

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko - technologická

Studium ko-adsorpce plynů na zeolitech chromatografickými metodami

Vojtěch Kouřil

Bakalářská práce

2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Vojtěch Kouřil**
Osobní číslo: **C22144**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Studium ko-adsorpce plynů na zeolitech chromatografickými metodami**
Téma práce anglicky: **Study of coadsorption gases on zeolites by chromatographic methods**
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na metodiku měření ko-adsorpcí plynů na zeolitů.
2. Vypracujte literární rešerši výsledků stanovení ko-adsorpce methanu a oxidu uhličitého na zeolitech.
3. Vypracujte metodiku měření ko-adsorpce methanu a oxidu uhličitého na zvoleném typu zeolitu vhodnou metodou z literární rešerše.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Pavel Čičmanec, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Studium ko-adsorpce plynů na zeolitech chromatografickými metodami jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 29.6.2023

Poděkování

Rád bych poděkoval všem, kteří mě během studia podporovali a věřili mi, zvláště svému vedoucímu práce doc. Ing. Pavlu Čičmancovi, Ph.D., jehož téměř nekonečná trpělivost mi byla velikou oporou během psaní této práce.

Anotace

Bakalářská práce se zabývá multikomponentní adsorpcí – koadsorpcí plynů na zeolitech. Rešeršní část se zabývá metodikami měření adsorpce jedné a koadsorpcí více složek na povrchu pevných látek a popisem jejich vyhodnocování. Další součástí rešeršní části jsou studie o koadsorpcí různých plynů o více složkách na určitých mikroporézních zeolitech. V experimentální části se věnuje koadsorpcí CH_4 – Ar a CO_2 – CH_4 na zeolitu Na-FAU metodou ZLC, v poslední části je diskutován výsledek a je porovnán s výsledky jiných studií.

Klíčová slova

Koadsorpcie, adsorpce, Zero Length Column, ZLC, Langmuirova koadsorpční izoterma, Na-FAU zeolit.

Title

Study of co-adsorption of gases on zeolites by chromatographic methods

Annotation

This bachelor's thesis deals with multicomponent adsorption - coadsorption of gases on zeolites. The research part deals with the methods of measuring adsorption of one and co-adsorption of several components on the surface of solid substances and a description of their evaluation. Another part of research section are studies on the coadsorption of various multi-component gases on certain microporous zeolites. The experimental part is focused on the co-adsorption of $\text{CH}_4 - \text{Ar}$ and $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ on Na-FAU zeolite by the ZLC method, in the last part the result is discussed and compared with the results of other studies.

Keywords

Coadsorption, adsorption, Zero Length Column, ZLC, Langmuir coadsorption isotherm, Na-FAU zeolite.

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Teoretická část	11
2.1 Teorie adsorpce a koadsorpce	11
2.1.1 Definice základních pojmů.....	11
2.1.2 Rozsah adsorpce	11
2.1.3 Fyzikální adsorpce a chemisorpce	11
2.1.4 Adsorpční izotermy pro popis adsorpce jediné komponenty	12
2.1.4.1 Henryho a Langmuirova adsorpční izoterma.....	13
2.1.4.2 Freundlichova a Sipsova adsorpční izoterma	14
2.1.4.3 Těmkinova adsorpční izoterma	14
2.1.4.4 Tothova adsorpční izoterma	14
2.1.4.5 Brunauer-Emmett-Tellerova adsorpční izoterma (B.E.T.)	15
2.1.5 Adsorpční izotermy pro popis koadsorpce.....	15
2.1.5.1 Henryho koadsorpční izoterma	16
2.1.5.2 Langmuirova koadsorpční izoterma	16
2.1.5.3 Součet dvou a více Langmuirových koadsorpčních izoterem.....	16
2.1.5.4 Složitější koadsorpční izotermy	16
2.2 Rozdělení technik pro měření koadsorpce	17
2.2.1 Volumetricko-manometrická metoda	17
2.2.2 Gravimetrická metoda	18
2.2.3 Plynová adsorpční kalorimetrie	20
2.2.4 Chromatografické techniky	20
2.3 Rešerše publikovaný výsledeků koadsorpce CO ₂ , CH ₄ případně dalších plynů na zeolitech nebo MOF materiálech.....	24
2.3.1 Interakční efekt pro současné odstraňování SO ₂ , NO a CO ₂ ve spalinách na iontově vyměňených zeolitech	24
2.3.2 Pochopení termodynamického a kinetického chování směsi plynů CO ₂ /CH ₄ v porézním MOF tereftalátu zirkoničtém UiO-66(Zr): Společný experimentální a modelovací přístup.....	26
2.3.3 Selektivní adsorpce formaldehydu a vodních par v NaY a NaX zeolitech	29
2.3.4 Adsorpce plyných směsí p-xylen/m-xylen na zeolitech BaY a NaY. Koadsorpční rovnováhy a selektivity.....	31
2.3.5 Stopová adsorpce lehkých uhlovodíků při nízkých teplotách: Vliv koadsorpce nosného plynu	32

2.3.6 Adsorpční selektivita D ₂ /H ₂ na zeolitech FAU při 77,4 K: Vliv poměru Si/Al a kationtového složení.....	33
2.4 Metodika Zero Length Column a možnosti jejího využití pro studium adsorpce a koadsorpce	34
3. Experimentální část	38
3.1 Použité plyny a chemikálie	38
3.2 Popis aparatury.....	38
3.3 Popis provedení experimentů	39
3.4 Provedené experimenty	40
3.5 Vyhodnocení experimentů	41
3.6 Výsledky	42
4. Závěr	49
5. Literatura	50

1. Úvod

Jednou z definic adsorpce je zvyšování koncentrace adsorbované látky v mezifázovém rozhraní na povrchu látek. Adsorpcí se snižuje Gibbsova energie, a to až do bodu kdy nastane adsorpční rovnováha. Během adsorpční rovnováhy se hodnota energetického zisku při náhradě původního povrchu s hodnotou osmotické práce potřebné na změnu koncentrace se vyrovnají. Adsorpce dvou a více komponent nebývá v praxi studována tak moc často jako adsorpce jednosložková, a proto se zjednodušuje při návrhu praktických aplikací předpokladem, že se částice mezi sebou neovlivňují. To ovšem může vést k nepřesným výsledkům, a proto se tato práce věnuje návrhu metodiky měření koadsorpce, což by v budoucnu mohlo umožnit popsat vzájemné působení komponent během adsorpce.

Teoretická část bakalářské práce se zabývá vysvětlením pojmů adsorpce a koadsorpce, jejich definicí a vyjádřením v podobě adsorpčních izoterem. Dále jsou zde uvedeny metody pro měření adsorpce a rešerše publikovaných výsledků řešících adsorpci a koadsorpci, jedné a více komponent na mikroporézních zeolitech.

V experimentální části je vyhodnocováno 32 experimentů závislosti methanu a argonu na čase během adsorpce na zeolit NaFAU. Tyto měření byly prováděny v rozmezí teplot -25 °C do $+5\text{ °C}$ metodou ZLC „Kolony o nulové délce – Zero length column“. Výsledky měření byly vyhodnoceny a byly stanoveny parametry koadsorpční Langmuirovy izotermy. Z těchto dat bylo možné určit hodnoty adsorpčních entalpií pro methan a argon. Byly také získány experimentální závislosti v systému $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, ale nebylo možné je zcela uspokojivě vyhodnotit pomocí v současnosti implementovaných koadsorpčních izoterem v software vytvářeném na katedře fyzikální chemie.

2. Teoretická část

2.1 Teorie adsorpce a koadsorpce

2.1.1 Definice základních pojmů

Adsorpci je možné definovat jako zvýšení koncentrace látek na mezifázovém rozhraní (povrchů látek) způsobené nevykompenzovanými povrchovými silami mezi oběma fázemi. Systému se díky adsorpci sníží celková hodnota Gibbsovy energie, která může být využita na další zakoncentrování adsorbované látky a to, dokud nedojde vyrovnání energetického zisku při náhradě původního povrchu s hodnotou osmotické práce potřebné na změnu koncentrace a tím k dosažení **adsorpční rovnováhy**. Při popisu adsorpce na povrchu pevné látky jsou definovány následující pojmy:

adsorbent – pevná látka na jejímž povrchu dochází k adsorpci

adsorptiv – látka v plynné nebo kapalně fáze, která se může adsorbovat na povrchu

adsorbát – látka v adsorbovaném stavu na povrchu adsorbentu

Fyzikální a chemické vlastnosti adsorptivu a adsorbátu jsou zpravidla výrazně odlišné. U adsorbentu bylo v minulosti předpokládáno, že jeho vlastnosti zůstávají prakticky beze změn. V současnosti jsou však známy i adsorbenty, u kterých dochází vlivem adsorpce k zásadním strukturním změnám (1).

2.1.2 Rozsah adsorpce

Rozsah pokrytí povrchu adsorpce je vyjadřován jako podíl obsazeného povrchu θ :

$$\theta = \frac{\text{počet obsazených adsorpčních center}}{\text{celkový počet adsorpčních center}} \quad (2.1)$$

Podíl obsazeného povrchu je často vyjadřován pomocí poměru počtu molů nebo objemů adsorbovaného plynu. Rychlost adsorpce je rychlost změny pokrytí povrchu, která může být určena sledováním změny podílu obsazeného povrchu s časem. Mezi metody pro měření rychlosti adsorpce patří termická desorpční spektroskopie, gravimetrie a reaktivní rozptyl molekulových paprsků.

2.1.3 Fyzikální adsorpce a chemisorpce

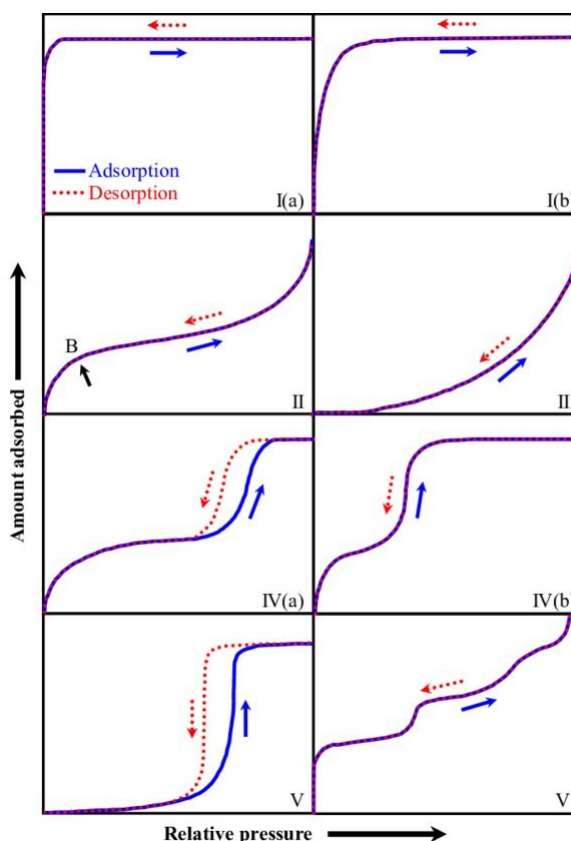
Molekuly a atomy plynu mohou být vázány k povrchu dvojím způsobem, a to fyzikální a chemickou adsorpcí. Při fyzikální adsorpci působí van der Waalovy interakce na adsorbát s adsorbentem. Interakce jsou to však slabé, energie uvolněná při této adsorpci je řádově stejná jako velikost kondenzační entalpie. Tuto entalpii je možno změřit vzestupem teploty na vzorku během adsorpce při znalosti tepelné kapacity vzorku. Změna entalpie není dostatečná k přerušení vazby, fyzikálně adsorbovaná molekula zachovává svoji identitu, může však dojít k její povrchové deformaci.

Při chemické adsorpci jsou molekuly plynu vázány k povrchu chemickou vazbou, která je obvykle kovalentní. Z toho důvodu se váží pouze na místa, kde je možné vytvořit chemickou vazbu. Oproti fyzikální adsorpci je entalpie chemisorpce mnohem větší. Fyzikální adsorpce většinou není spojena s přechodem přes energetickou bariéru, chemisorpce je toho schopna a molekula může být disociována na dvě části, které se adsorbují odděleně.

Adsorpční entalpie závisí na pokrytí povrchu, protože částice adsorbátu spolu interagují. Jestliže se částice odpuzují snižuje se možné množství míst, kde se látky mohou adsorbovat. Studie LEED (Low-energy- electron diffraction) ukazují, že jestliže se molekuly přitahují, je jejich usazování neuspořádané, sdružují se a vytváří tím takzvané „ostrůvky“, které se po okrajích zvětšují. Dále u těchto adsorbátů dochází k přechodu z uspořádaného stavu do neuspořádaného, jestliže teplota vzroste natolik aby tepelný pohyb překonal interakce mezi molekulami a došlo k odtržení nebo rovnou desorpci molekul.

2.1.4 Adsorpční izotermy pro popis adsorpce jediné komponenty

Při adsorpci se ustanovuje dynamická rovnováha mezi plynnou fází a absorbovaným plynem. Pokrytí povrchu závisí na tlaku plynu nad povrchem pevné látky. Závislost θ na tlaku při konstantní teplotě se nazývá adsorpční izoterma. Dle IUPAC jsou podle tvaru izotermy děleny na několik typů viz Obr. 2.1. Rovnice používané pro popis experimentálních izoterm se rovněž označují jako izotermy. Mezi často používané izotermy patří Langmuirova, Henryho, BET, Těmkinova a Freundlichova.



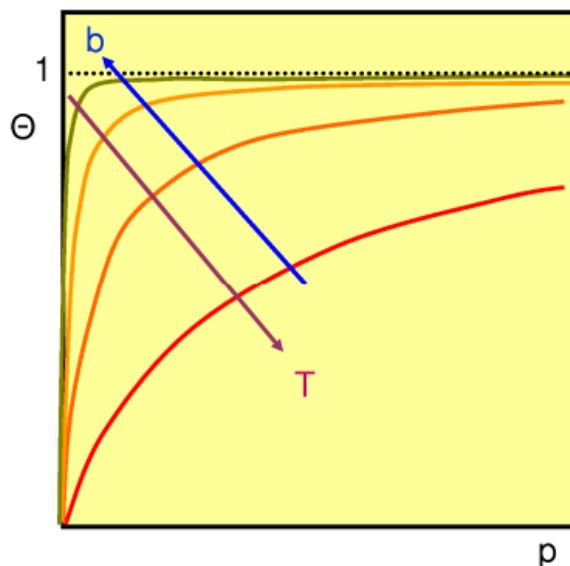
Obr. 2.1.1 Klasifikace adsorpčních izoterm dle IUPAC. B symbolizuje monovrstvu. (2)

2.1.4.1 Henryho a Langmuirova adsorpční izoterma

Langmuirova adsorpční izoterma je jednou z nejčastěji používaných rovnic pro popis adsorpce. Odvození této rovnice je možné provést, buď z pohledu kinetiky procesu, kdy je předpokládáno vyrovnání rychlosti adsorpce a reverzibilní desorpce, nebo je možné na systém pohlížet jako na speciální případ chemické rovnováhy. Při odvození je předpokládán konečný počet energeticky ekvivalentních adsorpčních center na povrchu pevné látky. Dále je uvažováno „ideální“ chování adsorptivu a to jak ve fluidní (plynné nebo kapalné) fázi tak v adsorbovaném stavu – bez vzájemných interakcí adsorbovaných molekul. Při adsorpci je předpokládáno dále, že dochází k obsazení konstantního množství center jedinou molekulou – nejčastěji jednoho (Langmuirova izoterma bez disociace) případně dvou (Langmuirova izoterma s disociací). (3)

$$\Theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.2)$$

Koeficient b Langmuirovy adsorpční izotermy má potom zjevně charakter rovnovážné konstanty. Hodnota tohoto parametru zásadním způsobem ovlivňuje tvar adsorpční izotermy, přičemž čím vyšší hodnotu má tento parametr, tím silnější je interakce molekul adsorptivu a tím více se jeví izoterma zobrazená v souřadnicích $\Theta \sim p$ jako typ Ia z obrázku 2.1.1. Vzhledem ke skutečnosti, že adsorpce je exotermní povahy, vede zvyšování teploty k posouvání rovnováhy směrem „k výchozím látkám“ a tedy k desorpci. Proto hodnota adsorpční konstanty s teplotou klesá a adsorpční izoterma se v dané oblasti tlaků stává více lineární. Pro velmi nízké hodnoty stupně pokrytí je možné zanedbat člen bp ve jmenovateli Langmuirovy izotermy a výsledná lineární závislost se nazývá Henryho izoterma, která je tedy jejím limitním případem. Langmuirova izoterma je často užívána pro popis reverzibilní chemisorpce a je rovněž užívána jako výchozí vztah pro odvození složitější modelových izoterm popisujících fyzikální adsorpci. (3)



Obr. 2.1.2 Průběh stupně pokrytí z Langmuirovy adsorpční izotermy v závislosti na tlaku pro různé teploty. (3)

2.1.4.2 Freundlichova a Sipsova adsorpční izoterma

Nejstarší dosud užívaná empirická adsorpční izoterma nese jméno německého fyzikálního chemika Herberta Freundlicha autora publikace z roku 1906 (4), ve které byla tato rovnice poprvé použita). Přestože byla zavedena jako empirická rovnice je možné ji „odvodit“ jako část Taylorova rozvoje Gibbsovy izotermy.

$$n_{ads} = k_{fr} p^{\frac{1}{n_{fr}}} \quad (2.3)$$

k_{fr} a n_{fr} jsou konstanty Freundlichovy rovnice, přičemž parametr n_{fr} je velmi často větší než 1. Čím vyšší je hodnota tohoto parametru tím více se izoterma blíží IUPAC izotermě typu Ib z obrázku 2.1.1.

Sipsova izoterma je empirickou kombinací Langmuirovy a Freundlichovy izotermy ve tvaru

$$\Theta = \frac{b p^{\frac{1}{n_s}}}{1 + b p^{\frac{1}{n_s}}} \quad (2.4)$$

b a n_s jsou konstanty Sipsovy rovnice, přičemž parametr n_s stejně je jako u Freundlichovy izotermy obvykle větší než 1. (3)

2.1.4.3 Těmkinova adsorpční izoterma

Za předpokladu lineární závislosti adsorpčního tepla na stupni pokrytí byla odvozena izoterma, kterou Těmkin poprvé použil v roce 1941 (5), ale byla již známá z práce Slygina a Frumkin (6). Izoterma je zapisována touto rovnicí kdy A a B jsou empirické konstanty. (3)

$$\Theta = A \ln(B p) \quad (2.5)$$

2.1.4.4 Tothova adsorpční izoterma

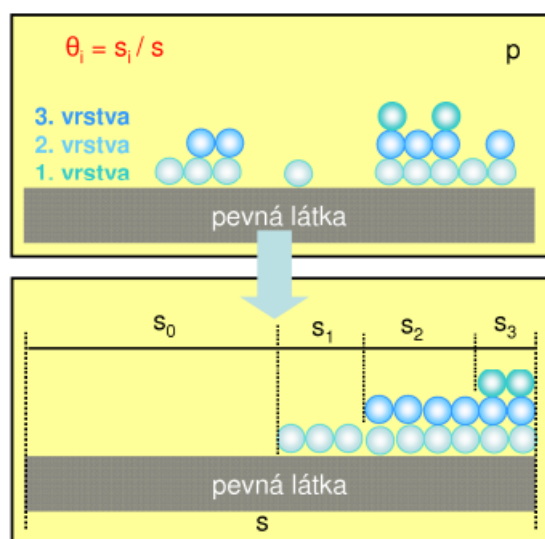
Jósef Tóth se ve své práci v roce 1971 (7) se pokusil vykompenzovat nedostatky Těmkinovy a Freundlichovy izotermy. Mezi jeden z nedostatků těchto izoterm je, že nevykazují horní limitu naadsorbovaného množství. Tyto problémy byly vyřešeny úpravou Langmuirovy izotermy zavedením následujícího vzorce:

$$\Theta = \frac{b p}{[1 + (b p)^t]^{1/t}} \quad (2.6)$$

Koeficient b má stejný význam jako v Langmuirově izotermě, empirický parametr t má obvykle menší hodnotu než 1 a jeho význam je podobný jako u parametru n v Sipsově izotermě – pro $t = 1$ přechází izoterma na Langmuirovu rovnici a je tedy mírou energetické heterogenity povrchu. Tato jednoduchá tří-parametrová (b, t, n_{ads}) adsorpční izoterma popisuje velmi dobře širokou škálu adsorpčních dat (3).

2.1.4.5 Brunauer-Emmett-Tellerova adsorpční izoterma (B.E.T.)

Brunauer, Emmett a Teller ve své práci (8) rozšířili Langmuirovu kinetickou teorii adsorpce, a to pro popis mechanismu vícevrstvé adsorpce vedoucí k izotermám typu II dle IUPAC klasifikace. Uvažovali, že adsorbovaná molekula se stává adsorpčním centrem pro adsorpci do vyšší vrstvy. Díky skutečnosti, že se adsorpce do jednotlivých vrstev (s výjimkou první) energeticky příliš neliší, tvoří se současně více adsorpčních vrstev. Za rovnovážného tlaku nižšího, než je tlak nasycených par adsorptivu (p_0) je pak možné definovat pokrytí povrchu jednou vrstvou (Θ_1), dvěma vrstvami (Θ_2), třemi vrstvami (Θ_3), ... až i vrstvami (Θ_i), zatím co podíl



Obr. 2.1.3 Modelové znázornění tvorby adsorpčních vrstev podle BET adsorpční izotermy (3)

stále ještě neobsazeného povrchu můžeme označit (Θ_0). B.E.T. teorie předpokládá dynamickou rovnováhu mezi adsorbovanými molekulami a plynným adsorptivem. Aktuální pozice povrchových center pokrytých jednou, dvěma, třemi atd. vrstvami se s časem může měnit, ale počet molekul v každé vrstvě zůstává konstantní. Výsledný tvar BET je:

$$n_{ads} = n_{ads,m} \frac{C x}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (2.7)$$

Konstanty C a $n_{ads,m}$ charakterizují rozdíl energií mezi adsorbci do první a dalších vrstev a množství naadsorbované látky potřebné na vytvoření statistické monovrstvy. Rovnice BET je základní rovnicí pro stanovování povrchů pevných neporézních látek. (3)

2.1.5 Adsorpční izotermy pro popis koadsorpce

Při současné adsorbci více komponent je nutno popsat adsorpční rovnováhu těchto komponent specializovanými koadsorpčními izotermami. Tyto izotermy mohou být často značně komplikované a v současnosti neexistuje žádná koadsorpční izoterma, která by byla považována za univerzálně použitelnou. V dalším textu budou uvedeny pouze nejjednodušší koadsorpční izotermy používané v praxi.

2.1.5.1 Henryho koadsorpční izoterma

Tato izoterma umožňuje popis jen těch nejjednodušších systémů, kdy je parciální tlak adsorptivů natolik nízký, že stupeň pokrytí limituje k nule. V tomto případě je adsorpce komponent nezávislá a je řízena pouze silou interakce jednotlivých látek s prakticky volným povrchem.

$$\Theta_A = b_A p_A \quad a \quad \Theta_B = b_B p_B \quad (2.8)$$

2.1.5.2 Langmuirova koadsorpční izoterma

V případě, je stupeň pokrytí již natolik velký, že není možné zanedbat klesající množství adsorpčních míst, je možné použít pro jinak neinteragující komponenty Langmuirovu koadsorpční izoterma:

$$\Theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad a \quad \Theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (2.9)$$

Kromě předpokladu, že nedochází k interakci mezi adsorbovanými komponentami má tato rovnice ještě jeden nedostatek – předpokládá, že obě komponenty na povrchu zaujímají stejně velké místo – mají stejnou adsorpční kapacitu. Toto je pravda jen pro látky s přibližně stejnou velikostí a tvarem molekul.

2.1.5.3 Součet dvou a více Langmuirových koadsorpčních izoterem

V případě, kdy je možné předpokládat, že na povrchu existují dvě nebo více rozlišitelných adsorpčních míst (I, II) je možné pro popis koadsorpce použít izoterma ve tvaru součtu Langmuirových izoterem:

$$\Theta_A = \omega_I \frac{b_{I,A} p_A}{1 + b_{I,A} p_A + b_{I,B} p_B} + (1 - \omega_I) \frac{b_{II,A} p_A}{1 + b_{II,A} p_A + b_{II,B} p_B} \quad (2.10)$$

$$\Theta_B = \omega_I \frac{b_{I,B} p_B}{1 + b_{I,A} p_A + b_{I,B} p_B} + (1 - \omega_I) \frac{b_{II,B} p_B}{1 + b_{II,A} p_A + b_{II,B} p_B} \quad (2.11)$$

Kde ω_I je relativní podíl adsorpčních míst typu I. Tvar těchto rovnic je však natolik flexibilní, že jsou často používány pro popis experimentálních dat bez ohledu na to, zda jsou splněny podmínky, které vedly k jejich odvození.

2.1.5.4 Složitější koadsorpční izotermy

S využitím statistické termodynamiky byly odvozeny speciální koadsorpční izotermy, přičemž asi nejčastěji užívanými jsou izotermy zavedené v článku autorů Nitta et al. (9). Tyto izotermy je možné pro komponentu i vyjádřit vztahem:

$$\ln(a_i K_i p_i) = \ln(\Theta_i) - a_i \ln \left(1 - \sum_j \Theta_j \right) - a_i \sum_j \frac{u_{ij} \Theta_j}{RT} \quad (2.12)$$

Parametry a_i , K_i , u_{ij} v této rovnici mají význam – velikosti obsazené plochy, rovnovážné adsorpční konstanty a interakční energie mezi komponentami. Tato rovnice je pro stupeň pokrytí Θ_i implicitní, což

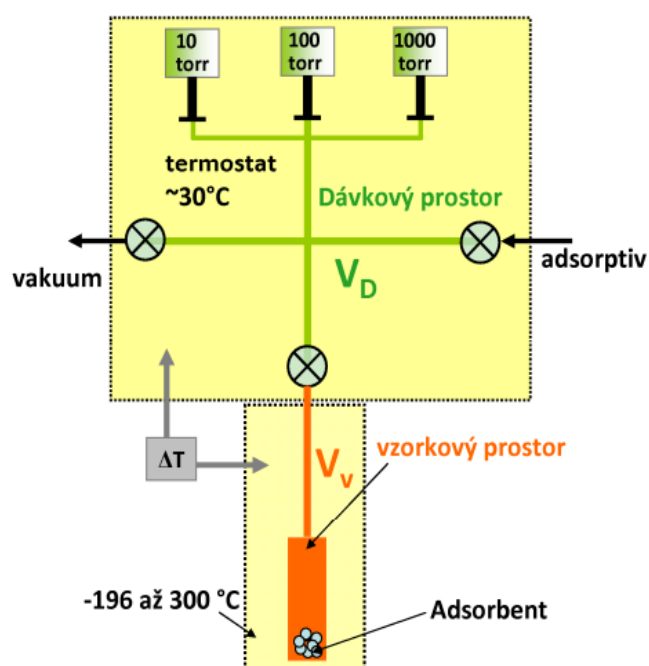
značně komplikuje její použití, neboť pro výpočet stupně pokrytí je nutné řešit systém relativně komplikovaných transcendentních rovnic.

2.2 Rozdělení technik pro měření koadsorpce

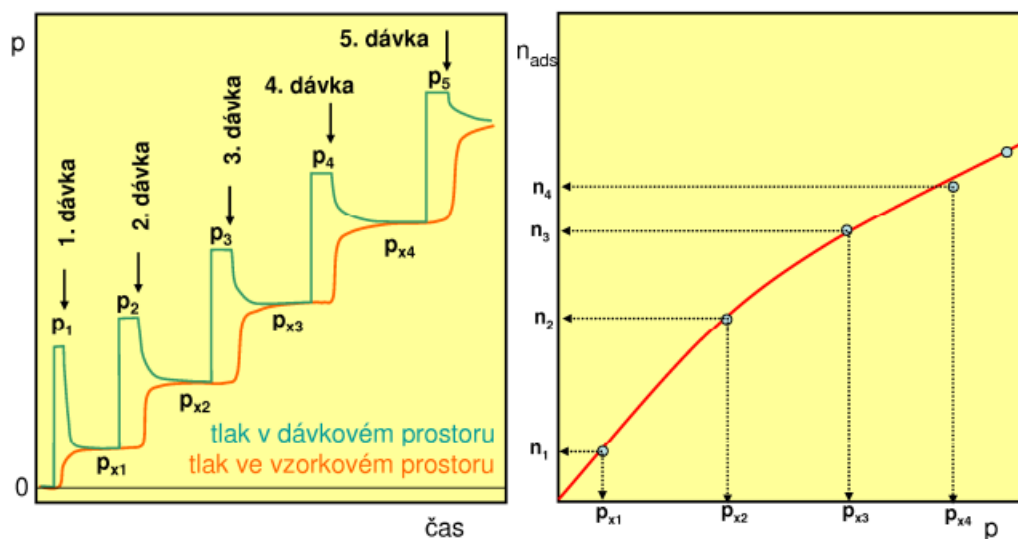
2.2.1 Volumetricko-manometrická metoda

Metoda je založena na znalosti objemu plynu v cele při dané teplotě, při expanzi známého množství adsorptivu je měřena změna tlaku odpovídající množství adsorbovaného na adsorbent. Adsorbuje se ale pouze část adsorptivu, zbytek po dosažení rovnováhy zůstane v plynné fázi. Ze známých původních hodnot tlaků, teploty a objemu lze podle změny tlaku z látkové bilance vypočítat rozsah adsorpce.

Měření probíhá postupným napouštěním známého množství adsorptivu do dávkovacího prostoru do dosažení požadovaného tlaku. Následně dojde k otevření kohoutu oddělujícího dávkový a měrný prostor se vzorkem, přičemž dochází ke snižování tlaku až do ustanovení rovnováhy. Ta může nastat v řádu hodin až několika dní (3). Celý postup je poté opakován pro vyšší hodnotu napouštěného výchozího tlaku (obr. 2.2.2).



Obr. 2.2.1 Schéma volumetricko/manometrické aparatury
(3)



Obr. 2.2.2 Vlevo – Časová závislost tlaků v dávkovacím a vzorkovém prostoru v průběhu měření izotermie ve volumetrické aparatuře. Vpravo – adsorpční izoterma z vypočítaného naadsorbovaného množství a rovnovážných tlaků. (3)

Mezi hlavní nevýhody této metody patří neschopnost rozlišení adsorpce na zkoumaném vzorku a na stěnách kyvety, což přináší nepřesnosti do dat měření. Adsorpci na stěnách kyvety lze částečně kompenzovat měřením za zcela shodných podmínek jako při vlastním experimentu v systému s prázdnou kyvetou a zjištěné adsorbované množství od experimentu se vzorkem odečíst. Při expanzi plynů dochází vlivem Joule-Thomsonovu jevu ke změně teploty plynu. Proto se provádí expanze přes zúženou kapiláru či porézní přepážku, aby tlak klesal pomaleji a plyn měl možnost vyrovnat teplotu s okolím a vzorkem a nedošlo k výraznému odchýlení od izotermálních podmínek. Výhodou této metody je především jednoduchost a dostupnost komerčních experimentálních zařízení, což činí z volumetricko/manometrické metody měření adsorpčních izoterm nejrozšířenější experimentální techniku pro měření adsorpčních izoterm jednosložkových adsorptivů.

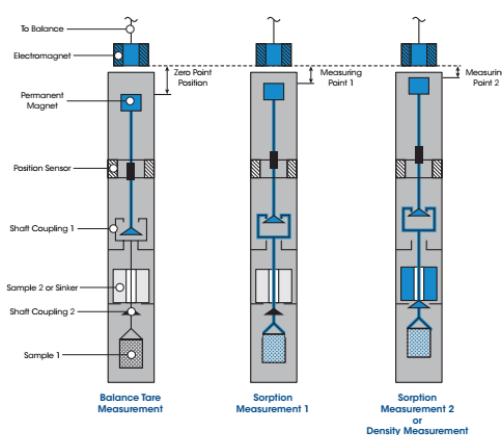
Při měření koadsorpcí izoterm se však využití manometrie vzniká problém s nutností mít k dispozici analytickou metodu, která je schopna určit složení plynů před dávkou a po dosažení rovnováhy. Využitá metoda by dále měla být v ideálním případě „neinvazivní“ tj. bez nutnosti odebírání vzorků, aby nedocházelo k ovlivnění látkové bilance stanovováním koncentrací. (3)

2.2.2 Gravimetrická metoda

Princip této metody je založen na měření přírůstku hmotnosti adsorbátu v závislosti na tlaku adsorptivu a teplotě, při které je adsorpce prováděna. Často jsou k měření využívány elektromagnetické kompenzační dvouramenné váhy, kdy změny vychýlení ramen vah jsou opticky detekovány fotodiodou a kompenzované pomocí elektromagnetu elektrickým proudem. Z hodnot elektrického proudu se

pomocí interních kalibrací přímo spočítá hmotnost. Vzhledem k tomu, že se ve vakuu či v atmosféře adsorptivu nachází celý mechanismus vah, jsou tyto váhy vhodné pouze k měření adsorpčních izoterem nekorozivních a nekondenzujících plynů. Modernější jednoramenné váhy s magnetickým závěsem vzorku umožňují použití i pro studium adsorpce korozivních plynů, jelikož adsorpční cela je zcela oddělena od vlastních vah a ty tak nejsou vystaveny účinkům plynného adsorptivu. Pro tento účel je používáno magnetické pole působící na permanentní magnet, který je spojen s váženkou se vzorkem, tak aby část se vzorkem levitovala v atmosféře adsorptivu. Výhodou tohoto systému je možnost také stanovovat hustotu plynu ke kyvetě (pomocí tělesa o známé hustotě a hmotnosti), které se může na váhy řízeně zavěsit a změřit tak pro každý rovnovážný tlak také hustotu plynu. (3)

Obr. 2.2.3 Adsorpční váhy Rubotherm s magnetickým závěsem. Vlevo – „zaaretovaný“ systém, uprostřed měřena váženka se vzorkem, napravo měřen vzorek a kalibrační těleso. (10)



Mezi výhody gravimetrické metody patří:

Vysoká přesnost a rozlišení v dnešní době dostupných mikrovah.

Možnost použití velmi malého množství adsorbentu ve měřeních, kde je ho nedostatek nebo je problém s jeho vysokou cenou.

Možnost on-line automatické detekce dosažení rovnováhy a studium kinetiky adsorpce – vzhledem k tomu, že během experimentu sledujeme a zaznamenáváme změny hmotnosti v čase, máme tak k dispozici údaje, ze kterých lze určit kinetické parametry adsorpčního děje. (3)

Mezi nevýhody gravimetrické metody patří:

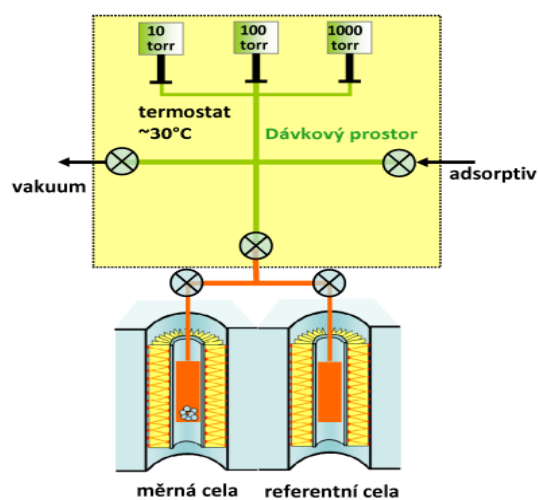
Zhoršený přenos tepla, kvůli váženke se vzorkem visící na vahách, která není v kontaktu se stěnou kyvety. Navíc zde není možnost teplotu vzorku změřit, protože kontaktem s termočlánkem by bylo měření hmotnosti mechanicky rušeno.

Jemný práškový materiál se při velmi prudkých změnách tlaku může při odplynění vlivem uvolňovaného plynu z povrchu či pórů materiálu dostat až do vznosu a být „odfouknut“ z váženky na dno kyvety, kde váhy tuto adsorpci nebudou zaznamenávat. (3)

2.2.3 Plynová adsorpční kalorimetrie

V tomto měření je kyveta se vzorkem umístěna uvnitř šachty kalorimetrického senzoru a zbytek aparatury (dávkový prostor, kohouty, zásobník adsorptivu atd.) je umístěn mimo kalorimetr, nejlépe v termostataném boxu. Experiment až na drobné rozdíly probíhá podobně, jako v případě manometrického či gravimetrického měření. Vzorek je nejprve odplyněn a upraven do požadovaného stavu a pod vakuem či inertní atmosférou

a poté je kyveta vložena do přístroje. Vzhledem k vysoké citlivosti přístroje a s ohledem na to, že teplota kyvety není shodná s teplotou kalorimetrického bloku je potřeba počkat dostatečně dlouhý čas na ustavení tepelné rovnováhy – tedy na vynulování tepelného toku, který kalorimetr bude detekovat po vložení kyvety do cely, což může trvat desítky minut nebo několik hodin. Buď na počátku či na konci experimentu je třeba provést expanzní experiment s heliem k určení volného objemu (manometrie) či skeletálního specifického objemu adsorbentu (gravimetrie). (3)



Obr. 2.2.4 Aparatura pro kombinované manometricko-kalorimetrické experimenty. (3)

Plynová adsorpční kalorimetrie je užitečnou experimentální technikou, která poskytuje informace o energetice adsorpčních dějů. I když existuje řada experimentálních postupů, jež umožňují získat informace o adsorpčních teplech, adsorpční kalorimetrie je jedinou experimentální technikou umožňující určení adsorpčních tepel přímo. (3)

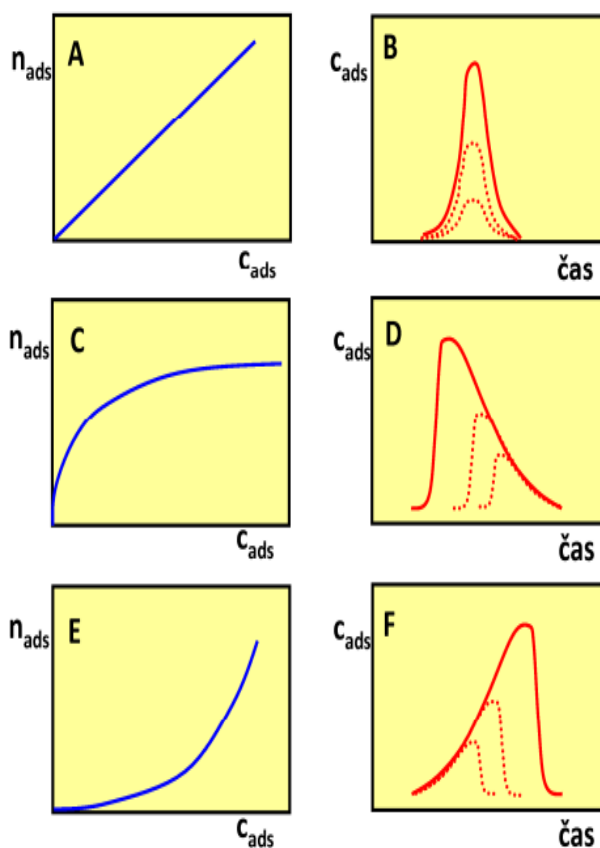
2.2.4 Chromatografické techniky

Chromatografická separace plynných látek na chromatografických kolonách může být založena na adsorpci látek na povrchu stacionární fáze neboli náplně kolony a separace je závislá na rozdílných hodnotách interakčních energií mezi separovanými látkami a adsorbentem.

Chromatografické techniky poskytují informace o charakteru adsorpčních izoterm i o adsorpčních teplech. Chromatografické píky jsou deformovány (i) difúzními, (ii) kinetickými a také (iii)

termodynamickými faktory. Termodynamické faktory způsobují obzvláště deformace tvaru píků kvůli odchylkách adsorpční izotermy od lineární Henryovské izotermy. Pokud se jedná o nelineární adsorpční

izotermy je chromatografický pík deformován, neboť rychlost migrace adsorbátu kolonou se mění s jeho koncentrací. Systémy charakterizované lineární izotermou tak zobrazují symetrické píky a maxima píků různé velikých dávek setrvávají na konstantní hodnotě elučního času. Konvexní izoterma (viz obrázek 2.2.5) vede k asymetrickému píku, kde dochází k „chvostování“ na úběžné hraně a maxima píků se přesouvají se vzrůstající velikostí dávky k nižším hodnotám retenčního času. Na druhou stranu konkávní izotermy prokazují chromatografické píky v chromatogramech opačnou asymetrii než předchozí případ, tedy „chvostují“ na náběžné straně píku a maximum píku se přesouvá se vzrůstající velikostí dávky k vyšším retenčním časům. Po úpravě deformace píků způsobené difúzními vlivy je možné z tvaru píku určit adsorpční izotermu. (3)



Obr. 2.2.5 Vliv tvaru adsorpčních izoterm (A – Henry, C – Langmuir, E – typ IUPAC III) na deformaci průběhu chromatografických píků (B, D, F). (3)

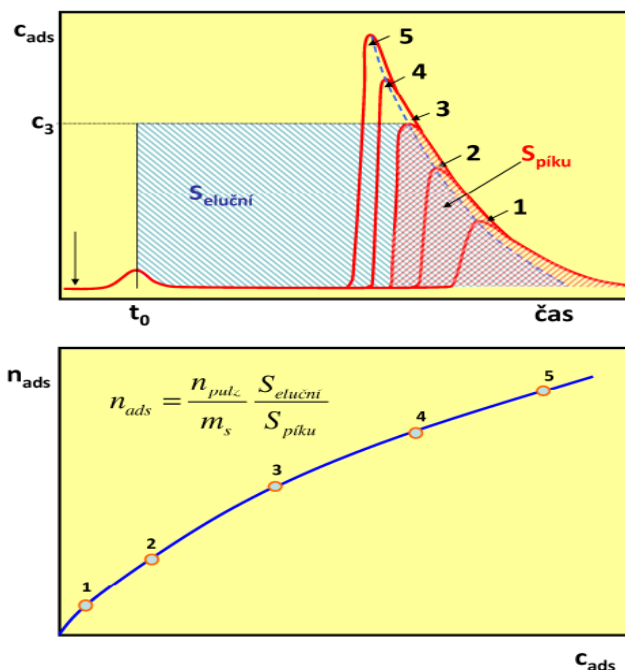
K metodám určení adsorpční izotermy patří především:

Eluční techniky, které se zabývají tvarem chromatografických píků, mezi nejčastěji užívané patří **metoda maxima píku** a **metoda profilu píku**.

Metoda maxima píku je založena na analýze posunu maxim série chromatografických píků získaných pro různé dávkované množství adsorptivu. Ze záznamu píku lze spočítat naadsorbované množství i rovnovážný tlak (koncentraci) adsorptivu potřebné na eluci látky. U metody profilu píku stačí pouze jeden chromatografický pík, který se rozdělí na n segmentů, a ty se vyhodnocují obdobným způsobem jako v případě metody maxima píku. Z měření je získáno n bodů na jisté části adsorpční izotermy.

Obě metody se pro měření koadsorpce příliš nehodí, neboť zpravidla komponenty adsorpce jsou transportovány společně pouze v počáteční fázi experimentu a po oddělení píků „migrují“ kolonou nezávisle.

Obr. 2.2.6 Metoda maxima píku – záznam série chromatografických píků pro zvyšující se dávky adsorptivu (horní graf) – určení adsorpční izotermy pomocí eluční (dolní graf) (3)

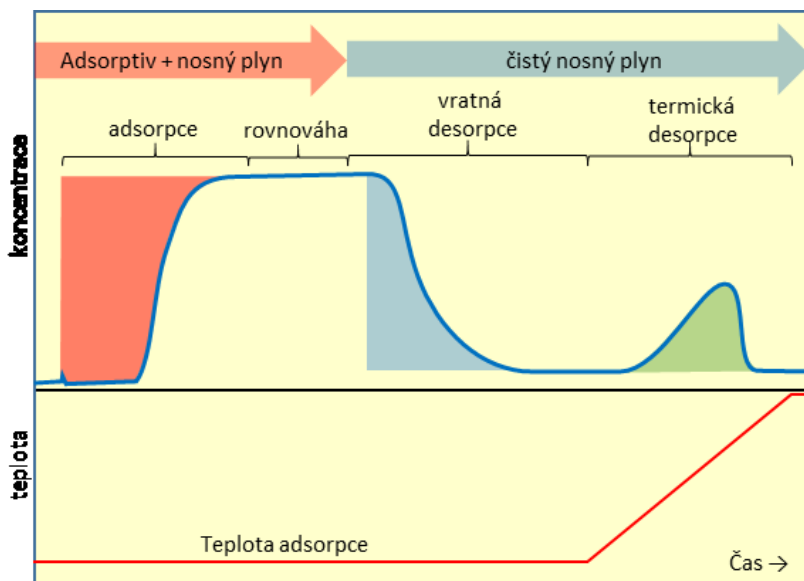


Frontální analýza – měření průrazových křivek

Metoda, která je založená na neustálém toku adsorptivu nebo směsi adsorptivů s nosným plynem a dosažení rovnovážného nasycení adsorbentu v koloně za daných podmínek. Tato metoda patří mezi nejběžnější chromatografické metody pro určování adsorpčních izoterem pro průmyslovou praxi, protože jsou používány podmínky podobné skutečným aplikacím. Metoda je založena na měření odezvy skokové změny toku čistého nosného plynu na směs nosného plynu a adsorptivu o určité koncentraci. Do adsorbéru tedy vstupuje směs nosného plynu a adsorptivu, na výstupu ale je po nějakou dobu zaznamenávána nulová koncentrace adsorptivu, protože se veškerý adsorptiv adsorbuje. Nasycení adsorbentu za dané teploty a koncentrace adsorptivu ve vstupním plynu způsobí na chromatogramu nárůst signálu (průraz) a dosažení konstantní hodnoty odpovídající vstupní koncentraci adsorptivu. V tento okamžik došlo v celé koloně k dosažení adsorpční rovnováhy a další přitékající adsorptiv tak již jen prochází kolonou bez akumulace. Poté je změna složení nosného plynu provedena v opačném pořadí – je změřena reverzibilní desorpce (viz obrázek 2.2.7). Rozdíl množství adsorbované a desorbované látky odpovídá množství látky, které bylo na povrchu zachyceno irreverzibilně – zpravidla chemisorpcí a je možné je určit z velikosti píku získaného při tepelné desorpci při ohřevu adsorbéru na dostatečně vysokou teplotu. (3)

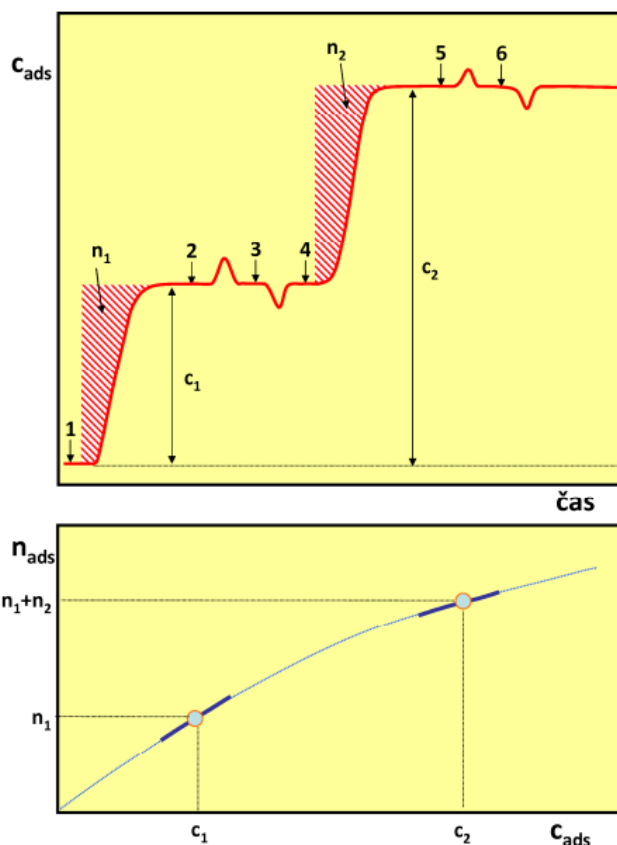
Metoda frontální analýzy je pro studie koadsorpcce využívána velmi často, nicméně analýza získaných dat je velmi složitá, neboť pro popis je potřeba řešit systém parciálních diferenciálních rovnic a zpravidla se tedy omezuje její využití pouze na kvalitativní rozbor možnosti využití pro separaci látek.

Obr. 2.2.7 Frontální analýza – modrá křivka znázorňuje časovou závislost koncentrace adsorptivu, zatímco červená křivka průběh teploty adsorpční kolony na čase. Červeně vyplněná oblast charakterizuje množství adsorptivu zachyceného na adsorbentu. Modře a zeleně vyplněná plocha je úměrná množství adsorptivu uvolněného při volné a termické desorpci. (3)



Eluční analýza na platu

Tato metoda je kombinací obou předchozích postupů a je vhodná speciálně pro přesné určení adsorpční izotermy za určitých koncentrací adsorptivu ve směsi. Experiment nejprve sleduje proceduru frontální analýzy, avšak s tím rozdílem, že jakmile dojde v koloně k rovnováze, je proveden nástřik jistého množství čistého adsorptivu nebo nosného plynu, čímž na chromatogramu vznikne pozitivní či negativní pík, jehož profil je vyhodnocen stejně jako v případě metody profilu píku. Takto dojde k získání série bodů v blízkosti rovnovážné koncentrace adsorptivu a tudíž i velice detailní popis této malé části izotermy. Ze změřených dat tak je možné studovat případné interakce adsorbát – adsorbát.



Obr. 2.2.8 Eluční analýza na platu – kombinace elučních a frontálních technik. (3)

2.3 Rešerše publikovaný výsledků koadsorpce CO₂, CH₄ případně dalších plynů na zeolitech nebo MOF materiálech

2.3.1 Interakční efekt pro současné odstraňování SO₂, NO a CO₂ ve spalinách na iontově vyměňených zeolitech

Pro odstraňování SO₂, NO a CO₂ je používán adsorbent NaX zeolitu. Tato studie se zabývá jeho vylepšením iontovou výměnou Na za K⁺, Ca²⁺, Mn²⁺ a, Co²⁺. Vlastnosti zeolitů byly zkoumány pomocí N-2 porozimetrie, rentgenové difrakce a rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Zeolit K-NaX vykazoval nejlepší výsledky pro při odstraňování plynů dohromady. Byl také zjištěn malý konkurenční účinek CO₂ na adsorpční systém SO₂ a NO. V oblasti čištění spalin adsorpční metodou se účinnost odstraňování znečišťujících látek může částečně rovnat adsorpčnímu množství. Pro kvantitativní srovnání rozdílů v účinnosti odstraňování byly vypočteny průrazové adsorpční kapacity a shrnuty v tabulce (2.3.1). (11)

Experimentální podmínky: SO₂ 2000 ppm, NO 1000 ppm, CO₂ 10 %, O₂ 5 %, bilance N₂

(mmol g ⁻¹)	SO ₂	NO	CO ₂
NaX	1.29	0.27	17.41
K-NaX	1.59	0.35	12.17
Ca-NaX	0.98	0.29	2.38
Mn-NaX	1.12	0.21	4.85
Co-NaX	0.95	0.25	11.6

Tab. 2.3.1 Dynamické adsorpční množství pro iontoměničové zeolity (11)

Mezi všemi studovanými zeolity se adsorpční množství K-NaX zlepšilo s výjimkou CO₂ podle tabulky 2.3.1. Zbytek iontově vyměňených zeolitů však nevykazuje lepší výsledek při současném čištění SO₂, NO a CO₂ než původní zeolit. Zřejmým důvodem by bylo, že povrchová plocha a objem pórů byly do značné míry zmenšeny, což je způsobeno procesem iontové výměny.

Koadsorpční efekt více komponent

Pro pochopení vícesložkového interakčního efektu byly navrženy a analyzovány koadsorpční experimenty. Bylo vypočteno dynamické adsorpční množství interakčního účinku a uvedeno v tabulce, aby se pomohlo pochopení podrobného mechanismu.

Průrazové křivky koadsorpce pro SO₂, NO a CO₂ na zeolitu K-NaX:

(a) čistý SO₂, NO, CO₂ (SO₂ 2000 ppm/NO 1000 ppm/CO₂ 10 %, rovnováha N₂)

(b) SO₂ + NO, (SO₂ 2000 ppm, NO 1000 ppm, bilance N₂)

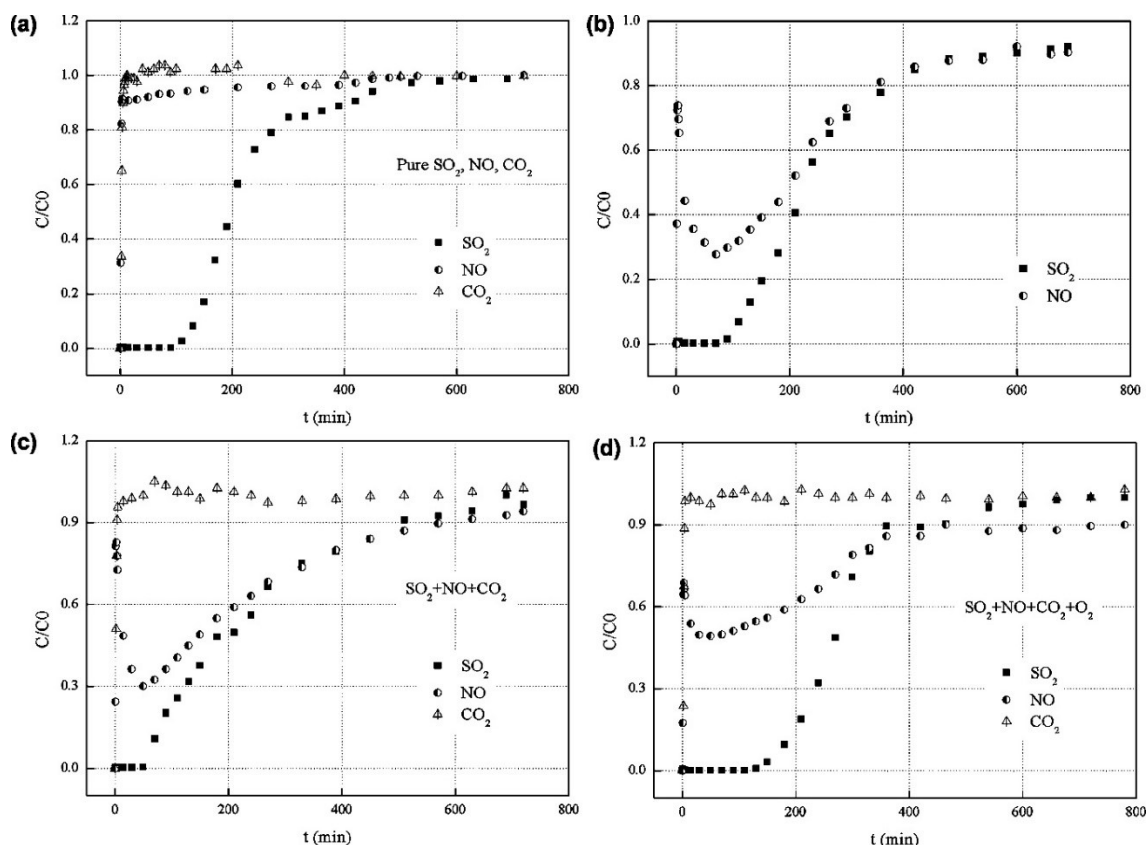
(c) SO₂ + NO + CO₂, (SO₂ 2000 ppm, NO 1000 ppm, CO₂ 10 %, bilance N₂)

(d) SO₂ + NO + CO₂ + O₂ (SO₂ 2000 ppm, NO 1000 ppm, CO₂ 10 %, O₂ 5 %, rovnováha N₂)

NO a CO₂ vykazují rychlý průraz a v experimentech s adsorpcí čistých složek byla pozorována malá adsorpční množství. Když byl uvažován interakční efekt SO₂ a NO, objevil se velmi zajímavý jev. Po počátečním průrazu koncentrace NO klesá na minimum a poté postupně stoupá s počátečním bodem průrazu SO₂. Tento výsledek definitivně dokazuje, že SO₂ a NO podporují vzájemnou adsorpci. Pomocí XPS experimentu bylo prokázáno, že po adsorpci jsou na vzorcích zůstávají zachyceny atomy síry, však nebylo pozorováno zachycování dusíku. Molekula NO by měla reagovat s SO₂ na zeolitu redukčním způsobem za vzniku určitých redukováných částic síry. Když se do systému adsorpce SO₂ a NO přidá složka CO₂, trend pro SO₂ a NO se nikdy nezměnil, kromě malého snížení relativních adsorpčních množství. Naznačuje, že CO₂ má omezený vliv na adsorpci SO₂ a NO. U simulovaných spalin byl brán kyslík jako velmi důležitý faktor vzhledem k jeho dobré oxidační schopnosti. (11)

Experiment koadsorpcí interakce	Jednotlivé složky ve směsi	dynamické adsorpční množství (mmol g ⁻¹)
čistá složka (SO ₂ , NO, CO ₂)	SO ₂	1,54
	NO	0,083
	CO ₂	0,51
Dvě složky (SO ₂ +NO)	SO ₂	1,87
	NO	0,72
Tři složky (SO ₂ + NO + CO ₂)	SO ₂	1,66
	NO	0,69
	CO ₂	0,28
Simulační spaliny (SO ₂ + NO + CO ₂ + O ₂)	SO ₂	1,77
	NO	0,61
	CO ₂	0,13

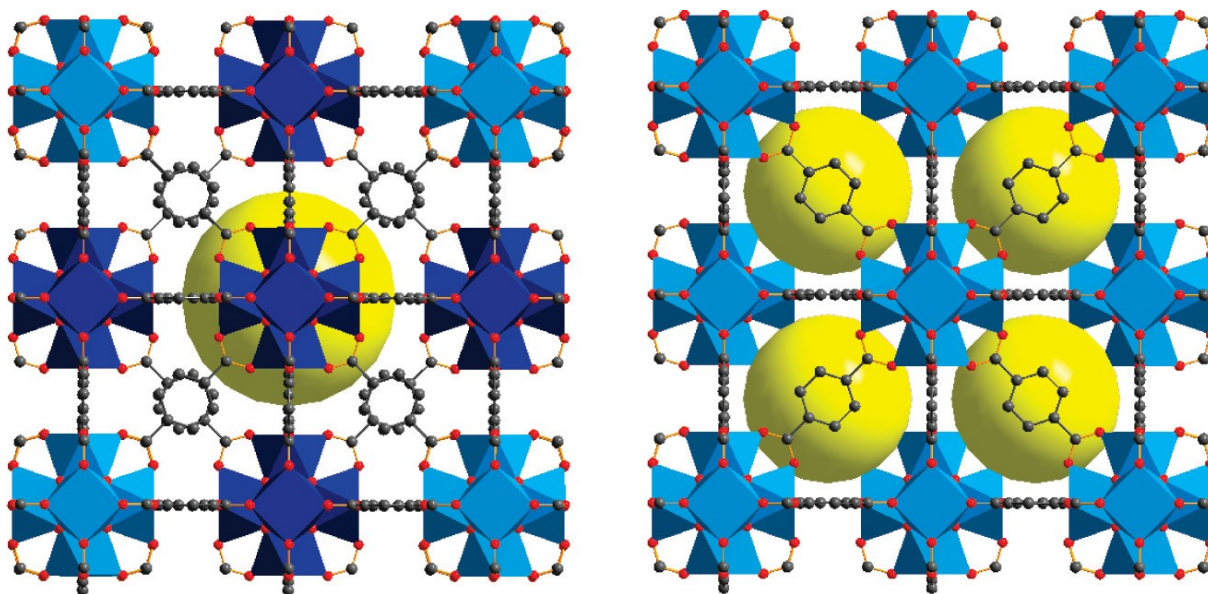
Tab. 2.3.2 Vliv interakce SO₂, NO a CO₂ na dynamické adsorpční množství (11)



Obr. 2.3.1 Průrazové křivky koadsorpce pro SO_2 , NO a CO_2 na zeolitu K-NaX (11)

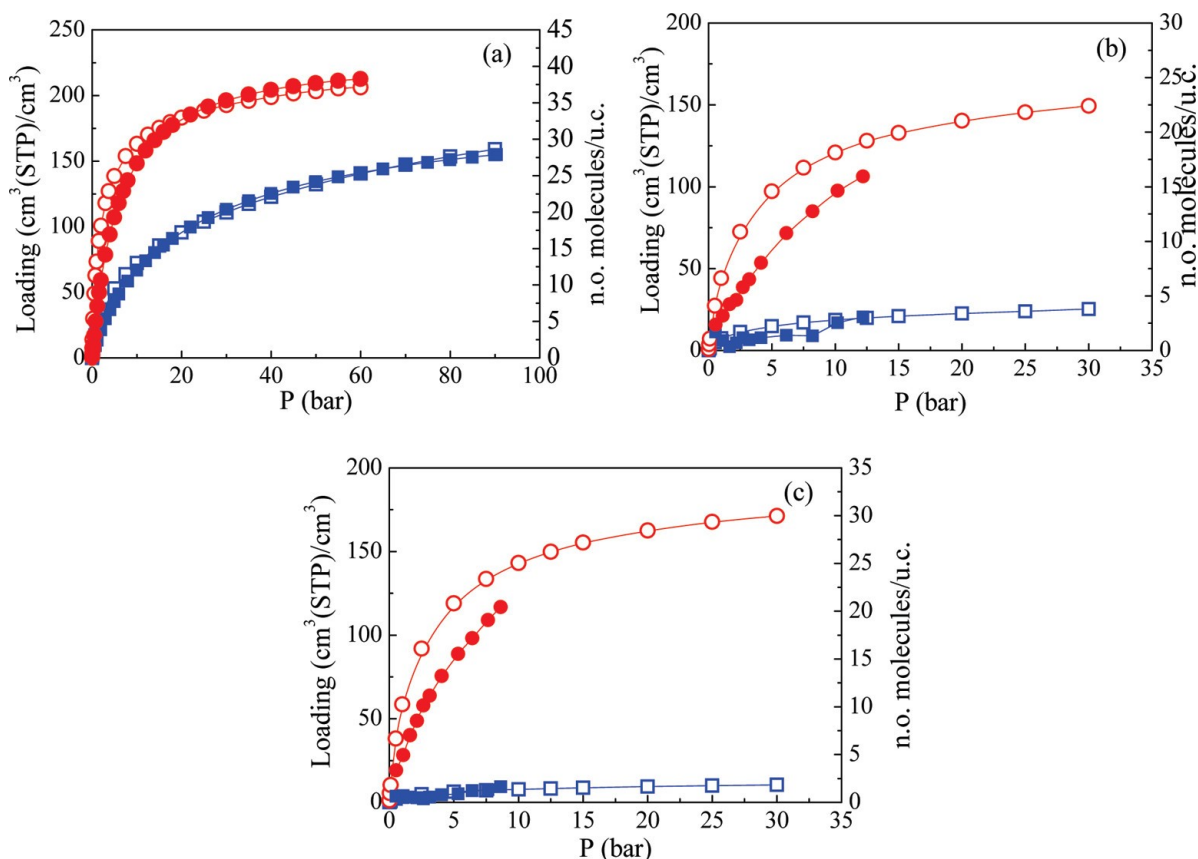
2.3.2 Pochopení termodynamického a kinetického chování směsi plynů CO_2/CH_4 v porézním MOF tereftalátu zirkoničitém UiO-66(Zr): Společný experimentální a modelovací přístup

Kombinace experimentálních měření (gravimetrie, mikrokalorimetrie a kvazielastického rozptylu neutronů) a molekulárního modelování byla použita k pochopení koadsorpce CO_2 a CH_4 v materiálu zirkoniumtereftalátu UiO-66(Zr) z termodynamického i kinetického hlediska. Ukázalo se, že každý typ molekul se adsorbuje přednostně ve dvou různých částech materiálu, to znamená, že zatímco CO_2 okupuje tetraedrické klece, CH_4 je tlačeno do oktaedrických klecí. Dále bylo také poukázáno na velmi neobvyklé dynamické chování u pomalejší molekuly, tedy CO_2 , zvyšující mobilitu rychlé molekuly, tedy CH_4 , což je v kontrastu s těmi, které byly dosud obvykle pozorovány u směsi CO_2/CH_4 v úzkopórových zeolitech, kde molekuly nejčastěji difundují nezávisle nebo zpomalují částice stejného typu. Takové chování bylo interpretováno pomocí molekulárních simulací, které prokázaly mechanismus typu přeskoků zahrnující sekvenci tetraedrická-oktaedrická klec, která se vyskytuje častěji u CH_4 v přítomnosti CO_2 . Následně jsou diskutovány důsledky z hlediska selektivity CO_2/CH_4 a možné použití tohoto materiálu typu MOF v procesu PSA (Pressure Swing Adsorption). Je tedy jasně zdůrazněno, že tento MOF materiál kombinuje několik příznivých vlastností, včetně dobré selektivity, vysoké pracovní kapacity a potenciální snadné regenerace, které z něj činí dobrou alternativní alternativu konvenční NaX faujasitu používaného při adsorpci za kolísajícího tlaku. (12)



Obr. 2.3.2 Ilustrace struktury UiO-66(Zr). (vlevo) oktaedrická klec; (vpravo) čtyřstěnné klece. Atomy vodíku na organických linkerech byly pro přehlednost vynechány. Velké žluté koule představují prázdné oblasti uvnitř klecí (12)

Ve studii byla použita kombinace gravimetrických měření a grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulací ke zkoumání koadsorpcních vlastností dehydroxylované formy UiO-66(Zr). Vzorek byl syntetizován v multigramovém měřítku a aktivován za mírně odlišných podmínek, než jaké byly publikovány dříve. Statické koadsorpcní experimenty byly prováděny při 303 K za použití laboratorně vyrobeného systému dávkování plynu spojeného s komerčním gravimetrickým adsorpcním zařízením a chromatografickým dávkovačem plynu. Byly zkoumány dvě směsi s 50 a 75 % mol. CO_2 v CH_4 . Vzorek byl před měřením adsorpce předem upraven při 523 K, aby se začalo s dehydroxylovanou formou UiO-66(Zr). U binárních směsí byly celkové absorbované hmoty rozloženy na příspěvek každé složky. Dále bylo ukázáno, že při nízkém tlaku je adsorbované množství CO_2 mnohem vyšší než u CH_4 . Toto pozorování je v souladu s energičtější interakcí mezi CO_2 a povrchem UiO-66(Zr), jak je zdůrazněno vyšší adsorpcní entalpií při nulovém pokrytí odhadovanou mikrokolorimetrií pro CO_2 (-26,2 kJ/mol) ve srovnání s CH_4 (-16,4 kJ/mol). Obrázek ukazuje, že adsorbovaná množství CH_4 jsou velmi malá pro obě zkoumaná složení směsi plynů, zatímco adsorpce CO_2 zůstává poměrně vysoká. Výsledné selektivity CO_2/CH_4 pro obě směsi jsou asi 5,5 při nízkém tlaku. (12)



Obr. 2.3.3 Absolutní adsorpční izotermy pro CO₂ (kruh) a CH₄ (čtverec) z jejich jednotlivých plynů a binární směsi při 303 K v dehydroxylovaném UiO-66(Zr). Gravimetrická měření (plné symboly) a GCMC simulace (otevřené symboly) (12)

Objemové složení CO₂–CH₄:

(a) 0–100 a 100–0

(b) 50–50 (zde jsou uvedeny chybové úsečky)

(c) 75–25

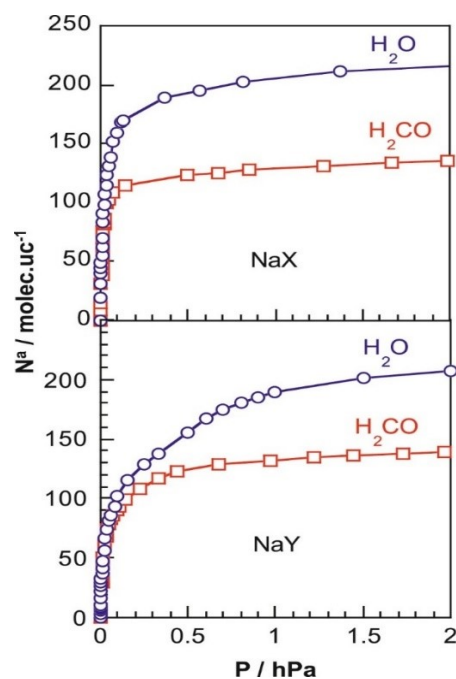
Při nízkém tlaku jsou obě hostující molekuly přednostně adsorbovány v tetraedrických klecích. Avšak ve srovnání s CH₄ bylo zjištěno, že v tetraedrických klecích je adsorbována větší koncentrace molekul CO₂, což je v souladu s vyšší afinitou CO₂ v tomto materiálu, jak bylo diskutováno výše. Když se tlak zvýší, molekuly CO₂ stále obsazují tetraedrické klece, protože interagují silněji se stěnou pórů než CH₄, některé molekuly tohoto druhého adsorbátu jsou tak tlačeny do oktaedrických klecí. Konečně při vysokém tlaku se molekuly CH₄ adsorbují hlavně v oktaedrických klecích, zatímco kromě obsazení tetraedrických klecí se v těchto dutinách začnou hromadit také molekuly CO₂ kvůli omezenému prostoru v tetraedrických klecích. (12)

Bylo prokázáno, že i při nízkých koncentracích CO_2 jsou molekuly CH_4 častěji vytlačovány do oktaedrických klecí než v jednosložkové difúzi. Taková situace vysvětluje rychlejší difuzivitu pro CH_4 , protože tyto molekuly tráví méně času v tetraedrických klecích, kde dochází k silnějším interakcím se stěnou pórů. Je jasně uvedeno, že v rozsahu experimentálně zkoumaného zatížení CO_2 je tato doba zdržení mnohem kratší než v nepřítomnosti CO_2 . Tento efekt přispívá k rychlejší difuzivitě pro CH_4 v rozsahu koncentrace CO_2 pod 14 molekul/uc (unit cell). Molekuly CO_2 dále tráví více času v tetraedrických klecích, protože silněji interagují se stěnou pórů, což vysvětluje jejich pomalejší difuzivitu ve srovnání s CH_4 . (12)

2.3.3 Selektivní adsorpce formaldehydu a vodních par v NaY a NaX zeolitech

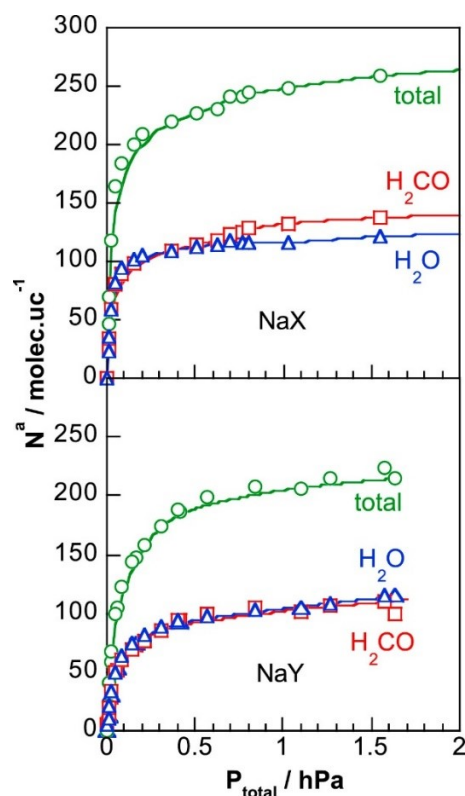
Koadsorpce formaldehydu a vodních par na zeolitech NaX a NaY je studována při 298 K v tlakovém rozmezí 0–2 hPa pomocí manometrie spojené s chromatografií v plynné fázi a kalorimetrií. Měří se koadsorpční izotermy, adsorpční selektivity a koadsorpční tepla. Výsledky ukazují, že koadsorpční proces je selektivní pro vodu při nízkém stupni pokrytí a pro formaldehyd při vysokém stupni pokrytí.

Adsorpční izotermy jednotlivého formaldehydu a vodní páry na zeolitech NaX a NaY jsou zobrazeny na obr. 2. Jak se očekávalo pro mikroporézní pevné látky, izotermy vykazují chování typu I podle klasifikace IUPAC. (13) Pro daný zeolit jsou hodnoty Henryho konstanty vyšší pro vodu než pro formaldehyd, což ukazuje, že při nízkém stupni pokrytí vykazují zeolity NaX a NaY silnější adsorpční afinitu k vodě. Tento výsledek naznačuje, že v případě plynné směsi obsahující H_2CO a H_2O by zeolity NaX a NaY přednostně adsorbovaly vodu. Skutečnost, že adsorpční afinita je silnější pro vodu než pro formaldehyd, je však v rozporu s tím, co bychom mohli očekávat na základě hodnoty



Obr. 2.3.4 Adsorpční izotermy H_2CO a H_2O v čisté plynné fázi na NaX a NaY zeolitech při 298 K (13)

permanentních dipólových momentů vody a formaldehydu. Formaldehyd, který má vyšší trvalý dipólový moment, by měl být totiž adsorbován silněji než voda. Vzhledem k silnému elektrickému poli přítomnému v zeolitových klecích může být polarizace molekul do značné míry modifikována Starkovým efektem, když jsou molekuly umístěny v klecích. S přítomností π elektronů je H_2CO zvláště citlivý na tento efekt. H_2CO je mnohem více polarizovatelný než H_2O . Takže, když je adsorbován, formaldehyd může být v excitovaném stavu s dipólovým momentem nižším, než je dipólový moment vody v základním stavu. (13) Pro NaY jsou adsorbovaná parciální množství vody a formaldehydu podobná v celém zkoumaném rozsahu tlaků. To není případ NaX. Nad 0.5 hPa je množství adsorbovaného H_2CO vyšší než množství vody, což naznačuje, že proces



Obr. 2.3.5 Celkové a parciální adsorpční izotermy ekvimolární směsi vody a formaldehydu na zeolitech NaX a NaY (13)

adsorpce se stává mírně selektivním pro formaldehyd. Křivky selektivity pro NaY a NaX vykazují stejný trend. Pod 150 molekul. uc^{-1} (molekulární absorptivita na molekulu) pro NaX a 125 molekul. uc^{-1} pro NaY je adsorpční selektivita konstantní a menší než jedna, což znamená, že zeolity adsorbují přednostně vodu. Jak se očekávalo, selektivita je u NaX nižší než u NaY, protože NaX má nejsilnější hydrofilní charakter díky přítomnosti více sodných kationtů ve své struktuře. Nad těmito náplněmi je pozorován prudký nárůst selektivity a adsorpční proces se stává ve prospěch formaldehydu. Separace však zůstává špatná s hodnotou selektivity adsorpce, která nepřesahuje 1.8. Tato hodnota je příliš nízká na to, aby bylo možné předpokládat vývoj účinného procesu odstraňování formaldehydu za použití takových adsorbentů. Koadsorpce formaldehydu a vodních par na zeolitech NaX a NaY byla měřena pomocí manometrie spojené s chromatografií v plynné fázi a kalorimetrií. Měřily se koadsorpční izotermy, adsorpční selektivity a koadsorpční tepla. (13)

V_R : objem zásobníku

V_F : objem dávkovací baňky

Plynový chromatograf GPC

Diferenciální kalorimetrii C80

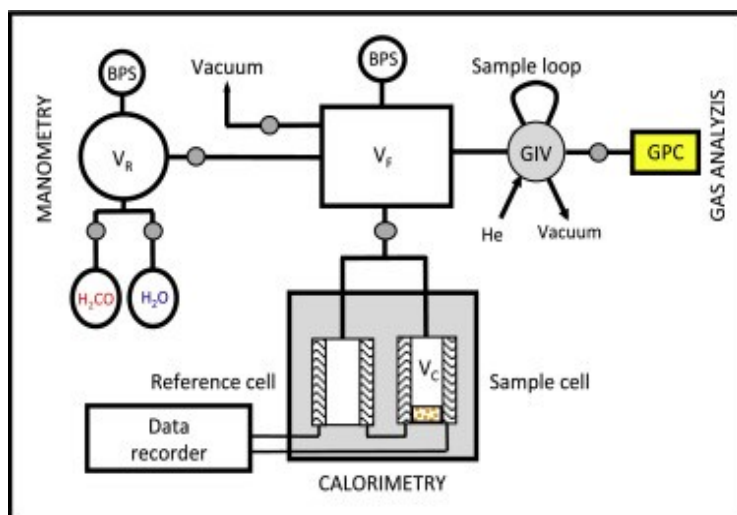
GIV: šesticečný dávkovací ventil

BPS: Baratron tlakový sensor

V_C : objem kalorimetrických cel

Podmínky měření:

Teplota 298 K a tlaku 10^{-4} až 2 hPa.



Obr. 2.3.6 Schéma koadsorpčního experimentálního uspořádání kombinující manometrii (13)

2.3.4 Adsorpce plyných směsí p-xylen/m-xylen na zeolitech BaY a NaY. Koadsorpční rovnováhy a selektivity

Koadsorpce p-xyleny a m-xyleny byla studována pomocí volumetrické aparatury spojeného s GC analyzátozem. (14) Množství každé adsorbované složky a adsorpční selektivita byly stanoveny z tlaků a složení adsorpční směsi měřených před a po každé dávce v adsorpčním experimentu. Sestavené experimentální zařízení je popsáno na obrázku 2.3.7 skládá se z:

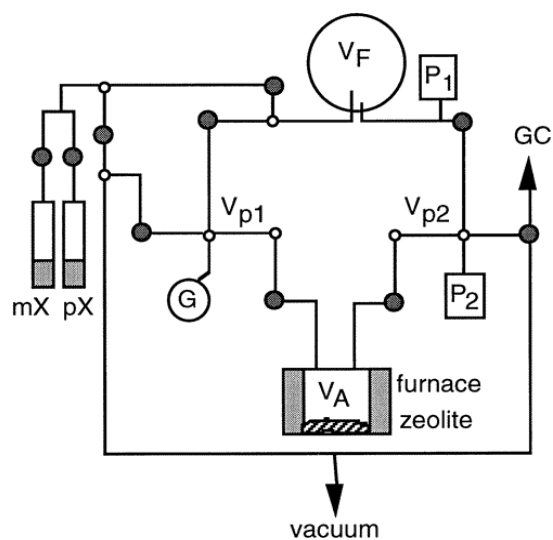
adsorpční cely o objemu $V_A = 61,6 \text{ cm}^3$, obsahující zeolit, umístěné v peci

dvě baňky m_X a m_P naplněné kapalnými čistými izomery xylenem předem odplyněnými a dehydratovanými in situ pomocí hydrofilního zeolitu

baňka o objemu $V_F = 2490 \text{ cm}^3$, ve které byla směs plynů daného složení připravena postupným zaváděním plyných izomerů xyleny za řízení tlaku

dvě trubky o objemu $V_{p1} = 75,6 \text{ cm}^3$ a $V_{p2} = 895 \text{ cm}^3$ spojící baňku s adsorpční celou; (v) vakuové potrubí

(primární vakuové čerpadlo a kryogenní adsorpční čerpadlo vakuometr G a tlakoměry P_1 (10^{-1} -100 hPa) a P_2 (10^{-2} -10 hPa)



Obr. 2.3.7 Specifické experimentální zařízení s adsorpční celou obsahující zeolit a obklopené pecí (14)

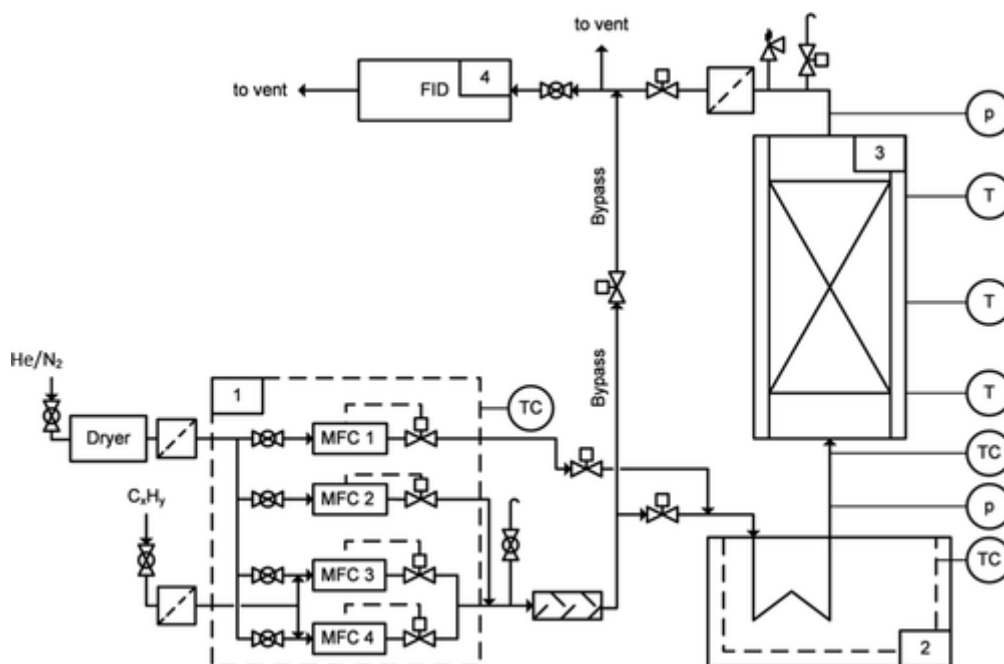
„bypass“ se vzorkovou smyčkou o objemu $V_s = 0,6 \text{ cm}^3$ pro odebrání malé části adsorpční směsi pro GC analýzu plynový chromatograf s FID detektorem a polární kapilární kolonou. (14)

Podmínky měření:

Teplota 423 K a tlak 10^{-3} až 10^{-2} hPa.

2.3.5 Stopová adsorpce lehkých uhlovodíků při nízkých teplotách: Vliv koadsorpcce nosného plynu

Experimenty a dynamickými simulacemi byl zkoumán vliv termodynamiky a kinetiky na adsorpční chování etanu, propanu a n-butanu ve stopových koncentracích při nízkých teplotách na mikroporézním aktivním uhlí. Adsorpční izotermy byly měřeny v koncentračním rozsahu od 5 do 1000 Pa a teplotním rozsahu od +20 do -80 °C a aproximovány teplotně závislým Tothovým modelem. Všechny adsorpční látky mají izotermy IUPAC typu I. Kapacita se neustále zvyšuje s rostoucí délkou řetězce a s klesající teplotou. Zóna přenosu hmoty se rozšiřuje, protože kinetika adsorpce se zpomaluje při snižování teploty. Kinetický efekt je však překompenzován nárůstem kapacity, takže účinnost využití lůžka je trvale lepší. Nejsilnější zlepšení bylo zjištěno u ethanu s nejvyšším nárůstem kapacity. (15)



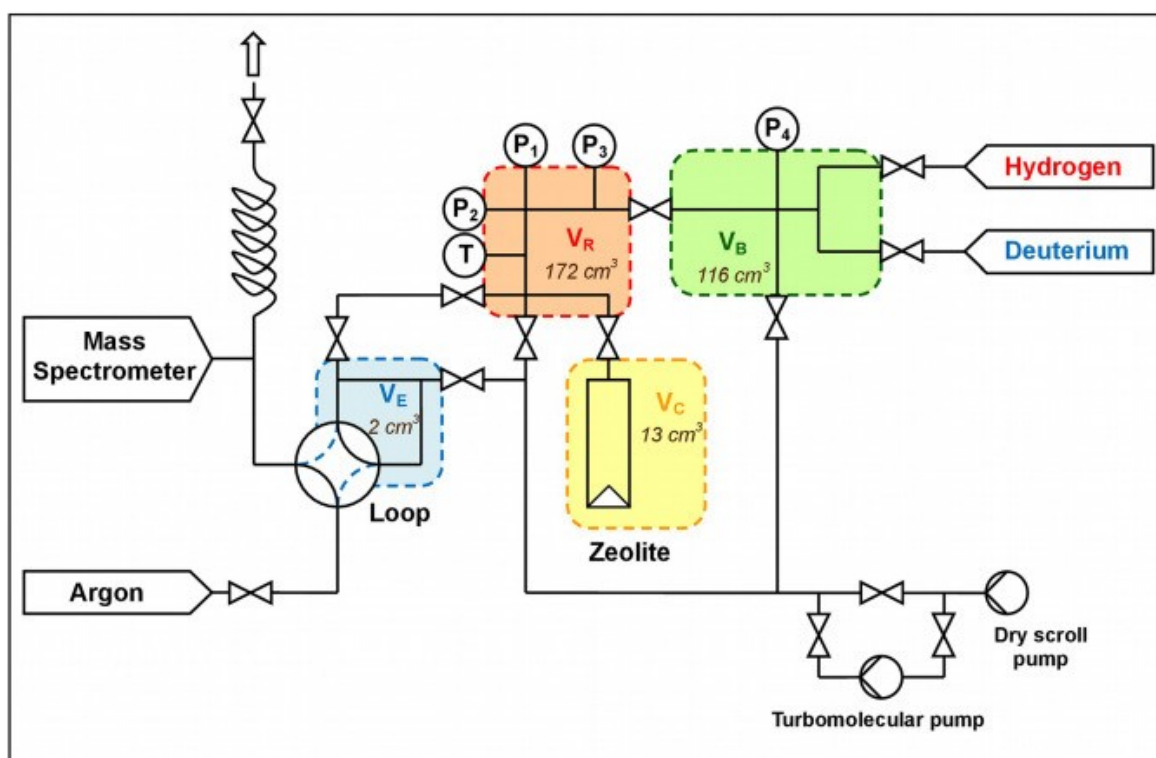
Obr. 2.3.8 Schéma experimentálního zařízení obsahující směšovací komoru plynů, chladicí termostat, adsorpční kolona a plamenově ionizační detektor (FID). (15)

Podmínky měření:

Teploty 193 až 293 K, parciální tlaky 5 až 1250 Pa.

2.3.6 Adsorpční selektivita D_2/H_2 na zeolitech FAU při 77,4 K: Vliv poměru Si/Al a kationtového složení

V této studii byly měřeny jednotlivé plynové adsorpční izotermy H_2 a D_2 v CHA (chabazit) zeolitech jako funkce materiálového složení při 77,4 K. Bylo prokázáno, že adsorpční kapacita silně roste s obsahem Al až do $Si/Al = 2,1$. Naproti tomu chabazit s vyměněným Na a s vyšším obsahem Al (poměr Si/Al 1,1) vykazuje jen velmi malou adsorpční kapacitu z důvodu kolapsu struktury po aktivaci ve vakuu při 673 K. Dále byla měřena D_2/H_2 rovnovážná selektivita koadsorpce v CHA zeolitech s $Si/Al = 2,1$ v širokém teplotním rozmezí (40–77,4 K). Bylo zjištěno, že selektivita roste exponenciálně s klesající teplotou a, že jeho vývoj lze předvídat se dobrou přesností pomocí pouze velikosti apertury rámce CHA.



Obr. 2.3.9 Schematické znázornění podomácku postaveného zařízení pro studium koadsorpce H_2/D_2 manometrickou a hmotnostní spektrometrickou analýzou plynné fáze. (16)

Podmínky měření:

Teplota 77 K, tlak 10^{-5} hPa.

2.4 Metodika Zero Length Column a možnosti jejího využití pro studium adsorpce a koadsorpce

Metoda ZLC (Zero Length Column – metoda měření v koloně s nulovou délkou) vznikla k měření difuzních koeficientů plyných látek v porézních látkách během jejich transportu (17). Později byla tato metoda u plynů s velmi rychlou difuzí, kdy uvnitř částic sorbentu nedochází ke vzniku koncentračního gradientu upravena i pro měření adsorpčních izoterm. Tato metoda patří k levnějším a pracuje s malým množstvím známého porézního materiálu v prostředí proudícího inertního plynu. Dochází pak k desorpci naadsorbovaného plynu na materiálu do inertního plynu a je sledována desorpční křivka pro daný materiál s definovanou teplotou a složením adsorbovaného plynu. Metoda patří mezi oblíbené předběžné měření, kvůli krátké době měření s porovnáním s ostatními metodami např. gravimetrií. Nejčastěji je využíváno měření v plynné fázi ale lze měřit i v kapalně, v tomto případě však mohou vznikat problémy s udržení konstantního průtoku. Obecně je k popisu ZLC experimentu pro určení adsorpční izoterm potřeba řešení bilanční obyčejné diferenciální rovnice, ale za určitých podmínek je možné využít k vyhodnocení zjednodušený postup, založený na numerické integraci experimentálních dat. Plocha pod celou křivkou (v následujícím obrázku), kde $y(t)$ je relativní koncentrace látky,

$$\frac{c_i(t)}{c_{i,0}} = \frac{p_i(t)}{p_{i,0}} \quad (2.13)$$

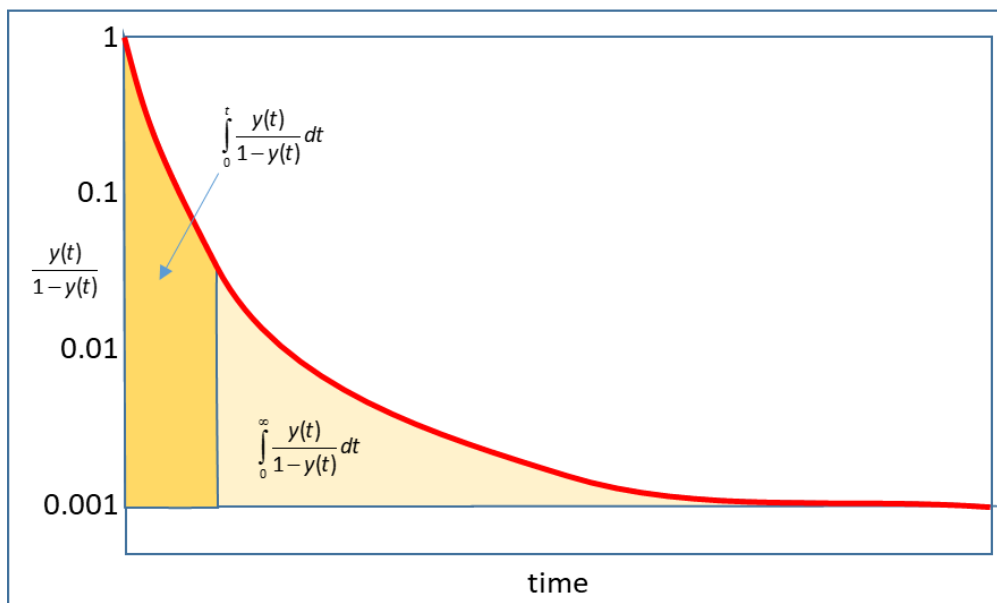
nebo také její relativní tlak je úměrná celkovému desorbovanému množství plynu. Plocha do určitého času t říká, kolik plynu se již ze vzorku desorbovalo při dosažení hodnoty relativního tlaku. Rozdíl těchto ploch tedy udává dosud adsorbované množství, které je v rovnováze s hodnotou měřeného tlaku $p_i(t)$. Navíc je ještě nutno odečíst plochu odpovídající prostému výplachu plynu z mezičásticového prostoru.

Matematicky je toto možné zapsat pomocí následujícího vztahu:

$$q^*(y(t)) = \frac{F c_0}{m_s} \int_0^{\infty} \frac{y(t)}{1-y(t)} dt - \frac{F c_0}{m_s} \int_0^t \frac{y(t)}{1-y(t)} dt - \frac{V_G c_0}{m_s} y(t) \quad (2.14)$$

$$y(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad (2.15)$$

Vztah je převzat z (18) a dodatečně upraven, tak aby naadsorbované množství vyšlo v molech na jednotkovou hmotnost vydělením navázkou vzorku m_s . Hodnota F je vstupující průtok helia a c_0 je koncentrace plynu v heliu za teploty 25 °C a tlaku 100 kPa.



Obr. 2.4.1 Graf závislosti koncentrace látky na čase při desorpci

Pro plyny s velmi slabou adsorpcí není nicméně možné použít tuto výše uvedenou metodiku, neboť průběh experimentálních závislostí je ovlivněn navíc ještě neideálním chováním odezvy detektoru, a není rovněž možné použít ZLC čistých komponent, neboť by docházelo k divergenci argumentu integrálů v rovnici 2.13. Proto byl pro vyhodnocení dat navržen komplexnější model založený na bilančních rovnicích, který však není předmětem této práce a budou pouze uvedeny podmínky na základě, kterých je postaven.

Podmínky pro odvození modelu:

Byl předpokládán jednoduchý ideálně míchaný reaktor (CSTR) o objemu V , v kontaktu s pevným adsorbentem o objemu V_s . Rychlost transportu látek a ustalování adsorpční rovnováhy je uvažována natolik velká, že umožňuje ustálení kvazirovnováhy v celém objemu sorbentu. Pro celý objem pevné fáze platí:

$$a_i(x, y, z) = a_i^*(p_i, p_j, \dots) = a_i^*(x_i, x_j, \dots, p_{rel}) \quad (2.16)$$

Kde a_i^* značí rovnici (ko)adsorpční isotermy pro látku i . Adsorpční izotermy jsou uvažovány vztažené na jednotkový objem sorbentu, tedy moly látky na jednotkový objem sorbentu. Nezávislými proměnnými jsou molární zlomky látek x_i a relativní tlak p_{rel} .

Objem adsorbéru ZLC je považován za velmi malý a během procesu je předpokládán konstantní celkový tlak plynné směsi

$$p = p_s(t) + \sum_i p_i(t) = \text{kons} \quad (2.17)$$

nebo také

$$\dot{p} = \dot{p}_s(t) + \sum_i \dot{p}_i(t) = 0 \quad (2.18)$$

s proměnlivým časovým zastoupením jednotlivých komponent.

Bylo předpokládáno ideální chování plyných komponent.

Pro úplný popis bylo nutné provést bilanci všech komponent včetně stripovacího plynu. U této komponenty dochází sice k adsorpci, ale nejsem si zcela jist zda by měla být uvažována jako kompetitivní. Bude pro jednoduchost předpokládáno, že nikoli a adsorpce bude popsána jednoduchou Henryovskou adsorpční isothermou.

Byl modelován proces s třemi komponentami: vyplachovacím (stripovacím) plynem S a adsorbujícími se komponentami A, B.

U odezvy detektoru MS bylo uvažováno, že ji lze nahradit soustavou prvního řádu s dopravním zpožděním. Parametry této soustavy byly určeny experimentálně.

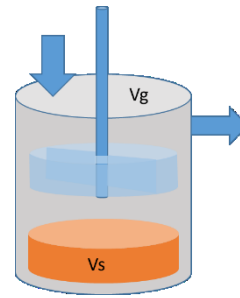
Komponenta	Vstup	Zdroj	Výstup	Akumulace
S	$\dot{n}_{S,IN}$	$-V_s \dot{a}_S$	\dot{n}_S	$\frac{V_g}{RT} \dot{p}_S$
A	$\dot{n}_{A,IN}$	$-V_s \dot{a}_A$	\dot{n}_A	$\frac{V_g}{RT} \dot{p}_A$
B	$\dot{n}_{B,IN}$	$-V_s \dot{a}_B$	\dot{n}_B	$\frac{V_g}{RT} \dot{p}_B$

Tab. 2.4.1 bilancí komponent

Za předpokladu ideálního chování plynů, je možné nahradit toky látkového množství:

$$\dot{n}_{i,stream} = \frac{F_{stream} \cdot p_i}{RT} \quad (2.19)$$

Z bilančních rovnic byla získána soustava obyčejných diferenciálních rovnic pro popis časové závislosti hodnot molárních zlomků komponent A, B při ZLC experimentu. Pro zvolené adsorpční izotermy je možné tuto soustavu numericky řešit a hodnoty parametrů adsorpčních izoterem určovat podle shody s experimentálními závislostmi metodami nelineární regrese.



Obr. 2.4.2 Předpokládaný ideálně míchaný reaktor o celkovém objemu V .

3. Experimentální část

3.1 Použité plyny a chemikálie

Helium čistota 5.2 (AirProducts)

Methan čistota 5.5 (Linde)

Argon čistota 5.2 (AirProducts)

Vzorek pro ZLC měření: zeolit Na-FAU, Si/Al poměr 2.55,

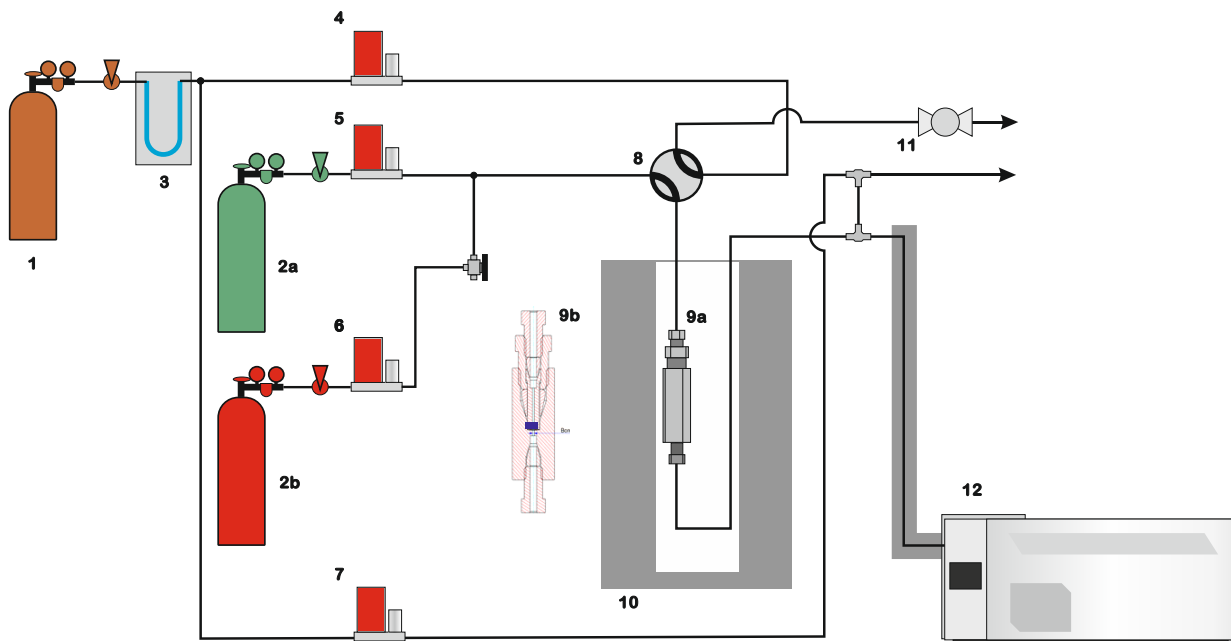
navážka: 12.99 mg – vlhký vzorek,

: 10.24 mg – suchý vzorek.

3.2 Popis aparatury

Práce byla prováděna na aparatuře znázorněné na obr. 3.2.1. Aparatura se skládá z 3 částí, analytické, adsorpční a regulační. V regulační části dochází pomocí hmotnostních regulátorů k regulaci průtoků plynů přicházejících z plynových zásobníků. Helium bylo před vstupem do regulátoru navíc ještě vedeno přes vymrazovací kolonu chlazenou na teplotu kapalného dusíku. Směs dvou adsorpčních plynů o dané koncentraci a průtoku tvoří „adsorpční větev“ a helium o zadaném průtoku tvoří „desorpční větev“. Přepínáním hlavního čtyřcestného kohoutu je možné měnit, která z obou větví je vedena do ZLC kolony na vzorek v adsorpční části aparatury, nebo do odtahu. V části vedené k odtahu je zařazen jehlový ventil s Vernierovou mikrometrickou stupnicí, který umožňuje kompenzaci tlakového rozdílu mezi oběma větvemi plynů v adsorpční části. Kolona je udržována na konstantní teplotě pomocí externího chladicího termostatu (Pilot One, Huber). Z kolony je plyn veden do analytické části tvořené on-line připojeným kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem (Omnistar GSD300, Pfeiffer Vacuum). Zde dochází k zanalyzování koncentrací v objemu plynu prošlého kolonou, ze kterého je určován rozsah adsorpce plynu na materiálu.

Mikrokolona se vzorkem je realizována speciální chromatografickou nerezovou spojkou – upraveným částicovým filtrem, kde je filtrační fritra nahrazena ložem vzorku. Toto uspořádání umožňuje měření velmi malých množství vzorku 0–15 mg.



Obr. 3.2.1 Schéma ZLC experimentu

1,2a,2b – Tlakové lahve s heliem a adsorbčními plyny

3 – Vymražování vlhkosti a nečistot v helium

4,5,6,7 – Hmotnostní regulátory průtoku

8 – Hlavní ZLC přepínací kohout

9a, 9b – ZLC kolona se vzorkem a průřez ZLC kolony

10 – Odporová pícka pro předúpravu vzorku, Temperovaná nádoba pro měření koadsorpce

11 – Jehlový ventil pro kompenzaci tlakového rozdílu mezi saturační a měřící částí aparatury.

12 – Hmotnostní spektrometr

3.3 Popis provedení experimentů

Před vlastním měřením je nutné vyčistit kolonu od naadsorbovaných látek ze vzduchu v průtoku helia (5 ml/min) při teplotě laboratorní teplota - 280 °C s rychlostí nárůstu 2.5 °C/min, dokud nedojde ke stabilizaci monitorovaných signálů v hmotnostním spektrometru. Po předúpravě je vzorek vytemperován v požadovaném průtoku helia a po ustálení je odečten tlak na vstupu do kolony na hmotnostním regulátoru průtoku.

Přepnutím hlavního kohoutu je na vzorek přivedena směs obsahující adsorbované plyny o požadované koncentraci. Aby nedošlo ke vzniku tlakového rázu na začátku ZLC experimentu je nutno srovnat tlaky v obou větvích aparatury s dříve odečtenou hodnotou tlaku helia na maximální rozdíl 1kPa. Hodnota tlaku na heliové větvi je vyrovnávána pomocí mikrometrického jehlového ventilu. Po ustálení signálů

MS je vhodné si hodnoty tlaků v obou „větších“ zaznamenat. V této fázi experimentu probíhá ustalování rovnováhy mezi vzorkem adsorbentu při zvolené teplotě a plynou fází o zadané koncentraci a celkovém tlaku. Ustalování rovnováhy trvalo vždy minimálně 15 minut.

V okamžiku, kdy je vzorek v rovnováze s plynou adsorpční směsí, je možné zahájit vlastní měření – ukládat signál MS do souboru. Po 100 měřících cyklech, kdy je zaznamenávána koncentrace adsorbovaných plynů odpovídající rovnováze dojde otočením hlavního kohoutu k zahájení vyplachování adsorpční směsi heliem – vlastní ZLC experiment. Ukončení experimentu (zastavení ukládání dat) dojde po dosažení spodních mezních hodnot hmotnostního spektrometru.

V tomto okamžiku je vše ze vzorku desorbováno a je možné experiment opakovat za stejných nebo upravených podmínek.

Stanovení koncentrací komponent (He, CH₄, Ar) v průběhu ZLC experimentu bylo prováděno časovým monitorováním množství iontů ve výstupním plynu s následujícími hmotami (4, 15 a 40 g.mol⁻¹). Frekvence analýzy vzorků v hmotnostním spektrometru byla cca jedna sekunda.

3.4 Provedené experimenty

Pro otestování možnosti určení koadsorpcí izotermy u slabě interagujících adsorptivů byl zvolen systém – koadsorpcí izoterma methan – argon na zeolitu Na-FAU. Tento systém již není možné vyhodnotit klasickou metodou publikovanou v článku (18) (19), neboť doba průběhu ZLC experimentu je velmi krátká a průběh je ovlivněn neidealitou časové odezvy MS detektoru. Navíc publikovaná metoda neumožňovala provádět měření s čistým adsorptivem použitým pro dosažení adsorpční rovnováhy – metoda je odvozena pro průtoky zředěných směsí adsorptivů.

Pro provedení experimentů byly zvoleny experimentální podmínky uvedené v následující tabulce 3.4.1:

Experimentální parametr	Použité hodnoty
Teplota adsorpce	-25, -10 a +5 °C
Celkový průtok při desorpci (přepočítáno na 25 °C, 100 kPa)	5 a 10 cm ³ .min ⁻¹
Koncentrace methanu	0, 25, 50 a 100 obj. %

Tab. 3.4.1 experimentální parametry během měření v systému CH₄ - Ar

Po proměření systému methan – argon byl proměřen systém uvedený v zadání práce – (CO₂ – CH₄) na stejném vzorku sodné formy faujasitu (Na-FAU).

Pro provedení experimentů v tomto systému byly zvoleny experimentální podmínky uvedené v následující tabulce 3.4.2:

Experimentální parametr	Použité hodnoty
Teplota adsorpce	+5 a +25 °C
Celkový průtok při desorpci (přepočítáno na 25 °C, 100 kPa)	5 a 10 cm ³ .min ⁻¹
Koncentrace oxidu uhličitého	100, 50, 25 a 0 obj. %

Tab. 3.4.2 experimentální parametry během měření v systému (CO₂ – CH₄).

3.5 Vyhodnocení experimentů

Vlastní metodika vyhodnocení experimentů není předmětem této bakalářské práce a bude zmíněna pouze v nezbytně nutné míře. V rámci práce byl použit pro vyhodnocení dat hotový software vytvořený na katedře fyzikální chemie. Tento program umožňuje provést globální optimalizaci parametrů modelu průběhu ZLC experimentů. Model je založen na numerickém řešení soustavy bilančních obyčejných diferenciálních rovnic. Tento model odstraňuje problémy s využitím čistých adsorptivů – umožňuje analýzu ZLC experimentů pro systémy na počátku experimentů obsahující pouze čistý adsorptiv v plynné fázi. Tvar získaných křivek je navíc kompenzován zahrnutím neidealit odezvy MS detektoru, který byl popsán jako soustava prvního řádu s dopravním zpožděním.

V této práci byla pro popis dat v systému CH₄ – Ar zvolena jednoduchá Langmuirova koadsorpcí izoterma:

$$a_{CH_4} = \frac{L \cdot b_{CH_4} p_{CH_4}}{1 + b_{CH_4} p_{CH_4} + b_{Ar} p_{Ar}} \quad a \quad a_{Ar} = \frac{L \cdot b_{Ar} p_{Ar}}{1 + b_{CH_4} p_{CH_4} + b_{Ar} p_{Ar}} \quad (3.1) \quad (3.2)$$

Konstanty b_{CH_4} a b_{Ar} mají vztah termodynamickým funkcím adsorpce definovaný následujícími vztahy:

$$b_{CH_4} = e^{-\frac{\Delta H^\circ_{CH_4} - T\Delta S^\circ_{CH_4}}{RT}} \quad a \quad b_{Ar} = e^{-\frac{\Delta H^\circ_{Ar} - T\Delta S^\circ_{Ar}}{RT}} \quad (3.3) \quad (3.4)$$

Pro popis systému CH₄-Ar program jako parametry modelu stanovoval následující parametry:

Symbol	Název	Význam
τ	časová konstanta adsorbéru	teoretická odezva na ZLC „bez adsorpce“
τ_{MS}	časová konstanta MS detektoru	deformace průběhu způsobená MS detektorem
ϕ	faktor makroporozity	$\phi = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}$, kde ε je makroporozita adsorbéru
$\Delta H^\circ_{CH_4}$	Adsorpční entalpie methanu	
$\Delta S^\circ_{CH_4}$	Adsorpční entropie methanu	
ΔH°_{Ar}	Adsorpční entalpie argonu	
ΔS°_{Ar}	Adsorpční entropie argonu	
L	Celková adsorpční kapacita	Maximální naadsorbovatelné množství vztažené k objemu vzorku.

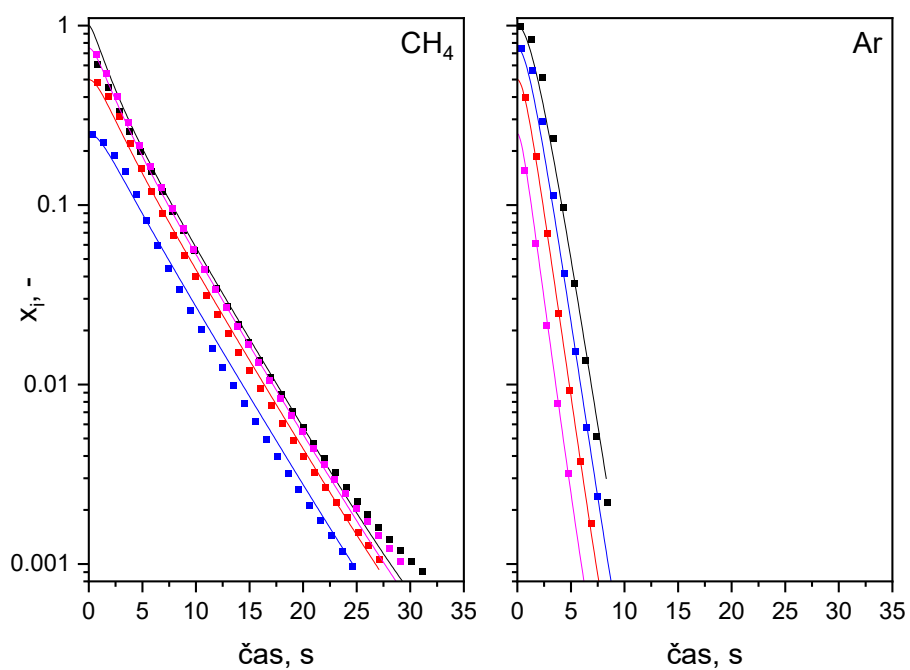
Tab. 3.5.1 Vysvětlení významu symbolů

První tři parametry jsou obecně vztažené k popisu adsorbéru a detektoru, další parametry jsou závislé na popisu koadsorpcí rovnováhy.

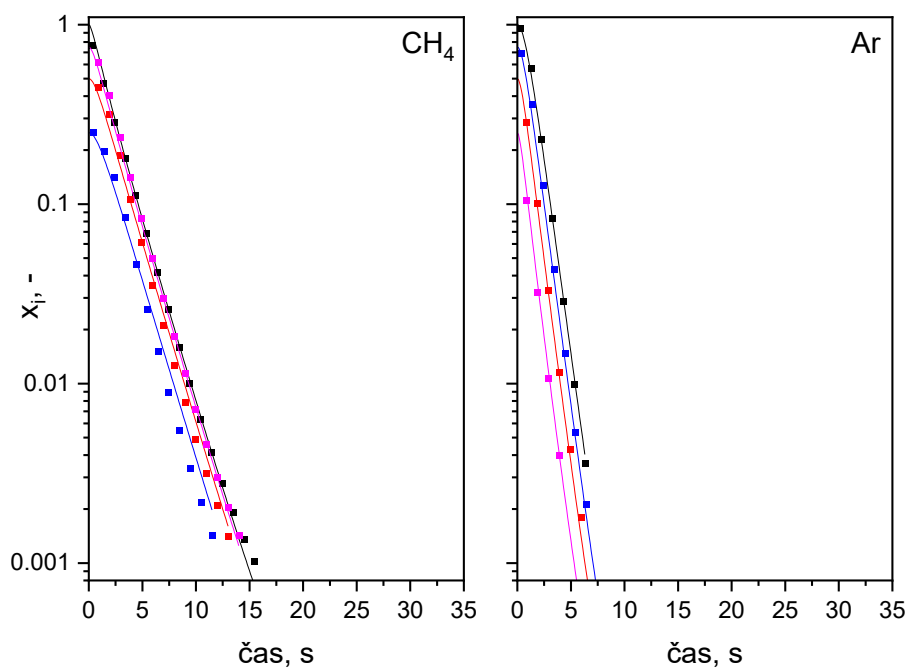
Pro popis systému CO₂ – CH₄ nebyla jednoduchá Langmuirova izoterma vyhovující a byla tedy využita izoterma sestávající se ze součtu dvou Langmuirových izoterem dle rovnic (2.9) parametrizovaných, tak aby umožňovaly stanovení termodynamických parametrů adsorpce obdobných vztahům (3.3-3.4).

3.6 Výsledky

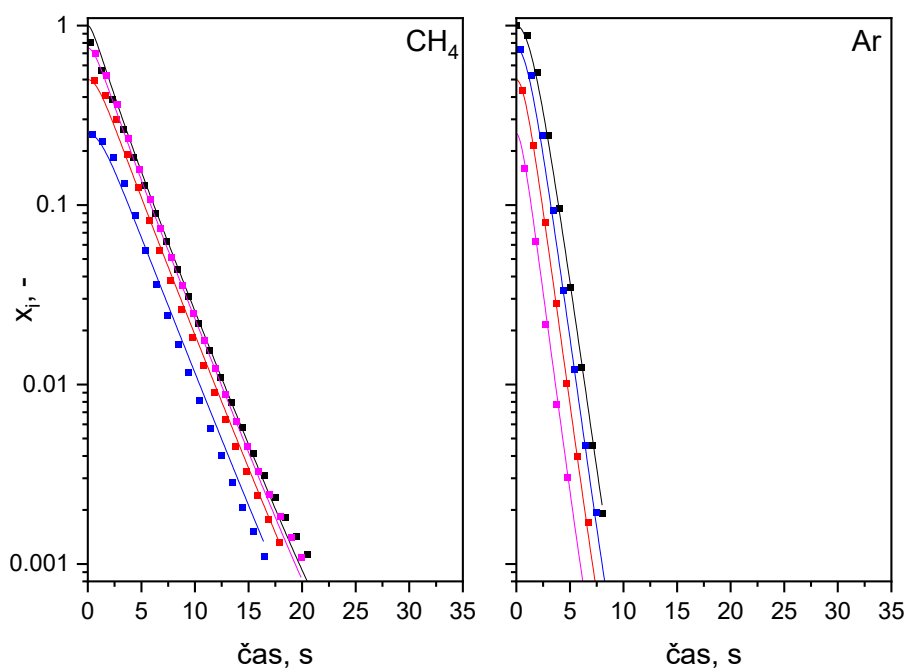
Výsledkem provedených ZLC experimentů v systému CH₄ – Ar bylo 32 závislostí koncentrace methanu a argonu na čase. Tyto závislosti jsou pro teploty -25, -10 a 5 °C a celkové průtoky helia 5 a 10 cm³/min uvedeny na obrázcích č. 3.6.1–3.6.6. Experimentální hodnoty jsou v grafech znázorněny jako body, přičemž pro vyhodnocení byly brány pouze hodnoty větší než 0.1 mol. %, aby se neprojevil negativní vliv limitní citlivosti detektoru. Čáry v grafech reprezentují vypočítané průběhy ZLC experimentů s využitím optimalizovaných parametrů.



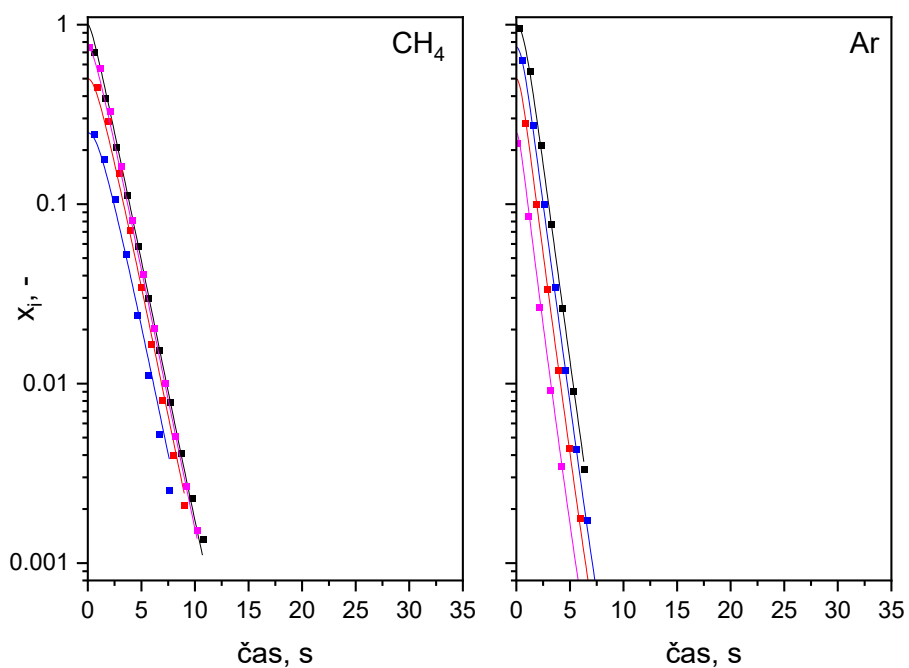
Obr. 3.6.1. Teplota -25°C , průtok $5\text{ cm}^3/\text{min}$. (Černá) – čisté komponenty, (červená) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.5$, (modrá) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.25$, (fialová) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.75$.



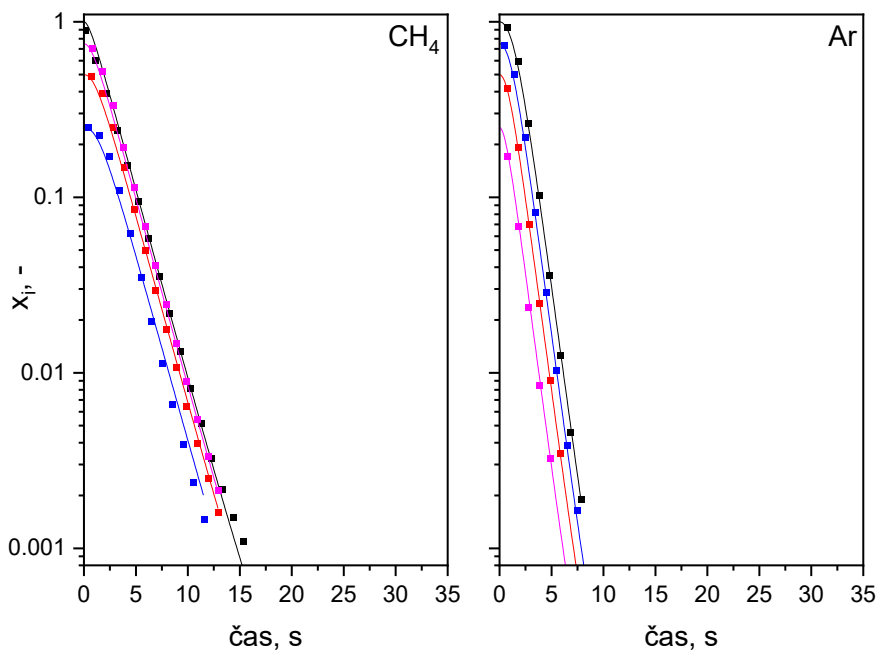
Obr. 3.6.2. Teplota -25°C , průtok $10\text{ cm}^3/\text{min}$. (Černá) – čisté komponenty, (červená) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.5$, (modrá) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.25$, (fialová) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.75$.



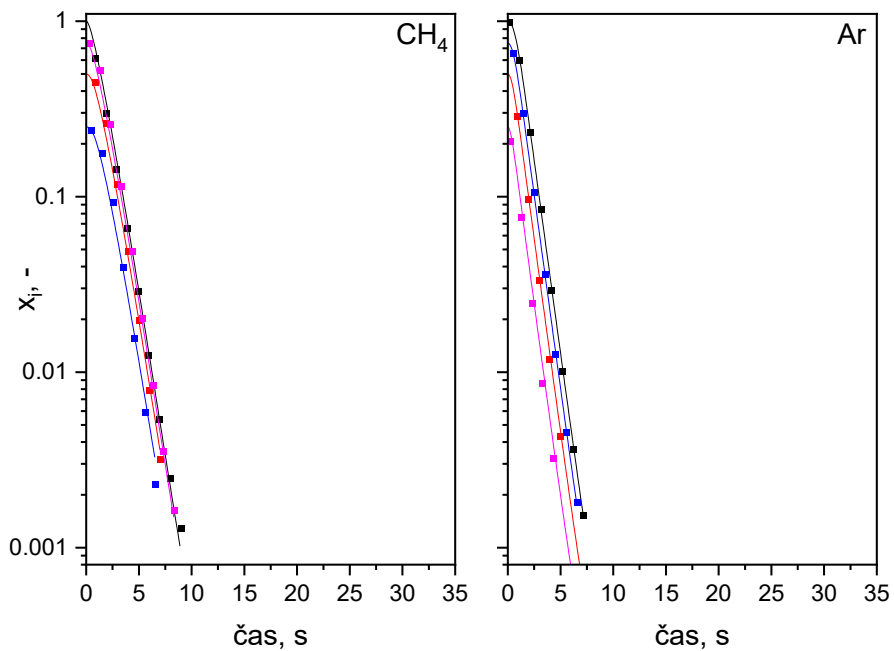
Obr. 3.6.3. Teplota -10°C , průtok $5\text{ cm}^3/\text{min}$. (Černá) – čisté komponenty, (červená) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.5$, (modrá) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.25$, (fialová) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.75$.



Obr. 3.6.4. Teplota -10°C , průtok $10\text{ cm}^3/\text{min}$. (Černá) – čisté komponenty, (červená) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.5$, (modrá) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.25$, (fialová) $-x_{0,\text{CH}_4} = 0.75$.



Obr. 3.6.5. Teplota +5°C, průtok 5 cm³/min. (Černá) – čisté komponenty, (červená) – $x_{0,CH_4} = 0.5$, (modrá) – $x_{0,CH_4} = 0.25$, (fialová) – $x_{0,CH_4} = 0.75$.



Obr. 3.6.6. Teplota +5°C, průtok 10 cm³/min. (Černá) – čisté komponenty, (červená) – $x_{0,CH_4} = 0.5$, (modrá) – $x_{0,CH_4} = 0.25$, (fialová) – $x_{0,CH_4} = 0.75$.

Z výše uvedených grafů je patrné následující:

Model ZLC je schopen se zadanou sadou parametrů schopně relativně dobře popsat experimentální průběhy dat.

U všech experimentů došlo při ZLC experimentu k desorpci velmi rychle, u argonu dokonce došlo k poklesu koncentrace na tisícínou výchozí hodnoty v době menší než deset sekund. Takto krátké závislosti by nebylo možné klasickou metodou vyhodnotit.

Malý vliv teploty na desorpci argonu indikuje jen velmi slabou nebo nulovou adsorpci argonu na vzorku. U methanu je vliv teploty výraznější a je tedy možné předpokládat, že adsorpci methanu bude oproti argonu silnější.

Všechny ZLC křivky mají téměř lineární průběh (s přihlédnutím k neidealitám na počátku a konci experimentu) což indikuje téměř Henryovský tvar adsorpčních izoterm obou látek v rozsahu proměřovaných teplot a koncentrací obou adsorptivů.

Výsledné hodnoty optimalizovaných parametrů jsou uvedeny v následující tabulce:

Symbol	Název
τ	0.618 s
τ_{MS}	0.986 s
ϕ	34.5 $\Rightarrow \epsilon \approx 3 \%$
$\Delta H^{\circ}_{CH_4}$	-17.5 kJ.mol ⁻¹
$\Delta S^{\circ}_{CH_4}$	-84.2 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
ΔH°_{Ar}	-14.3 kJ.mol ⁻¹
ΔS°_{Ar}	-84.4 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
L	249.6

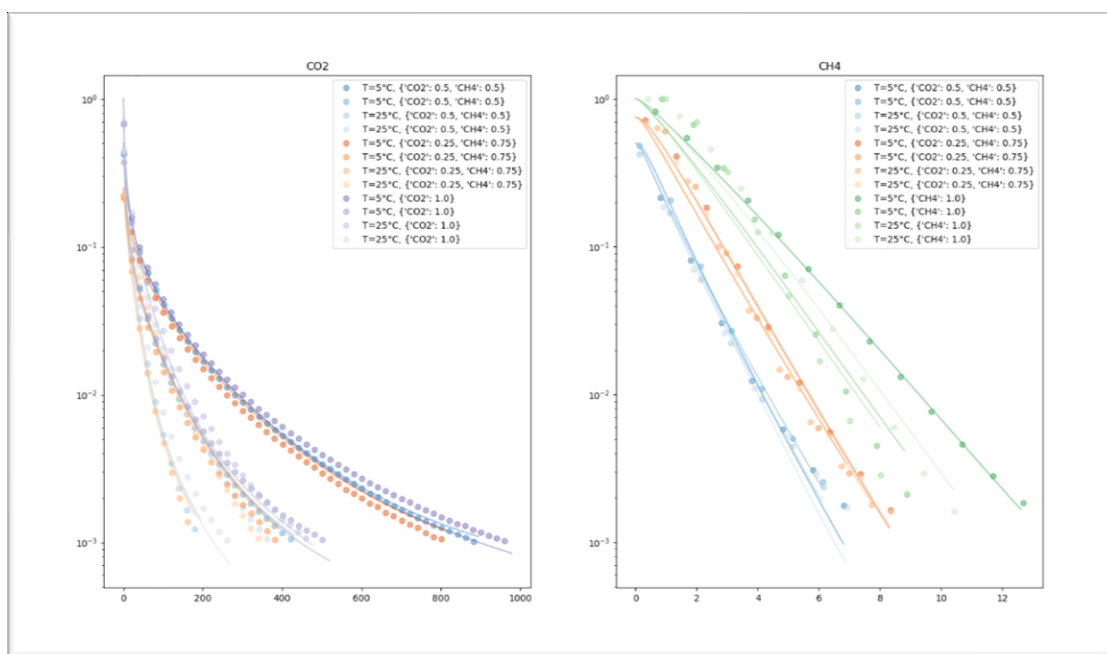
Tab. 3.6.1 Výsledných hodnot měření

Adsorpční entalpie získané z optimalizace je možné nejnáze porovnat s údaji uvedenými v literatuře. Nicméně ani u této hodnoty není přímé srovnání zcela jednoduché, neboť adsorpční tepla jsou závislá na přesném složení vzorku a stupni pokrytí. V literatuře byly nalezeny hodnoty adsorpční entalpií methanu a argonu pro FAU zeolit v čistě silikátové formě (Si/Al = ∞) a ve formě NaX s nízkým poměrem Si/Al 1-1.5. Pro vzorek použitý v této práci, který spadá do poměru Si/Al 2-3 čili se jedná o NaY zeolit, byl nalezen pouze údaj o adsorpční entalpii methanu. Hodnoty adsorpčních entalpií nalezené v literatuře pro nulové pokrytí jsou uvedeny v následující tabulce č 3.6.2.

Materiál	$\Delta H^\circ_{\text{CH}_4}$, kJ.mol ⁻¹	$\Delta H^\circ_{\text{Ar}}$, kJ.mol ⁻¹	Zdroj
Silikátový FAU	-13.6	-10.3	Adsorption of non polar and...
NaY	-17.4	Není k dispozici	Estimation of Langmuir and...
NaY (tato práce)	-17.1	-13.1	
NaX	-19.8	-12.3	Adsorption equilibria and...

Tab. 3.6.2 (20), (21), (22)

Ze srovnání dat v tabulce je vidět, že hodnota adsorpční entalpie methanu odpovídá publikovaným hodnotám, a i hodnota adsorpční entalpie argonu není od publikovaných dat příliš vzdálená. Vyšší hodnotu adsorpční entalpie argonu v této práci je možné přičíst na vrub poměrně hrubé aproximaci dat Langmuirovou koadsorpci izotermou, případně možnému ovlivnění interakce obou komponent.



Obr. 3.6.7. Grafický výstup vyhodnocovacího software se zobrazením porovnání proložení všech experimentálních dat modelem s izotermou reprezentovanou součtem dvou Langmuirových izoterm. Levý graf průběhy ZLC pro CO₂, pravý graf časové průběhy ZLC pro CH₄.

Výsledkem provedených ZLC experimentů v systému CO₂ – CH₄ bylo 16 závislostí koncentrace oxidu uhličitého a methanu na čase. Tyto závislosti jsou prezentovány v obrázku č 3.6.7, který je jedním z výstupů vyhodnocovacího programu. Experimentální hodnoty jsou v grafech znázorněny jako body, přičemž pro vyhodnocení byly brány pouze hodnoty větší než 0.1 mol. %, aby se neprojevil negativní vliv limitní citlivosti detektoru. Čáry v grafech reprezentují vypočítané průběhy ZLC experimentů s využitím optimalizovaných parametrů.

Z obrázku je patrné, že ani tato relativně složitá izoterma nebyla zcela schopná popsat experimentální dat a došlo zejména k selhání popisu vlivu různé výchozí koncentrace adsorptivů. Pro budoucí pokračování bude tedy nutné implementovat do programu jiné typy koadsorpčních izoterem.

4. Závěr

V rámci té práce byla vypracována literární rešerše zaměřená na metodiky měření koadsorpce plynů na mikroporezních materiálech.

V metod nalezených v literární rešerši byla pro měření koadsorpce plynů na zeolitech zvolena metoda „Kolony o nulové délce – Zero length column“ a byla vypracována metodika pro měření koadsorpce touto metodou.

Vypracovanou metodikou byla proměřena koadsorpce v systému methan – argon na zeolitu Na-FAU.

Získané experimentální závislosti v systému CH_4 – Ar byly vyhodnoceny a byly stanoveny parametry koadsorpční Langmuirovy izotermy pro rozsah teplot od $-25\text{ }^\circ\text{C}$ do $+5\text{ }^\circ\text{C}$. Z těchto dat bylo možné určit hodnoty adsorpčních entalpií pro methan a argon a tyto hodnoty jsou v dobré shodě s hodnotami publikovanými v odborné literatuře.

Byly získány experimentální závislosti v systému CO_2 – CH_4 , ale nebylo možné je zcela uspokojivě vyhodnotit pomocí v současnosti implementovaných koadsorpčních izoterem.

5. Literatura

- (1) DIPENDU, Saha a Deng SHUGUANG. Ammonia adsorption and its effects on framework stability of MOF-5 and MOF-177. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010, **2**(348), 615-620. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.078>
- (2) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, **1987**(9), 1051–1069. Dostupné z: doi:10.1515/pac-2014-1117
- (3) BULÁNEK, Roman. *Povrchové jevy na pevných látkách*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN ISBN 978-80-7395-908-1.
- (4) OSTWALD, Wilhelm. *Leitlinien der Chemie. Sieben gemeinverständliche Vorträge aus der Geschichte der Chemie*. Unknown. Leipzig: Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.h., 1906.
- (5) TEMKIN, M. I. Adsorption equilibrium and kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and at interaction between adsorbed molecules. *Zh. Fiz. Khim.* 1941, **15**, 296-332.
- (6) FRUMKIN, A. N. a M. SHLYGIN. *Acta Physicochim.* 3. URSS, 1935.
- (7) *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 69. Budapešť, 1971.
- (8) BRUNAUER, Stephen, P. EMMETT a Edward TELLER. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, **60**(2), 309–319. Dostupné z: doi:10.1021/ja01269a023
- (9) TOMOSHIGE, NITTA, TAKUO SHIGETOMI, MASAYUKI KURO-OKA a TAKASHI KATAYAMA. AN ADSORPTION ISOTHERM OF MULTI-SITE OCCUPANCY MODEL FOR HOMOGENEOUS SURFACE. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*. 1984, **17**(1), 39-45. ISSN 1881-1299. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1252/jcej.17.39>
- (10) *Adsorpční váhy Rubotherm s magnetickým závěsem* [online]. [cit. 2023-07-09]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/products/ta-rubotherm/>
- (11) DENG, Hua, Honghong YI, Xiaolong TANG, Haiyan LIU a Xuan ZHOU. Interactive Effect for Simultaneous Removal of SO₂, NO, and CO₂ in Flue Gas on Ion Exchanged Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, **52**(20), 6778-6784. Dostupné z: doi:10.1021/ie303319f

- (12) YANG, Qingyuan, Andrew WIERSUM, Hervé JOBIC, Vincent GUILLERM, Christian SERRE, Philip LLEWELLYN a Guillaume MAURIN. Understanding the Thermodynamic and Kinetic Behavior of the CO₂/CH₄ Gas Mixture within the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66(Zr): A Joint Experimental and Modeling Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, **115**(28), 13768-13774. Dostupné z: doi:10.1021/jp202633t
- (13) BELLAT, Jean-Pierre, Guy WEBER, Igor BEZVERKHYY a Jean-François LAMONIER. Selective adsorption of formaldehyde and water vapors in NaY and NaX zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019, **2019**(288), 1387-1811. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109563
- (14) COTTIER, Véronique, Jean-Pierre BELLAT, Marie-Hélène SIMONOT-GRANGE a Alain MÉTHIVIER. Adsorption of p-Xylene/m-Xylene Gas Mixtures on BaY and NaY Zeolites. Coadsorption Equilibria and Selectivities. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997, **101**(24), 4798-4802. Dostupné z: doi:doi:10.1021/jp9640033
- (15) SCHMITTMANN, Sonja, Christoph PASEL, Michael LUCKAS a Dieter BATHEN. Trace Adsorption of Light Hydrocarbons at Low Temperatures: Influence of Carrier Gas Coadsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019, **58**(24), 10540-10549. Dostupné z: doi:doi:10.1021/acs.iecr.9b01572
- (16) GIRAUDET, Maxence, Igor BEZVERKHYY, Guy WEBER, Celine DIRAND, Mathieu MACAUD a Jean-Pierre BELLAT. D₂/H₂ adsorption selectivity on FAU zeolites at 77.4 K: Influence of Si/Al ratio and cationic composition. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018, **270**, 211-219. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.026
- (17) EIC, Mladen a Douglas RUTHVEN. A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity. *Zeolites*. 1988, **8**(1), 40-45. ISSN 0144-2449. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0144-2449(88)80028-9
- (18) BRANDANI, Federico, Douglas RUTHVEN a Charles COE. Measurement of Adsorption Equilibrium by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 1: Single-Component Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003, **42**(7), 1451-1461. Dostupné z: doi:10.1021/ie020572n
- (19) FEDERICO, Brandani a Ruthven DOUGLAS. Measurement of Adsorption Equilibria by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 2: Binary Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003, **42**(7), 1462-1469. Dostupné z: doi:10.1021/ie020573f

- (20) YONGHA, Park, Ju YOUNGSAN, Park DOOYONG a Chang-Ha LEE. Adsorption equilibria and kinetics of six pure gases on pelletized zeolite 13X up to 1.0 MPa: CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*. 2016, **292**, 348-365. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2016.02.046
- (21) ZITO, Pasquale, Alessio CARAVELLA, , BRUNETTI, Enrico DRIOLI a Giuseppe BARBIERI. Estimation of Langmuir and Sips Models Adsorption Parameters for NaX and NaY FAU Zeolites. *JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA*. 2015, **60**(10), 2858-2868. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jced.5b00215
- (22) MAURIN, G., R. BELL, B. KUČHTA, T. POYET a P. LLEWELLYN. Adsorption of non polar and quadrupolar gases in siliceous faujasite: Molecular simulations and experiments. *ADSORPTION-JOURNAL OF THE INTERNATIONAL ADSORPTION SOCIETY*. 2005, **11**, 331-336. Dostupné z: doi:10.1007/s10450-005-5946-z