – 1,5 nm. Objem mikro a mezo pórů je při použití D2 loužení téměř shodný. Při použití 6M HCl je již pozorován kolaps zeolitové struktury projevující se změnou v mikroporézní struktuře materiálu. Výsledky Hg porozimetrie ukazují u přírodního zeolitu přítomnost mezo a makro pórů s rozměry v rozmezí 3 až 200 nm a maximum okolo 45 nm. Po alkalické aktivaci křivka distribuce pórů plynule pokračuje od 3 nm až po makropóry s velikostí 950 nm. Další skupinou pórů přítomných v materiálu jsou makropóry o rozměru 950 – 3450 nm následované tzv. „super-makro“ póry s velikostí desítek až stovek  $\mu\text{m}$ . Zastoupení jednotlivých velikostí pórů (dle jejich intruzního objemu) je v případě D2 louženého vzorku ( $80^\circ\text{C}/6\text{h}$ ): póry 3-950 nm 47 % (z toho mezopóry 3-50 nm 10 %), póry 950-3450 nm 13 % a póry nad 3450 nm 40 %.

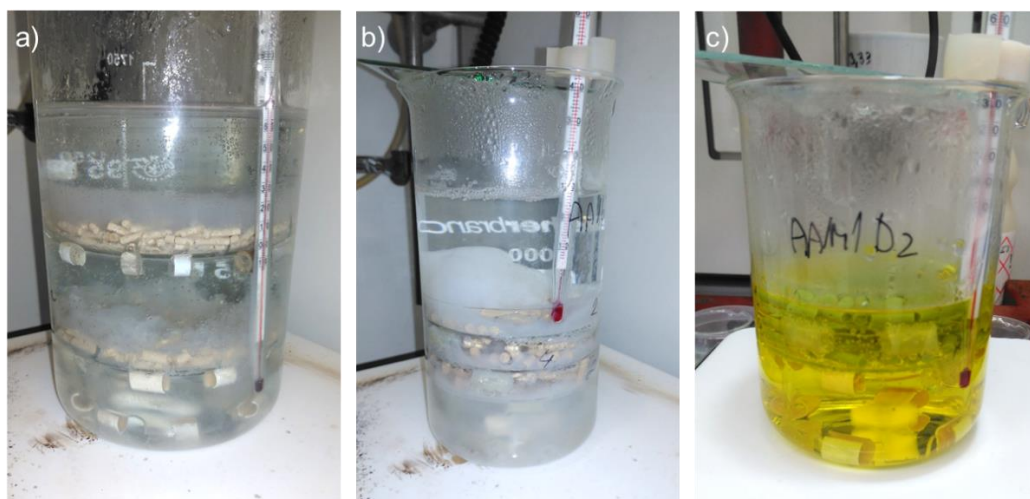
Zastoupení jednotlivých velikostí pórů se výrazně mění přidávkem aditiv zvyšujících pevnost pěnových materiálů. Zatímco v případě přidavku metakaolinu není změna tak výrazná (sledováno pouze maximum u pórů o velikosti 8 – 10  $\mu\text{m}$ ) je u vzorků s přidávkem MgO a zejména CaO patrná zcela jiná distribuce pórů související pravděpodobně s částečnou tvorbou rozdílné pojivové matrice. D1 a D2 loužení hořčík a vápník za struktury odstraní, následkem čehož dochází k nárůstu objemu pórů s rozměrem 3 – 50 nm o 50 % v případě MgO a o 200 až 350 % v případě CaO (Obr. 8) v porovnání se zeolitovou pěnou bez přidavku těchto aditiv (MgO/CaO).



Obr. 8 Hg porozimetrie - intruzní objem pórů zeolitové pěny (a) a s přidavkem 2,5% hm. metakaolínu (b), CaO (c) a MgO (d) (S – alkalicky aktivovaný vzorek, D1 – louženo 0,01M HCl, D2 – louženo 3M HCl)

Stejný modifikační postup (D1 a D2 loužení) byl použit u pelet „pravého“ geopolymerního přípraveného alkalickou aktivací metakaolínu. Ihned v počátečních testů se ukázalo, že složení pojivové matrice a struktura materiálu jsou evidentně zcela odlišné od pěn připravených alkalickou aktivací přírodního zeolitu (Obr. 9). Jak je z obrázku patrné, v případě geopolymerních pelet dochází (téměř okamžitě) k vylučování  $\text{SiO}_2$  gelu a následnému rozpadu pelet, zatímco zeolitové pelety jsou stálé a je pozorována pouze změna barvy roztoku způsobená Fe ionty vylouženými ze struktury aktivovaného zeolitu.

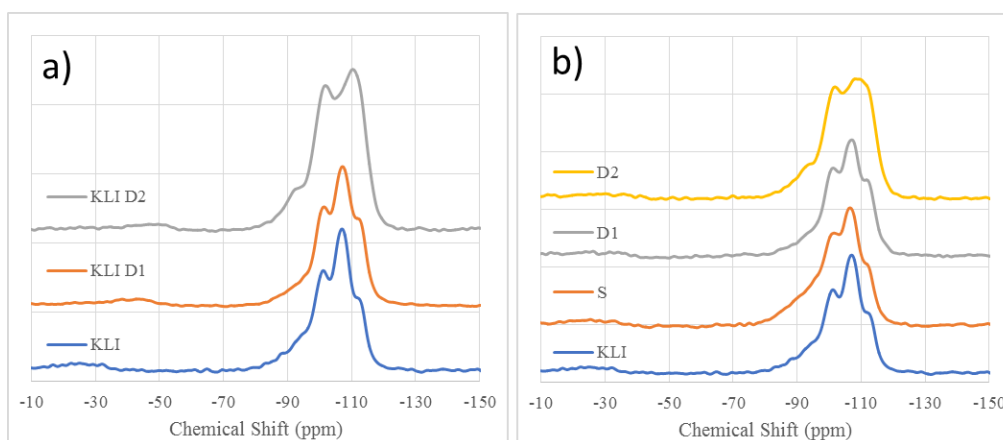




Obr. 9 Kyselé loužení geopolymerních pelet D1 (a), D2 (b) a pelet zeolitové pěny D2 (c)

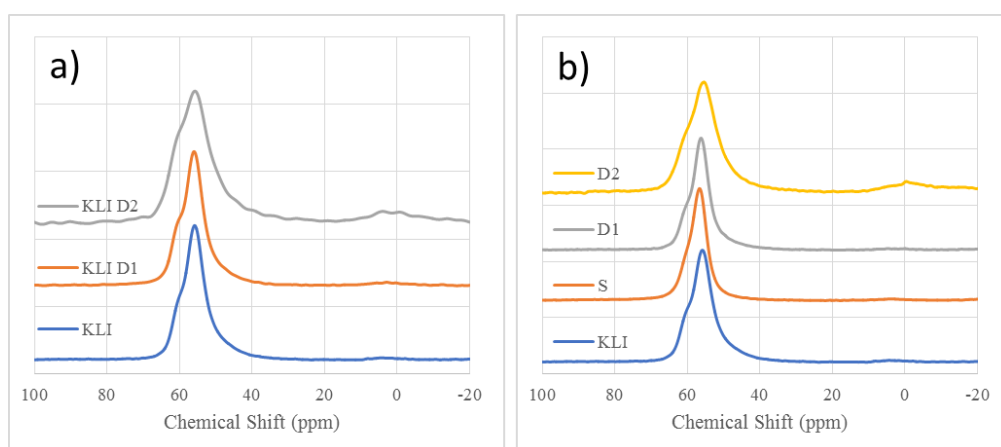
Materiály byly pro objasnění struktury pojivové matrice zeolitových pěn detailně zkoumány pomocí metody  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR a  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR. Měření proběhlo na surovém přírodním zeolitu (Obr. 10a) a vzorcích zeolitových pěn S, D1, D2 (Obr. 10b). Později byla tato řada ještě doplněna o loužením modifikovaný přírodní zeolit (D1 a D2).

Z hlediska struktury křemíku je patrné, že přírodní zeolit obsahuje převážně jednotky  $\text{Si}[\text{SiO}]_4$  (poloha 112 ppm), jednotky  $\text{Si}[\text{AlO}][\text{SiO}]_3$  (poloha 107 ppm) a jednotky  $\text{Si}[\text{OH}][\text{SiO}]_3$  (poloha 101 ppm). Po alkalické aktivaci je pozorován nárůst intenzity signálu na poloze 101 ppm. Tento signál se po D1 loužení opět vrací do původní polohy a materiál má identické spektrum jako přírodní zeolit. V případě D1 loužení přírodního zeolitu nedochází také k výrazným změnám a je pozorován pouze malý nárůst signálu s polohou 112 ppm. Loužení koncentrovanou kyselinou (D2) již vede k výrazným změnám ve struktuře přírodního zeolitu i alkalicky aktivovaného materiálu. Dochází k poklesu signálu na poloze 107 ppm a k nárůstu signálů na polohách 112 ppm a 101 ppm. Změny souvisí s odstraněním hliníku ze struktury a následným vznikem silanolových skupin.[22,74-76]



Obr. 10  $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR přírodního zeolitu (a) a alkalicky aktivovaného přírodního zeolitu (b) po loužení D1 a D2

Spektra  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR ukazují, že stejně jako v přírodním zeolitu (Obr. 11a) je v alkalicky aktivovaném materiálu Al přítomen výlučně v tetraedrické koordinaci s polohou 55 ppm odpovídající poly(sialát-siloxonátovým) jednotkám  $\text{Al}[\text{SiO}_4]$  (Obr. 11b).[16,22,74,75] Ve spektrech je patrné rozšíření píku směrem k 60 ppm, které odpovídá jednotkám, ve kterých je jedna pozice volná tj. obsahující aluminolovou skupinu  $\text{AlO}[\text{SiO}_3]$ . V průběhu alkalické aktivace dochází k redukci tohoto píku z důvodu navázání křemíku z alkalického aktivátoru na koncové aluminoly. Po loužení D1 má materiál opět spektrum identické s přírodním zeolitem, dojde k odstranění části křemíku. Razantnější odstranění Al je patrné u vzorku louženého D2, kde je mimo rozšíření na 60 ppm patrný také vznik oktaedrických jednotek  $[\text{AlO}_6]$  na pozici 0 ppm.



Obr. 11  $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR přírodního zeolitu (a) a alkalicky aktivovaného přírodního zeolitu (b) po loužení D1 a D2

Na základě získaných výsledků je možné říci, že materiál po D1 loužení je stejný jako vstupní přírodní zeolit nebo alkalicky aktivovaná pěna. V případě loužení D2 je patrné poškození zeolitové struktury a v materiálu je patrná převaha jednotek obsahujících zůstatky Lewisových center tvořených skupinami  $\text{AlO}^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  a  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ . V porovnání s  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektry pravých geopolymerů je zřetelný výrazný rozdíl způsobený jiným procesem vzniku materiálu.[24,25] Původní předpoklad, že pojivovou maticí tvoří N(K)-A-S-H gel, který vznikl částečným rozpuštěním zeolitu nebo doprovodných aluminosilikátů z řady jílu, živců a slíd se nepotvrdil. Na základě naměřených dat se lze spíše přiklonit k názoru, že pojivová matrice je téměř výlučně složená z můstků nebo krátkých řetězců tvořených tetraedry  $[\text{SiO}_4]$ , které jsou navázány na povrchové aluminoly přírodního zeolitu – klinoptilolitu, přítomné na povrchu jednotlivých zrn. Část Si řetězců také obsahuje volné konce se dvěma OH skupinami. Vzhledem k  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektrům tyto materiály splňují podmínku danou Davidovitssem (Al může být přítomen pouze a výlučně v koordinaci 4, tj. tetraedrické) a proto mohou být nazývány geopolymery. Nicméně, vzhledem k tomu, aby nedocházelo k záměnám, bude nadále toto označení v dizertační práci používáno výhradně pro materiály připravené alkalickou aktivací metakaolinu.

## 5.2.2 Příprava nanesených (mezi)vrstev a katalyzátorů

Loužením upravené pěnové materiály byly v další práci použity jako základní skelet pro následnou modifikaci spočívající v nanesení oxidických ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) a jiných ( $\text{MoC}_x$ ,  $\text{MoN}_x$ ) vrstev sloužících jako modifikované nosiče pro katalyzátory nebo přímo jako katalyzátory (**PV2**, **PV4**, **PV8** a **PV9**).

Možnost nanesení dalších vrstev byla ověřena různými postupy spočívajícími ve využití běžně dostupných technik, jako jsou např. homogenní precipitace, kde byla na povrchu zeolitové pěny vlivem rozkladu močoviny při vyšších teplotách ( $95\text{ }^\circ\text{C}$ ) vysrážena vrstva Al hydroxidů. Takto upravený nosič byl spolu s D2 pěnou a komerčním nosičem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Sasol) impregnován směsným vodným roztokem dusičnanu nikelnatého, fluoridu amonného a dodekawolframenu amonného na cílový obsah 5%hm. Ni, 1% F a 10% hm. W a získané katalyzátory byly použity pro deoxygenaci odpadních tuků (**PV8**, bude diskutováno v následující kapitole). Další metodou přípravy kompozitních katalyzátorů a nosičů byla impregnace a srážení. Metodou impregnace peroxidickým roztokem  $\text{TiO}_2$  byl připraven kompozitní nosič  $\text{TiO}_2/\text{ZF}$  a metodou srážení  $\text{SiO}_2$  struktur ze syntézního roztoku pro materiál SBA-15 byl připraven nosič  $\text{SiO}_2/\text{ZF}$ .

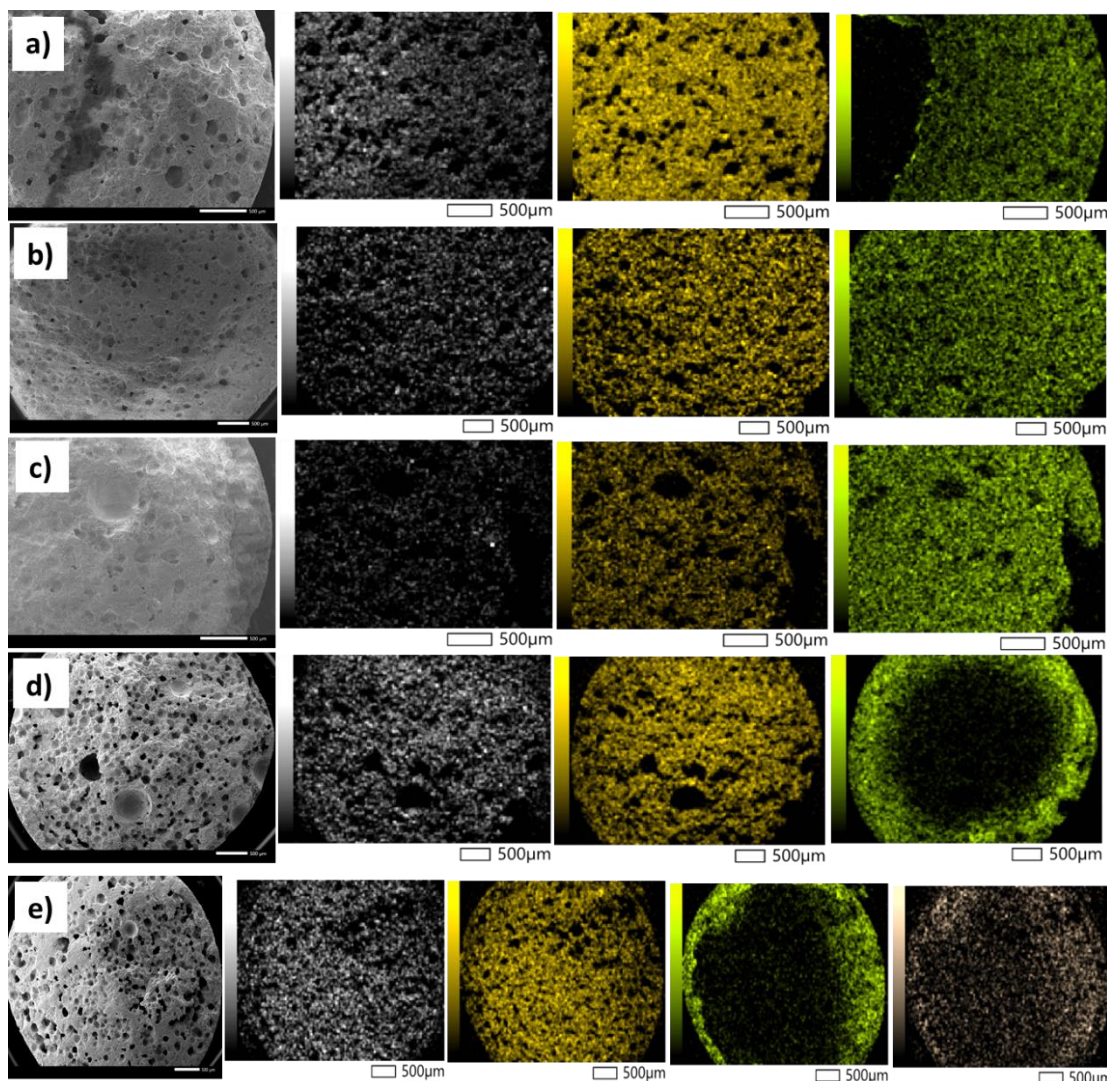
Metodou dle patentu CZ 307 632 (Tišler a kol., Způsob výroby molybdenového katalyzátoru) byly připraveny katalyzátory obsahující jako aktivní fázi nitrid nebo karbid molybdenu, který je ve formě vrstev umístěn uvnitř makropórů zeolitové pěny (**PV9**). Cílem bylo získat kompozitní materiál s velkými dutinami obsahující na stěnách částice karbidů a nitridů molybdenu. Důvodem byla skutečnost, že větší částice karbidové a nitridové fáze mají během reakcí lepší stabilitu a zvyšuje se tak odolnost vůči deaktivaci aktivní fáze oxidací [77,78]. Tyto kompozitní katalyzátory  $\text{MoN}_x/\text{ZF}$  a  $\text{MoC}_x/\text{ZF}$  se sice vyznačují tím, že mají malé měrné povrchy (okolo 20 - 30  $\text{m}^2/\text{g}$ ), ale jak ukázaly předchozí testy s nenosičovými katalyzátory ve formě nitridů a karbidů molybdenu, které byly dříve použity v řadě hydrodeoxygenačních (HDO) katalytických aplikací např. zpracování tuků získaných z řas rodu *Chlorella* nebo vyšších mastných kyselin, a které také mají nízké měrné povrchy, vykazují tyto katalyzátory i přes to velmi dobré výsledky a v budoucnu mohou nahradit starší typy HDO katalyzátorů založených na bázi sulfidů nebo drahých kovů.[79-81] Vzhledem k povaze těchto materiálů (nitridů a karbidů molybdenu) bude problematické vyrábět tvarované katalyzátory bez nosiče a právě příprava těchto kompozitních katalyzátorů ( $\text{MoN}_x/\text{ZF}$  a  $\text{MoC}_x/\text{ZF}$  a dalších kombinací NiMo nebo CoMo) by mohla být vhodnou alternativou ke klasickým nosičovým katalyzátorům využívajících jako aktivní fázi nitridy a karbidy molybdenu.[81]

Katalyzátory na bázi kobaltu využívající zeolitové pěny byly připraveny pro katalytický rozklad  $\text{N}_2\text{O}$  (výsledky katalytických testů budou diskutovány v následující kapitole). K přípravě kobaltových katalyzátorů byla použita připravená zeolitová pěna v podobě pelet o průměru 5 mm (AA-S), modifikovaná D2 loužením (AA-D) a iontovou výměnou (AA-N) pomocí 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $80\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$ ).



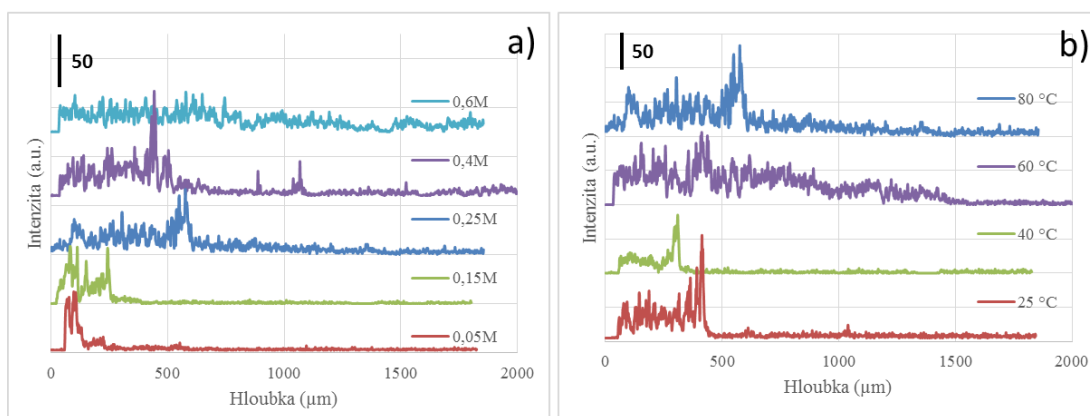
Pro porovnání byly také připraveny katalyzátory na komerčních nosičích  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sasol) a křemelině (Eurosupport Manufacturing, označované jako SiO<sub>2</sub>). K impregnaci byl použit roztok dusičnanu kobaltnatého s cílovým obsahem kobaltu v katalyzátoru 5% hm. Pro doplnění řady byly dodatečně přímou iontovou výměnou nemodifikovaných ZF pelet pomocí 0,25M roztoku Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, resp. směsného Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> roztoku ( $c_{Co}=0,2 \text{ mol dm}^{-3} + c_{Mn}=0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) připraveny ještě dva katalyzátory (AA-IE-Co a AA-IE-CoMn) (80°C/6h). U těchto katalyzátorů byl pozorován zajímavý jev a to, že aktivní kov (kobalt nebo kobalt s manganem) není v průřezu pelety rozmístěn rovnoměrně, ale vytváří tenkou vrstvu do hloubky cca. 0,5 – 1 mm pod povrch pelety.

Mapování průřezu pelety katalyzátorů pomocí metody SEM-EDS (Obr. 12) ukázalo, že v případě použití nosičů modifikované zeolitové pěny (AA-N a AA-D) dochází k rovnoměrné distribuci kobaltu po povrchu (Obr. 12b-c). V případě impregnace AA-S nosiče (Obr. 12a) je patrná oblast, která není pokryta kobaltem, což je způsobeno vysrážením Co hydroxidu v průběhu impregnace alkáliemi přítomnými v zeolitové pění a vzniklá vrstva brání dalšímu pronikání impregnačního roztoku do vnitřku pelety. Podobný efekt byl pozorován při metodě přípravy přímou iontovou výměnou. Na snímcích (Obr. 12d-e) je pozorován kobalt pouze na vnějším povrchu pelety ve formě prstence, hloubka průniku Co do pelety je asi 0,7 mm. Distribuce manganu ukazuje pokles obsahu od okraje ke středu, ale není, na rozdíl od kobaltu, patrná tak výrazná hraniční linie. Z hlediska obsahu alkálií je patrný pokles obsahu Na a K v pořadí AA-S-Co, AA-IE-Co/AA-IE-CoMn, AA-N-Co a AA-D-Co a jejich rovnoměrná distribuce v celém průřezu pelety.



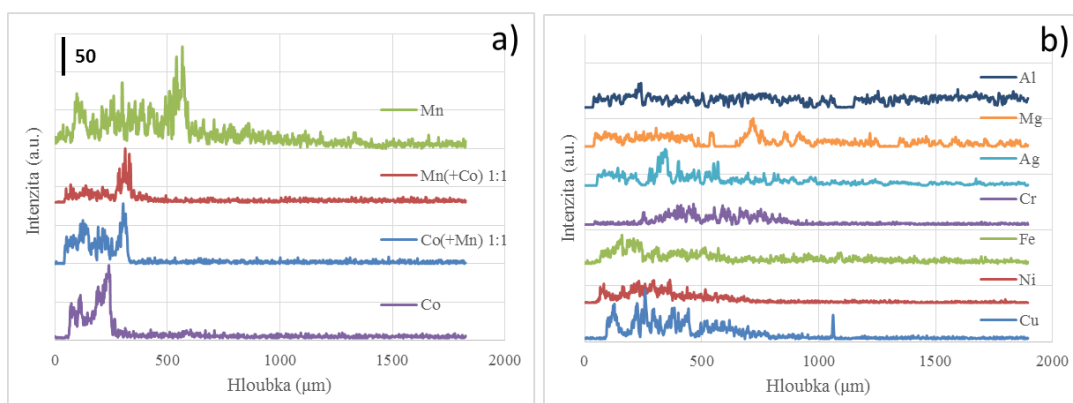
Obr. 12 SEM-EDS mapování sodíku (šedá), draslíku (žlutá), kobaltu (zelená) a manganu (hnědá) na katalyzátorech AA-S-Co (a), AA-N-Co (b), AA-D-Co (c), AA-IE-Co (d) a AA-IE-CoMn (f)

Vzhledem k průměrnému obsahu 5 % hm. kobaltu, resp. 5 % hm Co a 1 % hm. Mn je zřejmé, že vrstva s aktivním kovem obsahuje aktivního kovu mnohem více, řádově desítky %, což dále rozšiřuje možnosti použití alkalicky aktivovaných zeolitových pěn v oblasti katalyzátorů nebo adsorbentů, kde je důležitý vysoký obsah aktivní složky umístěný na povrchu pelety stejně jako v případě „egg-shell“ katalyzátorů. Z tohoto důvodu byl proces vzniku vrstvy obohacené o aktivní kov dále detailně studován. Z počátku byl za modelový kationt zvolen samotný  $Mn^{2+}$ , který při srážení poskytuje tmavě hnědé produkty a je tak dobře vizuálně rozpoznatelný, aby bylo možné pro prvotní vyhodnocení použít pouze optický mikroskop. Později byla provedena detailní analýza SEM-EDX s využitím liniového mapování obsahu prvků od okraje pelety ke středu. V první sérii (Obr. 13a) byl sledován vliv koncentrace roztoku, který ukázal, že se zvyšující se koncentrací dochází k pohybu hranice vrstvy směrem ke středu a hranice se „rozmyvá“ a není tak ostrá. Vliv na pohyb hranice má nejen koncentrace použitého roztoku, ale také teplota (Obr. 13b) nebo doba, po kterou je přímá IE prováděna.



Obr. 13 SEM-EDS liniové mapování manganu při různé koncentraci (80°C/6h) (a) a při různé teplotě (6h/0,25M)(b)

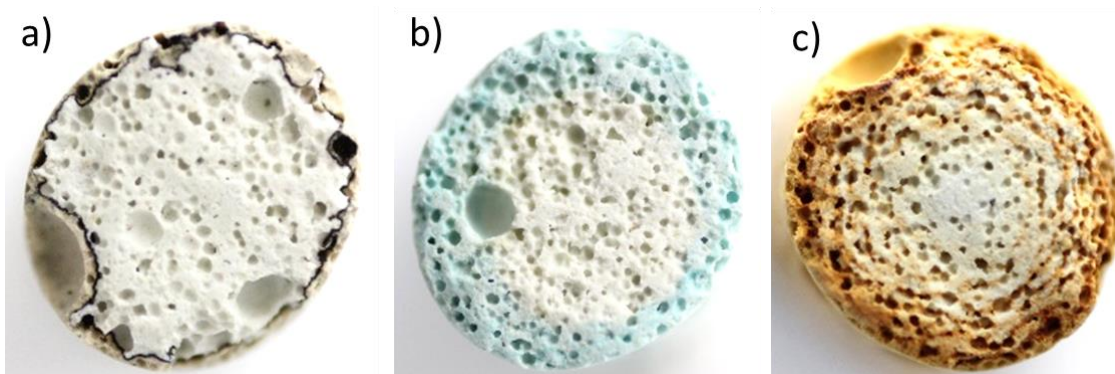
V případě směsi kationtů ( $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ) je pohyb hranice také závislý na poměru složek (Obr. 12e a Obr. 14a). Je patrné, že hranice a tvar profilu Co a Mn jsou v případě poměru 1:1 téměř identické, zatímco při poměru Co/Mn 4:1 je hranice pro Mn neostrá (Obr. 12e). Postup přípravy zeolitových pelet s dalšími aktivními kovy byl ověřen také pro další kationty, které se srážejí v prostředí hydroxidů (Obr. 14b).



Obr. 14 SEM-EDS liniové mapování manganu, kobaltu a směsi Co/Mn 1:1 (a) a dalších prvků (Cu, Ni, Fe, Cr, Ag, Mg, Al) (b) při konstantních podmínkách (80 °C/6 h)

Jak je z profilů a fotografií nábrusů pelet patrné (Obr. 15) pro každý kationt je hranice a její ostrost jiná. Zatímco pro Cu, Ni, Ag a dříve sledované Co a Mn je hranice ostrá, je u Fe pokles koncentrace v profilu pozvolný. Velice zajímavý profil má Cr, u kterého došlo k vytvoření mezivrstvy cca. v hloubce 250 až 800  $\mu\text{m}$ . Naopak Mg a Al nevykazují výrazné maximum a jsou rozptýleny v celém průřezu rovnoměrně.

Vysvětlení tvorby vrstev tedy spočívá v postupném srážení kationtu vlivem difuze alkálií z pelety ven. V určité hloubce dojde k vytvoření vrstvy, která dále brání pronikání kationtu do vnitřku pelety. Tvar a umístění profilu také závisí na pH při kterém ke srážení daného kationtu dochází. Z tohoto důvodu není pozorováno maximum pro Mg, ke kterému dochází až při relativně vysokém pH.



Obr. 15 „Egg-shell“ pelety zeolitových pěn s vrstvou Mn (0,05M)(a), Cu (0,25M)(b) a Fe (0,25M)(c)

Ze získaných výsledků je patrné, že postup je univerzální pro veškeré kationty, u kterých dochází ke srážení v alkalickém prostředí. Z tohoto důvodu byla na tento postup zpracována patentová přihláška PV 2019-92, která byla 18. 2. 2019 podána na Úřad průmyslového vlastnictví (ÚPV) (**PV10**).

### 5.3 APLIKACE PŘIPRAVENÝCH MATERIÁLŮ

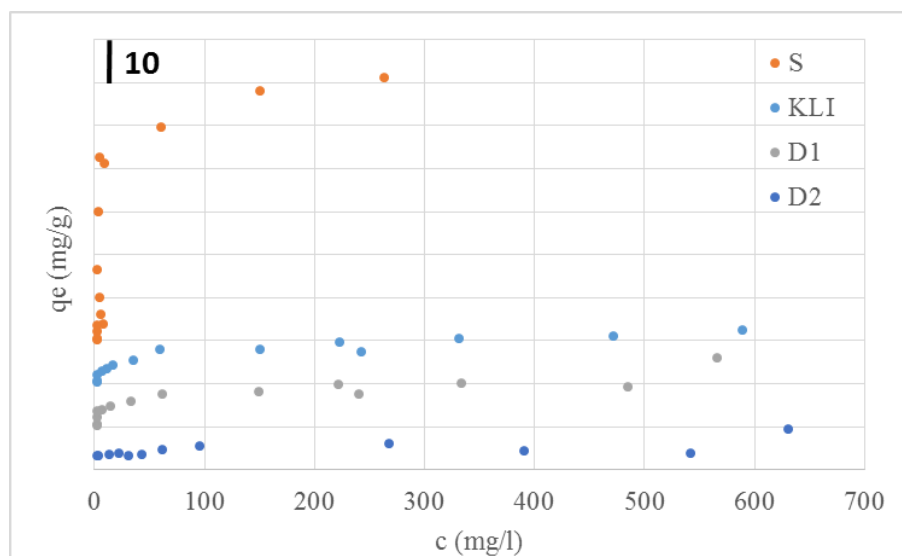
Jak je patrné z části věnované přípravám a modifikacím, nově připravené materiály skrývají značný aplikační potenciál, který je a bude i nadále ověřován v UniCRE ve formě dílčích nebo samostatných výzkumných projektů a prací a ve spolupráci s dalšími partnery (Zemědělská univerzita Praha, VŠCHT Praha, Dekonta a.s. atd.).

#### 5.3.1 Adsorpční aplikace zeolitových pěn

Jak ukazují výsledky  $\text{NH}_3$ -TPD a  $\text{CO}_2$ -TGA experimentů charakterizující acidobazické vlastnosti těchto materiálů (**PV4**, **PV5**, **PV7**), základním použitím mohou být, stejně jako v případě přírodních zeolitů, adsorpční aplikace pro různé plyny. Zde je možné uplatnit jednak kyselost vlastního zeolitu, ale na druhé straně také bazicitu materiálu díky přítomnosti nadbytečného aktivátoru. Podstatnou výhodou, v porovnání s přírodním zeolitem, je nižší objemová hmotnost materiálu, což snižuje konstrukční náklady na zařízení, ale také vyšší objem mezo- a makropórů.

Připravené a modifikované alkalicky aktivované přírodní zeolity byly ve spolupráci v rámci bakalářské práce (M. Kočí, Univerzita Pardubice) studovány při adsorpci  $\text{Zn}^{2+}$  iontů (Obr. 16). Dosažené výsledky ukazují prakticky shodné adsorpční křivky pro přírodní zeolit a D1 modifikovanou zeolitovou pěnu a opět tím potvrzují, že tyto materiály jsou z mnoha pohledů téměř identické. D2 materiál má sorpční vlastnosti výrazně horší, což odpovídá změnám ve struktuře klinoptilolitu vlivem loužení silnou kyselinou. Na druhé straně jsou pozorovány několikanásobně lepší adsorpční vlastnosti surové alkalicky

aktivované pěny. Za tento nárůst je zodpovědný proces srážení  $Zn(OH)_2$  vlivem alkálií přítomných v materiálu. Jedná se o stejný proces, který vede k tvorbě vrstev jednotlivých kationtů v zeolitových peletách popsany v předchozí kapitole.



Obr. 16 Vlastnosti přírodního zeolitu a pelet zeolitových pěn při adsorpci  $Zn^{2+}$

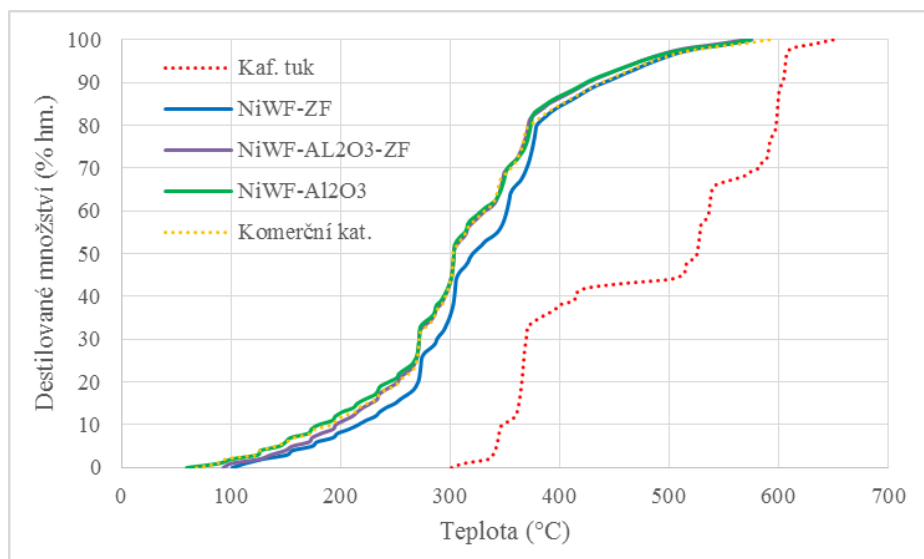
Uvedené výsledky ukazují na možnost použití těchto materiálů jako adsorbentů v havarijních situacích, kdy došlo např. ke kontaminaci vod a je potřeba nárazově a rychle odstranit a zafixovat větší množství kontaminantu ve formě nerozpustného hydroxidu nebo oxidu daného kationtu. Vlastní podmínky provozu a stabilita sorbentu budou dále studovány v navazující diplomové práci řešené v rámci centra UniCRE.

### 5.3.2 Katalytické aplikace zeolitových pěn

Katalytické aplikace byly u materiálů na bázi alkalicky aktivovaných zeolitových pěn ověřeny při deoxygenaci odpadních (kafilerních) tuků (PV8) a při katalytickém rozkladu  $N_2O$ .

Odpadní (kafilerní) tuky mají v současné době jen omezené použití a představují další možnou náhradu paliv (benzín, motorová nafta) vyrobených z ropy. Zpracování na biopaliva esterifikací naráží na některá omezení (obsah kovů, fosforu a volných mastných kyselin), které ale pro hydrorafinační postupy omezením nejsou. Jak ukazují získané výsledky, katalyzátory na bázi zeolitových pěn jsou v aktivitě schopné konkurovat komerčním katalyzátorů a to i přes velmi malé měrné povrchy (Obr. 17).





Obr. 17 SimDis křivky suroviny (kafilerního tuku) a produktů po deoxygenaci

Katalyzátor NiWF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZF vykazoval nejlepší aktivitu a na kapalné produkty převedl více než 74 % hmoty původního odpadního tuku, přičemž 48 % připadá na produkty s teplotou varu 220 – 340 °C odpovídající složení frakci C5 – C19, které jsou využitelné jako motorová paliva (benzín, motorová nafta) a 14 % připadá na produkty s teplotou varu 50 – 200 °C odpovídající složení frakci C5 – C12. Z celkového vstupního množství odpadního tuku bylo 11 % převedeno na plynné produkty

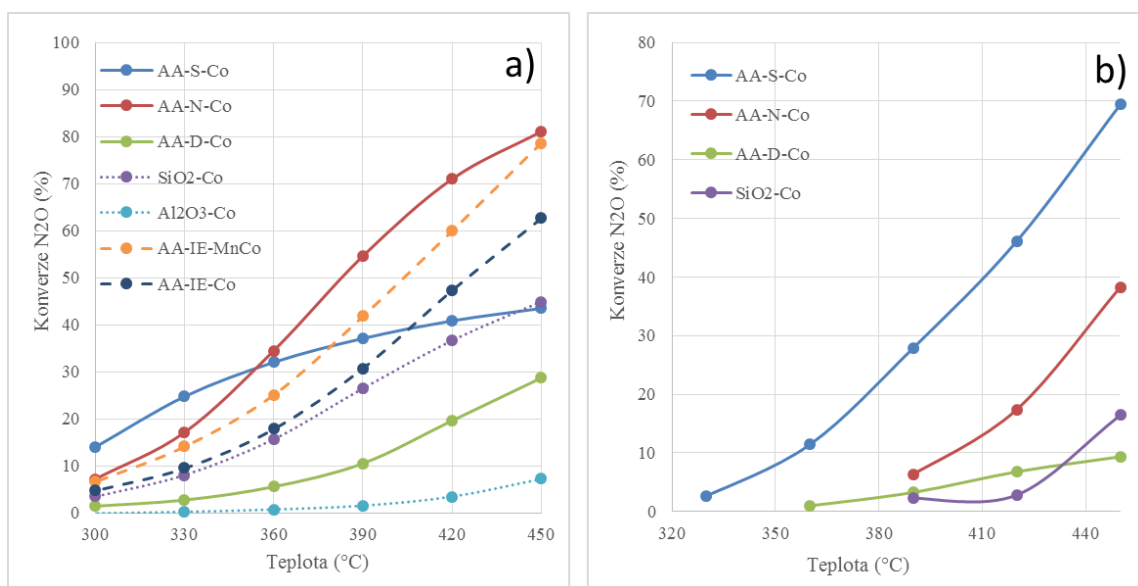
Plynné produkty a přítomnost produktů s nižší teplotou varu než 220 °C je způsobena hydrokrakovací aktivitou v důsledku přítomnosti wolframu a deoxygenační aktivitou v důsledku přítomnosti niklu. Hlavní složkou plynných produktů je CO<sub>2</sub> v důsledku dekarboxylačních reakcí a dále uhlovodíky C1 – C4 vzniklé v důsledku hydrokrakovacích reakcí.

Vzhledem k novosti použitých typů katalyzátorů (v publikaci jsou mimo katalyzátorů na bázi zeolitových pěn, které zatím nebyly nikde popsány, použity také zatím nepublikované nikde katalyzátory na bázi znělce) je obtížné provádět porovnání s dalšími jinde popsanými výsledky. Reakce byla prováděna ve vsádkovém reaktoru, což není při těchto reakcích běžné, ale na rozdíl od výsledků z jiných studií nebyla vstupní surovina (kafilerní tuk) mísená s dalšími organickými frakcemi, které usnadňují zpracování.[82-85]

Další katalytickou aplikací ověřující použitelnost zeolitových pěn připravených alkalickou aktivací přírodního zeolitu resp. katalyzátorů z nich připravených, byl katalytický rozklad oxidu dusného (N<sub>2</sub>O), který je důležitou znečišťující látkou přispívající ke skleníkovému efektu. Největším zdrojem emisí N<sub>2</sub>O jsou odpadní plyny ze zařízení na výrobu kyseliny dusičné. Jednou z možností odstranění N<sub>2</sub>O je nízkoteplotní katalytický rozklad na dusík a kyslík. Tento postup nabízí atraktivní řešení pro snížení emisí N<sub>2</sub>O v koncovém plynu ze zařízení, umožňuje použít stávající technologie a vlastní proces nevyžaduje přidání redukčního činidla.[86]

Velmi dobré výsledky vykazují katalyzátory na bázi kobaltu. Použití katalyzátorů na bázi zeolitových pěn nabídlo vhodnou alternativu ke stávajícím deN<sub>2</sub>O katalyzátorům využívajících jako nosiče různých monolitů, sít, a keramických pěn [87-92] nebo katalyzátorům nenosičovým (tabletové či extrudované objemové katalyzátory) [93,94].

Připravené kobaltové katalyzátory byly testovány v laboratorních jednotkách Institutu Enviromentálních Technologii VŠB-TUO za definovaných podmínek (1000 ppm N<sub>2</sub>O v N<sub>2</sub>, 300 až 450 °C). Výsledky teplotních závislostí konverzí N<sub>2</sub>O při použití peletovaných katalyzátorů (Obr. 18a) ukazují významné rozdíly v aktivitách mezi jednotlivými katalyzátory způsobené rozdílnými vlastnostmi (chemické složení, textura, acidobazické vlastnosti, redukovatelnost).



Obr. 18 Konverze N<sub>2</sub>O na katalyzátoru ve formě pelet (a) a konverze N<sub>2</sub>O při použití drceného katalyzátoru (b)

Katalyzátor připravený na komerčním Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nosiči (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co) vykazuje velmi malou konverzi N<sub>2</sub>O (při 450 °C pouze 7%) a to i přesto, že má ze všech katalyzátorů nejvyšší měrný povrch. Jak dokládá H<sub>2</sub>-TPR, malá katalytická aktivita je způsobena tvorbou těžko redukovatelných částic, které se nemohou účastnit N<sub>2</sub>O rozkladu. Oproti tomu druhý katalyzátor na komerčním nosiči křemelina (SiO<sub>2</sub>-Co) vykazuje aktivitu relativně vysokou (konverze N<sub>2</sub>O při 450 °C je téměř 45%) z důvodu lepší redukovatelnosti kobaltových částic. Konverze N<sub>2</sub>O na kobaltových katalyzátorech připravených na různě modifikovaných zeolitových pěnách roste v pořadí AA-D-Co → AA-S-Co → AA-N-Co s konverzemi N<sub>2</sub>O 29%, 43 % resp. 81 % při 450 °C. Pořadí koreluje s daty získanými z TPR (Tab. 2).

Tab. 2 Redukovatelnost kobaltových katalyzátorů (H<sub>2</sub>-TPR)

Sample	c <sub>SUM</sub> (μmol/g)	T <sub>max1</sub> (°C)	c <sub>max1</sub> (μmol/g)	P <sub>max1</sub> (%)	T <sub>max2</sub> (°C)	c <sub>max2</sub> (μmol/g)	P <sub>max2</sub> (%)	T <sub>max3</sub> (°C)	c <sub>max3</sub> (μmol/g)	P <sub>max3</sub> (%)
AA-S-Co	360	289	77	21	330	218	61	478	65	19
AA-N-Co	875	304	704	80	483	171	20	-	-	-
AA-D-Co	260	284	76	29	306	184	71	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co	109	-	-	-	435	85	80	479	24	20
SiO <sub>2</sub> -Co	878	290	281	32	410	597	68	-	-	-
AA-IE-Co	176	222	60	34	418	116	66	-	-	-
AA-IE-MnCo	500	239	337	67	303	163	33	-	-	-

Na základě NH<sub>3</sub>-TPD analýz (Tab. 3) je možné vypořadovat, že na aktivitu má vliv také přítomnost kyselých center, která je v případě AA-N-Co nejvyšší ze všech sledovaných katalyzátorů, následovaná AA-IE-Co a AA-IE-CoMn, jejichž aktivita je při rozkladu N<sub>2</sub>O také vysoká (konverze při 450 °C 63%, resp. 79%).

Tab. 3 Kyselost kobaltových katalyzátorů (NH<sub>3</sub>-TPD)

Sample	c <sub>SUM</sub> (μmol/g)	T <sub>max1</sub> (°C)	c <sub>max1</sub> (μmol/g)	P <sub>max1</sub> (%)	T <sub>max2</sub> (°C)	c <sub>max2</sub> (μmol/g)	P <sub>max2</sub> (%)	T <sub>max3</sub> (°C)	c <sub>max3</sub> (μmol/g)	P <sub>max3</sub> (%)
AA-S-Co	501	175	501	100	-	-	-	-	-	-
AA-N-Co	1542	173	1313	85	390	229	15	-	-	-
AA-D-Co	593	158	446	75	255	70	12	382	77	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co	296	173	178	60	283	118	40	-	-	-
SiO <sub>2</sub> -Co	112	158	112	100	-	-	-	-	-	-
AA-IE-Co	1446	178	1379	95	247	27	2	362	40	3
AA-IE-MnCo	1211	187	1211	100	-	-	-	-	-	-

Rozdílný tvar křivky konverzí katalyzátoru AA-S-Co ukazuje na možný vliv textury, který byl ověřen na katalytických testech provedených v malém laboratorním reaktoru s využitím nadrceného katalyzátoru na frakci 160 – 315 μm. Pořadí N<sub>2</sub>O konverzí katalyzátorů získané s využitím pelet (Obr. 18a) a drcených katalyzátorů (Obr. 18b) je rozdílné, což ukazuje, že je kinetika reakce ovlivněna texturními vlastnostmi katalyzátorů a výrazný vliv má vnitřní difuze.

Konverze N<sub>2</sub>O při stejných reakčních podmínkách byla použita pro výpočet reakčních rychlostí. Za předpokladu, že rychlost reakce na drceném katalyzátoru není ovlivněna vnitřní difuzí, může být použita k porovnání vlivu difuze u pelet. Kinetická konstanta  $k$  (m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>kg<sup>-1</sup>) pro pelety ( $k_{pelety}$ ) a drcený katalyzátor ( $k_{zrno}$ ) byla vypočtena z konverze N<sub>2</sub>O ( $X_{N_2O}$ ) při teplotě 450 °C, podle vztahu:

$$k = \ln\left(\frac{1}{1 - X_{N_2O}}\right) / \frac{m}{\dot{V}}$$

kde  $m$  (kg) je hmotnost aktivní fáze v peletě nebo drceném katalyzátoru a  $\dot{V}$  (m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>) je celkový průtok plynu. Podíl kinetických konstant pro pelety a drcený katalyzátor pak udává tzv. vnitřní faktor účinnosti  $\eta$ . [94]



Tab. 4 Rychlostní konstanty kobaltových katalyzátorů pro pelety a drcené katalyzátory

Parametr katalyzátoru	AA-S-Co	AA-N-Co	AA-D-Co	SiO <sub>2</sub> -Co
<b>k_pelety</b> (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>3</sup>	0,81	2,67	0,58	0,83
<b>k_zrno</b> (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>3</sup>	6,58	2,68	0,54	1,00
<b>η</b>	0,12	1,00	1,06	0,83

Vnitřní faktor účinnosti  $\eta$  (podíl  $k_{\text{pellet}}/k_{\text{zrno}}$ ) je v případě katalyzátoru AA-S-Co pouze 0,12, zatímco katalyzátory AA-N-Co a AA-D-Co mají hodnotu velmi blízkou jedné (1,00 resp. 1,06) a je tedy zřejmé, že tyto katalyzátory na rozdíl od AA-S-Co nejsou ovlivněny vnitřní difuzí (Tab. 4). Vliv vnitřní difuze Co katalyzátoru na komerčním křemelinovém nosiči (SiO<sub>2</sub>-Co) není také tak výrazný ( $\eta = 0,83$ ), katalyzátor na komerčním nosiči Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při daných experimentálních podmínkách nevykazoval žádnou (měřitelnou) aktivitu.

Uvedené katalyzátory vykazují za shodných podmínek vyšší konverze N<sub>2</sub>O v porovnání s jinými dříve studovanými typy kobaltových katalyzátorů, u kterých bylo dosaženo konverze N<sub>2</sub>O pouze 50% resp. 65% při 450 °C v případě impregnovaného katalyzátoru Co/TiO<sub>2</sub> nebo Co/MgAl oxid (MgAl hydrotalcitový prekurzor).[95] Vyšších konverzí je u kobaltových katalyzátorů dosaženo v případě použití CoMnAl směsných oxidů získaných žiháním hydrotalcitového prekurzoru (poměr CoMnAl = 4:1:1). [91] Kobaltové katalyzátory jsou také vhodnou alternativou ke katalyzátorům na bázi vzácných kovů (Ru, Rh, Pd), které poskytují velmi dobré výsledky a vysoké konverze při mírnějších podmínkách, ale na druhé straně je limitujícím faktorem dostupnost a cena těchto kovů.[96]

Získané výsledky ukazují, že aktivní fáze nanosená na nosič s vysokým měrným povrchem ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nemusí být nejvýhodnějším řešením z důvodu přítomnosti špatně redukovatelných druhů kobaltu. Alternativou mohou být makroporézní pěnové nosiče na bázi alkalicky aktivovaných přírodních zeolitů s vhodnou post-syntézni modifikací nebo vhodným způsobem přípravy vlastního katalyzátoru. Výhodou těchto materiálů je v neposlední řadě také snadnost syntézy a nízká cena, což splňuje požadavky průmyslu a případnou pozdější aplikaci ve větším měřítku. V dalším výzkumu bude zkoumána katalytická aktivita aktivní fáze na bázi kobaltu nanosená na pěnový nosič s dalšími promotory např. cesiem nebo přidavkem dalších prvků např. manganu a ceru. Důležité bude optimalizovat množství a poměr dopantů a v neposlední řadě také optimalizovat vlastní výrobní postupy výroby zeolitové pěny pro získání optimálního rozložení aktivní fáze na jejím povrchu.

## 6 ZÁVĚR

Alkalická aktivace aluminosilikátových složek je hojně využívána ve stavebním průmyslu a jejímu většímu rozšíření brání zejména cenové nároky spojené se surovinami pro alkalický aktivátor, zatímco vlastní aluminosilikátová složka vychází obvykle z odpadních složek nebo běžně dostupných minerálů a hornin. Použití těchto materiálů v chemickém průmyslu, konkrétně v katalýze a sorpčních aplikacích bylo doposud omezeno pouze na několik málo studií zaměřených především na tzv. geopolymery tj. materiály připravené alkalickou aktivací metakaolinu. Uvedená práce významnou měrou rozšiřuje a zpřesňuje pohled na tyto materiály a jejich použitelnost právě v těchto oborech. Studie ukázala na unikátní vlastnosti alkalicky aktivovaných zeolitových pěn připravených z přírodních zeolitů a na obrovský potenciál následného využití právě v katalytických a adsorpčních aplikacích. Unikátnost výsledků byla potvrzena udělením tří patentů na výrobu, modifikaci a tvarování zeolitových pěn a podáním další patentové přihlášky, která se zabývá konkrétní přípravou katalytických/adsorpčních materiálů.

Alkalická aktivace přírodního zeolitu pomocí směsného aktivátoru tvořeného hydroxidem draselným a křemičitanem sodným vede k produkci pevných a tepelně odolných pěnových materiálů, které si částečně zachovávají strukturu přírodního zeolitu klinoptilolitu a navíc poskytují mezo- a makropóry, které zpřístupňují celý vnitřní povrch katalyzátoru/adsorbentu. Přítomnost těchto pórů je důležitá nejen pro transport složek, ale také výrazně snižuje hmotnost lože, což je důležité pro případné využití ve větším měřítku z hlediska konstrukcí kolon a adsorbérů.

Loužením materiálů kyselinami dochází k úpravě texturních vlastností (vyčištění a tvorba nových pórů) a snížení obsahu doprovodných prvků (Al, Na, K, Fe, Ca, Mg...), které byly obsaženy v původní surovině tj. přírodním zeolitu a tím ke zvýšení poměru Si/Al. Těmito postupy, ve spolupráci s dalšími modifikacemi, je možné kontrolovat acidobazické vlastnosti tj. sílu a množství aktivních míst a připravit materiály vhodné pro danou aplikaci.

V průběhu studia byla použitelnost těchto materiálů ověřena při dvou zcela odlišných katalytických aplikacích - deoxygenaci odpadních tuků a katalytickém rozkladu  $N_2O$ . Získané výsledky jednoznačně ukazují na použitelnost těchto materiálů v katalytických aplikacích a připravené katalyzátory jsou schopné v tomto pohledu konkurovat komerčním nebo jiným dříve v daném procesu studovaným katalyzátorům. K převedení do průmyslových aplikací je samozřejmě dlouhá cesta obnášející dlouhodobé testování a kontrolu stability, nicméně jedním z důležitých parametrů v průmyslových aplikacích je cena a ta je díky používaným surovinám a následným postupům velice příznivá. Tyto materiály jsou natolik zajímavé, že bude výzkum zaměřený na další zlepšování vlastností, ale zejména na jejich širší použití a aplikaci v průmyslovém měřítku pokračovat i nadále v rámci projektů a spoluprací realizovaných ve výzkumném centru UniCRE nebo ve spolupráci s dalšími akademickými i komerčními partnery.

## 7 LITERATURA

- [1] Česká rozvojová agentura o.p.s., Současný stav výzkumu v oblasti geopolimerů. Praha, ISBN 80-270-3916-9 (2005).
- [2] J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer, Alkali activated materials, State-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM, Springer Science & Business Media, Holandsko, ISBN 9789400776715 (2013).
- [3] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials* 22, 1305–1314 (2008).
- [4] D. M. Roy, Alkali-activated cements, opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research* 29, 249-254 (1999).
- [5] V. D. Glukhovskiy, Gruntosilikaty. Gosstroyizdat, Kiev (1959)
- [6] F. Škvára, Alkalicky aktivované materiály - geopolymery. Informátor: Česká společnost pro výzkum a využití jílu 37, 1-3 (2007).
- [7] P. Lattenberg, Barevné možnosti umělých pískovců na geopolymerní bázi. Bakalářská práce, VUT Brno (2011).
- [8] F. Škvára, Alkali activated materil or geopolymers. *Ceramics – Silikáty* 51 (3), 173-177 (2007).
- [9] T. Machovský, Testování reaktivity surovin pro geopolimeraci. Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati, Zlín (2009).
- [10] L. Yun-Ming, H. Cheng-Yong, M. M. Al Bakri, K. Hussin, Structure and properties of clay-based geopolimer cements: A review. *Progress in Materials Science* 83, 595–629 (2016).
- [11] M. Steinerová, Microporous inorganic polymers based on metakaolinite and their open porosity structure of 10 – 20 nm in diameter. *NanoCon 2010* (2010).
- [12] M. R. Rowles, The structural nature of aluminosilicate inorganic polymers: A macro to nanoscale study. Thesis, Curtin University of Technology (2004), on-line <https://espace.curtin.edu.au/handle/20.500.11937/1641>
- [13] C. Shi, D. M. Roy, P. Krivenko, Alkali-activated cements and concretes. CRC Press, London, ISBN 9780429180712 (2003), on-line [https://issuu.com/a.benson/docs/caijun\\_shi\\_della\\_roy\\_pavel\\_krivenko-alkali\\_activ](https://issuu.com/a.benson/docs/caijun_shi_della_roy_pavel_krivenko-alkali_activ)
- [14] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, Geopolymer Technology: The Current State of the Art. *Journal of Materials Science* 42, 2917–2933 (2007).
- [15] P. Šístková, Vliv anorganických příměsí na redukci smrštění alkalicky aktivovaných materiálů. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně (2015).

- [16] R. Slavík, Reakční podmínky geopolymrace. Teze dizertační práce. Univerzita Tomáše Bati, Zlín (2009).
- [17] H. Xu, J. S. J. van Deventer, The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59, 247–266 (2000).
- [18] A. V. McCormick, Evidence from alkali-metal NMR spectroscopy for ion pairing in alkaline silicate solutions. *Journal of Physical Chemistry* 93, 1733–1737 (1989).
- [19] A. V. McCormick, A. T. Bell, C. J. Radke, Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions. *Journal of Physical Chemistry* 93, 1741–1744 (1989).
- [20] P. Niederle, Náhrada metakaolinu jako suroviny pro výrobu geopolymérů. Diplomová práce, Univerzita Palackého, Olomouc (2014).
- [21] E. Obonyo, E. Kamseu, U. C. Melo, C. Leonelli, Advancing the Use of Secondary Inputs in Geopolymer Binders for Sustainable Cementitious Composites: A Review. *Sustainability* 3, 410–423 (2011).
- [22] M. Rinnová, Studium vlivu složení alkalického aktivátoru na vlastnosti geopolymerních materiálů. Diplomová práce, Vysoké učení technické, Brno (2012).
- [23] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2, 309–317 (2000).
- [24] M. R. Rowles, J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith, B. H. O'connor,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS-NMR study of the Bonding Character in aluminosilicate Inorganic polymers. *Applied Magnetic Resonance* 32, 663–689 (2007).
- [25] F. Škvára, L. Kopecký, L. Myšková, V. Šmilauer, L. Alberovská, L. Vinšová, Aluminosilicate polymers – influence of elevated temperatures, efflorescence. *Ceramics–Silikáty* 53 (4), 276–282 (2009).
- [26] Z. Yunsheng, S. Wei, L. Zongjin, Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. *Applied Clay Science* 47 (3–4), 271–5 (2010).
- [27] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Dirivivatnanon, Kinetics of geopolymerization: role of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ . *Cement and Concrete Research* 37, 512–518 (2007).
- [28] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, The effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  on setting and hardening of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  geopolymer systems. *Journal of the Australian Ceramic Society* 44 (1), 39–46 (2008).
- [29] D. Koloušek, J. Vorel, B. Doušová, J. Brus, M. Urbanová, R. Slavík, J. Andertová, V. Machovič, M. Lhotka, V. Bílek, P. Hájek, Jak souvisí zeolity s geopolymery? Sborník příspěvků 3. Seminář „Přírodní a syntetické zeolity na Slovensku“ FCHPT STU Bratislava (2007).
- [30] J. L. Provis, A. Palomo, C. Shi, Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research* 78A, 110–125 (2015).

- [31] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, M. V. Borrachero, Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) proces. *Fuel* 109, 493–502 (2013).
- [32] V. A. Inglezakis, A.A. Zopas, *Handbook of Natural Zeolites*. Bentham Science Publishers. ISBN: 978-1-60805-446-6 (2012).
- [33] J. Rakovan, Word to the Wise: Zeolite. *Rocks and Minerals* 79 (4), 271-273 (2004).
- [34] J. Toman, *Železo v přírodních zeolitech*. Bakalářská práce, Masarykova univerzita, Brno (2009).
- [35] E. Kubinyiová, Zeolity z lokality Nižný Hrabovec – ekologická surovina. Sborník přednášek, *Zeolity – ekologická surovina, MŽP* (1992).
- [36] L. Melenová, K. Ciahotný, H. Jirglová, H. Kusá, P. Růžek, Odstraňování amoniaku z odpadních plynů adsorpcí na zeolitech a jejich následné využití v zemědělství. *Chemické Listy* 97, 562 - 568 (2003).
- [37] Zeocem<sup>®</sup>, Bystré, Slovenská republika (2019), on-line <http://www.zeocem.com/sk/zeolit>,
- [38] K. Rouchalová, Studium kationtové kapacity syntetických zeolitů připravených z odpadních kaolínů. Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati, Zlín (2016).
- [39] <http://www.iza-structure.org/databases>
- [40] Y. Kyung-Byung, L. Yun-JoLee, P. Yong-Soo, L. Jin-Seok, Method of the preparation of macroporous foam comprising zeolite or zeotype material. US 6777364 (2004).
- [41] V. K. Saini, J. Pires, Synthesis of Foam-Shaped Nanoporous Zeolite Material: A Simple Template-Based Method. *Journal of Chemical Education* 89 (2), 276–279 (2012).
- [42] V. Šenk, *Keramické porézní materiály – příprava, struktura a vlastnosti*. Diplomová práce, Vysoké učení technické, Brno (2011).
- [43] A. Rahman, H. Abdullah, M. Noor, Preparation and characterization of alumina-zeolite foam. *ProConference on Functional Materials and Devices (ICFMD 2008)*, Kuala Lumpur (2008).
- [44] S. Bao-Lian, S. Clément, Y. Xiao-Yu, M. Tian-Yi, Y. Zhong-Yong, *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science*. ISBN: 9783527327881 (2011)
- [45] F. Schefflerová, R. Herrmann, W. Schwieger, M. Scheffler, Preparation and properties of an electrically heatable aluminium foam/zeolite composite, *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (1), 53–59 (2014)
- [46] B. Chengying, A. Conte, P. Colombo, Open-cell phosphate-based geopolymer foams by frothing. *Materials Letters* 188, 379–382 (2017).
- [47] M. S. Cilla, P. Colombo, M. R. Morellia, Geopolymer foams by gelcasting. *Ceramics International* 40, 5723–5730 (2014).

- [48] L. J. Kindt, J. M. Gaidis, Process for preparing inorganic foam materials. US 4133691 (1978).
- [49] F. Škvára, R. Šulc, Z. Tišler, P. Skřičík, V. Šmilauer, Z. Zlámalová-Cílová, Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams. *Ceramics-Silikáty* 58 (3), 188-197 (2014).
- [50] P. Sipos, The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions - a review. *Journal of Molecular Liquids* 146 (1-2), 1-14. (2009).
- [51] E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature. *Applied Clay Science* 51 (1-2), 15-22 (2011).
- [52] S. Delair, É. Prud'homme, C. Peyratout, A. Smith, P. Michaud, L. Eloy, E. Joussein, S. Rossignol, Durability of inorganic foam in solution: The role of alkali elements in the geopolymer network. *Corrosion Science* 59, 213-221 (2012).
- [53] L. Verdolotti, B. Liguori, I. Capasso, D. Caputo, M. Lavorgna, S. Iannace, Cellular morphology of organic-inorganic hybrid foams based on alkali alumino-silicate matrix. *AIP Conference Proceedings* 1599 (1) 226-229 (2014).
- [54] J. Feng, R. Zhang, L. Gong, Y. Li, W. Cao, X. Cheng, Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity. *Materials and Design* 65, 529-533 (2015).
- [55] Ch. Baia, G. Franchin, H. Elsayed, A. Conte, P. Colombo, High strength metakaolin-based geopolymer foams with variable macroporous structure. *Journal of the European Ceramic Society* 36, 4243-4249 (2016).
- [56] T. Armbruster, Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. *Studies in Surface Science and Catalysis* 135, 13-27 (2001).
- [57] P. Kowalczyk, M. Sprynskyy, A.P. Terzyk, M. Lebedynets, J. Namieśnik, B. Buszewski, Porous structure of natural and modified clinoptilolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 297, 77-85 (2006).
- [58] F. Cakicioglu-Ozkan, S. Ulku, The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 77, 47-53 (2005).
- [59] I. Rodríguez-Iznaga, G. Rodríguez-Fuentes, A. Benítez-Aguilar, The role of carbonate ions in the ion-exchange  $\text{Ni}^{2+}=2\text{NH}_4^+$  in natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 41, 129-136 (2000).
- [60] E. Dumitriu, C. Cobzaru, V. Hulea, A. Rotariu, S. Oprea, Dealuminated Natural Zeolites for Applications in Catalytic Processes with Formation of C-C Bonds I. Modification of the Natural Clinoptilolite by Dealumination. *Revista de Chimie* 3, 60 (2009).
- [61] A. Arcoya, J. A. Gonzalez, N. Travieso, X. L. Seoane, Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite. *Clay Minerals* 29, 123-131 (1994).

- [62] J. Rousková, Vlastnosti zeolitů a jejich uplatnění ve stavebních pojivech. Bakalářská práce, Vysoké učení technické, Brno (2014).
- [63] B. Uzal, Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure. *Cement & Concrete Composites* 34, 101-109 (2012).
- [64] E. A. Ortega, Ch. Cheeseman, J. Knight, M. Loizidou, Properties of alkali-activated clinoptilolite. *Cement and Concrete Research* 30, 1641- 1646 (2000).
- [65] P. Wojnarová, V. Tomková, J. Vlček, Pojiva vysokých pevností na bázi granulované vysokopecní strusky. VŠB-TUO, METAL 2004 (2004).
- [66] R. M. Alarcón, A. G. Trivino, H. Baykara, M. C. Martinez, C. P. Verduga, Synthesis and Characterization of Geopolymers by the Alkali Activation of Natural Ecuadorian Zeolites: The Use of Geopolymers as Potential Thermal Insulating Materials and Reaction Kinetics of the Geopolymerization? Reaction., Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCEI'2013) International Competition of Student Posters and Paper (2013).
- [67] C. Villa, E. T. Pecina, R. Torres, L. Gómez, Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Construction and Building Materials* 24, 2084–2090 (2010).
- [68] D. Bondar, Alkali activation of Iranian natural puzzolans for producing geopolymer cement and concrete. Thesis, University of Sheffield (2009), on-line <http://etheses.whiterose.ac.uk/14553/>
- [69] V. K. Jha, S. Hayashi, Utilization of Akita's Clinoptilolite Zeolite for the Production of Cation Exchangers and Geopolymers. *Acta Akita University* 10, 35 – 40 (2009).
- [70] P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dědeček, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, Geopolymer based catalysts—New group of catalytic materials. *Catalysis Today* 164, 92-99 (2011).
- [71] M. I. M. Alzeer, K. J. D. MacKenzie, R. A. Keyzers, Facile synthesis of new hierarchical aluminosilicate inorganic polymer solid acids and their catalytic performance in alkylation reactions. *Microporous and Mesoporous Materials* 241, 316-325 (2017).
- [72] M. I. M. Alzeer, K. J. D. MacKenzie, R. A. Keyzers, Porous aluminosilicate inorganic polymers (geopolymers): a new class of environmentally benign heterogeneous solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* 524, 173–181 (2016).
- [73] R. Šulc, P. Svoboda, Alkali Activation of Fly-Ash Binder in POPbeton? Non-Traditional Cement & Concrete III - Proceedings of the International Symposium, Brno (2008), on-line [www.geopolymery.eu](http://www.geopolymery.eu)
- [74] S. Bernasconi, Liquid phase nitration of toluene and 2-nitrotoluene using acetyl nitrate: Zeolite BEA as para-selective catalyst. Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (2003), on-line [e-collection.ethbib.ethz.ch](http://e-collection.ethbib.ethz.ch)
- [75] S. M. C. Menezes, V. L. Camorin, Y. L. Lam, R. A. S. G. San, A. Bailly, J. P. Amoureux, Characterization of extraframework species of steamed and acid washed faujasite by MQMAS NMR and IR measurements. *Applied Catalysis A: General* 207, 367–377 (2001).

- [76] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *Journal of Physical Chemistry* 88, 1518–1522 (1984).
- [77] D. R. Stellwagen, J. H. Bitter, Structure–performance relations of molybdenum- and tungsten carbide catalysts for deoxygenation. *Green Chemistry* 17, 582–593 (2015).
- [78] A. M. Alexander, J. S. J Hargreaves, Alternative catalytic materials: Carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys. *Chemical Society Reviews* 39, 4388–4401 (2010).
- [79] U. Akhmetzyanova, Z. Tišler, N. Sharkov, L. Skuhrovcová, L. Pelišková, O. Kikhtyanin, D. Y. Murzin, Molybdenum Nitrides, Carbides and Phosphides as Highly Efficient Catalysts for the (hydro) Deoxygenation Reaction. *ChemistrySelect* 4 (29), 8453-8459 (2019).
- [80] H. Nguyen, P. Mäki-Arvela, U. Akhmetzyanova, Z. Tišler, I. Hachemi, A. Rudnäs, A. Smeds, K. Eränen, A. Aho, N. Kumar, J. Hemming, M. Peurla, D. Y. Murzin, Direct hydrodeoxygenation of algal lipids extracted from *Chlorella* alga. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 92 (4), 741-748 (2017).
- [81] H. De Paz Carmona, J. Horáček, Z. Tišler, U. Akhmetzyanova, Sulfur free supported MoC<sub>x</sub> and MoN<sub>x</sub> catalysts for the hydrotreatment of atmospheric gasoil and its blends with rapeseed oil. *Fuel* 254, 115582 (2019)
- [82] S. Bezergianni A. Dimitriadis, O. Kikhtyanin, D. Kubička, Refinery co-processing of renewable feeds. *Progress in Energy and Combustion Science* 68, 29–64 (2018).
- [83] T. Morgan, E. Santillan-Jimenez, A. E. Harman-Ware, Y. Ji, D. Grubb, M. Crocker, Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts. *Chemical Engineering Journal* 189–190, 346–355 (2012).
- [84] J. Hancsók, D. Sági, J. Valyon, Diesel fuel blending components from mixture of waste animal fat and light cycle oil from fluid catalytic cracking. *Journal of Environmental Management* 223, 92–100 (2018).
- [85] J. Mikulec, J. Cvangros, L. Jorikova, M. Banic, A. Kleinova, Diesel production technology from renewable sources—second generation fuels. *Chem Eng Trans* 18, 475–480 (2009).
- [86] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn, Formation and control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production: Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental* 44, 117-151 (2003).
- [87] L. del Río, G. Marbán, Stainless steel wire mesh-supported potassium-doped cobalt oxide catalysts for the catalytic decomposition of nitrous oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 126, 39-46 (2012).
- [88] G. Grzybek, P. Stelmachowski, P. Indyka, M. Inger, M. Wilk, A. Kotarba, Z. Sojka, Cobalt–zinc spinel dispersed over cordierite monoliths for catalytic N<sub>2</sub>O abatement from nitric acid plants. *Catalysis Today* 257, Part 1, 93-97 (2015).
- [89] R. Zhang, K. Hedjazi, B. Chen, Y. Li, Z. Lei, N. Liu, M(Fe, Co)-BEA washcoated honeycomb cordierite for N<sub>2</sub>O direct decomposition. *Catalysis Today* 273, 273-285 (2016).



- [90] K. Jirátová, J. Balabanová, F. Kovanda, A. Klegová, L. Obalová, R. Fajgar, Cobalt Oxides Supported Over Ceria-Zirconia Coated Cordierite Monoliths as Catalysts for Deep Oxidation of Ethanol and N<sub>2</sub>O Decomposition. *Catalysis Letters* 147, 1379-1391 (2017).
- [91] A. Klyushina, K. Pacultová, S. Krejčová, G. Słowik, K. Jirátová, F. Kovanda, J. Ryczkowski, L. Obalová, Advantages of stainless steel sieves as support for catalytic N<sub>2</sub>O decomposition over K-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Catalysis Today* 257, Part 1, 2-10 (2015).
- [92] A. Klegová, A. Inayat, P. Indyka, J. Gryboś, Z. Sojka, K. Pacultová, W. Schwieger, A. Volodarskaja, P. Kuśtrowski, A. Rokicińska, D. Fridrichová, L. Obalová, Cobalt mixed oxides deposited on the SiC open-cell foams for nitrous oxide decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* 255, 117745 (2019).
- [93] S. Gudyka, G. Grzybek, J. Gryboś, P. Indyka, B. Leszczyński, A. Kotarba, Z. Sojka, Enhancing the deN<sub>2</sub>O activity of the supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by glycerol-assisted shape engineering of the active phase at the nanoscale. *Applied Catalysis B: Environmental* 201, 339-347 (2017).
- [94] A. Klegová, L. Matějová, K. Pacultová, D. Fridrichová, Must the best laboratory prepared catalyst also be the best in an operational application? *Catalysts* 9 (2), 160 (2019).
- [95] A. Klegová, K. Pacultová, D. Fridrichová, A. Volodarskaja, F. Kovanda, K. Jirátová, Cobalt Oxide Catalysts on Commercial Supports for N<sub>2</sub>O Decomposition. *Chemical Engineering & Technology* 40, 981-990 (2017).
- [96] Z. Liu, F. He, L. Ma, S. Peng, Recent advances in catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O on noble metal and metal oxide catalysts. *Catalysis Surveys from Asia* 20 (3), 121-132 (2016).