

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Jakub Halamek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Adsorptivní separace C_3 uhlovodíků na čistě silikátových ADOR zeolitech

Jakub Halamek

Bakalářská práce

2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub Halamek**
Osobní číslo: **C15039**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Adsorptivní separace C3 uhlovodíků na čistě silikátových
ADOR zeolitech**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě literárních dat shrňte současný stav poznání problematiky separací alkánů a alkenů pomocí adsorpčních technik.
2. Stručně popište strukturu zeolitů UTL, IPC-, -4, -9 a -10 a shrňte základní princip tzv. ADOR procesu, kterým jsou tyto materiály syntetizovány.
3. Na předložených vzorcích zeolitů UTL, IPC-, -4, -9 a -10 změřte adsorpční izotermy a kinetická data pro studium rychlosti ustavování adsorpční rovnováhy při 303 a 323 K.
4. Získaná experimentální data zhodnoťte a určete základní parametry popisující adsorpční děje ve zkoumaných systémech (adsorpční model, adsorpční kapacity, případně adsorpční tepla a zdánlivé difúzní koeficienty (D/r^2)).
5. Pomocí teorie ideálních adsorpčních roztoků (IAST) z experimentálních dat vypočítejte ideální selektivity separace propanu a propenu pro jednotlivé adsorbenty a diskutujte získané výsledky s informacemi o struktuře jednotlivých adsorbentů a dostupnými literárními údaji o účinnostech separace na jiných adsorbentech .

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

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

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

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

V Sendražicích dne 25. 6. 2018

Jakub Halamek

PODĚKOVÁNÍ

Především bych chtěl poděkovat mému školiteli panu prof. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph.D. za odborné vedení při psaní této práce a asistenci při experimentech. Dále bych chtěl poděkovat mé rodině za jejich podporu během studia.

ANOTACE

Tato práce se věnuje studiu adsorpce propenu a propanu na zeolitech syntetizovaných tzv. ADOR procesem (UTL, IPC-2, -4, -9 a -10). V teoretické části jsou shrnuty dosavadní znalosti týkající se adsorptivních separací lehkých uhlovodíků, základní informace o zeolitových adsorbentech a popis a význam ADOR procesu pro syntézu nových zeolitických struktur. Experimentální část se zabývá studiem adsorpce propanu a propenu na čistě silikátových ADOR zeolitech jak z pohledu chemické rovnováhy, tak z pohledu ustalování chemické rovnováhy.

KLÍČOVÁ SLOVA

separace, propen, propan, adsorpce, zeolit, ADOR proces

TITLE

Adsorptive separation of the C₃ hydrocarbons on pure silica ADOR zeolites

ANNOTATION

This work deals with adsorption of propene and propane on zeolites synthesized by the so called ADOR process (UTL, IPC-2, -4, -9 and -10). Existing knowledge concerning adsorptive separations of light hydrocarbons, basic information about zeolitic adsorbents and description and importance of the ADOR process for the synthesis of new zeolitic structures are summarized in the theoretical section. In the experimental section, a study of adsorption of propane and propene on pure silica ADOR zeolites was carried out, both with respect to chemical equilibrium and the kinetics of reaching chemical equilibrium.

KEYWORDS

separation, propene, propane, adsorption, zeolite, ADOR process

OBSAH

1	ÚVOD DO PROBLEMATIKY SEPARACÍ UHLOVODÍKŮ POMOCÍ ADSORPČNÍCH TECHNIK.....	8
2	ZEOLITICKÉ ADSORBENTY	15
2.1	Zeolity obecně.....	15
2.2	Zeolity syntetizované ADOR postupem	19
3	DEFINICE, TEORETICKÉ ZÁVISLOSTI A MODEL Y	23
3.1	Popis adsorpční rovnováhy	23
3.2	Popis kinetiky adsorpce.....	27
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
4.1	Materiály	29
4.2	Aparatura a měřicí podmínky.....	29
5	NAMĚŘENÁ DATA A VÝSLEDKY	33
5.1	UTL	33
5.2	IPC-9	37
5.3	IPC-10	41
5.4	IPC-2	45
5.5	IPC-4	49
6	DISKUZE NAMĚŘENÝCH A VYPOČÍTANÝCH DAT	54
7	ZÁVĚR.....	61

1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY SEPARACÍ UHLOVODÍKŮ POMOCÍ ADSORPČNÍCH TECHNIK

Ropa, uhlí a zemní plyn, jakožto v současné době nejvýznamnější zdroje energie a základní skupina surovin pro chemické procesy, mají pro naši civilizaci nezastupitelný význam. Jen v roce 2017 bylo zpracováno odhadem 4,38 miliard tun ropy, 3,21 miliard tun ropného ekvivalentu zemního plynu a 3,65 miliard tun ropného ekvivalentu uhlí. (1) Všechny tyto tři základní suroviny jsou z chemického hlediska směsí uhlovodíků s dalšími příměsemi. Po prvotní úpravě základních surovin – atmosférické frakční destilaci a rafinaci jednotlivých produktů, se získané uhlovodíky (převážně alkaný) pak dále mohou používat v chemickém průmyslu na syntézu dalších látek. Výsledkem mnoha těchto dalších procesů bývají homogenní směsi několika různých uhlovodíků, které je pro další využití nutné od sebe separovat (např. produkty katalytického krakování). Pro tyto vzniklé směsi se stejně jako při prvotní úpravě základních surovin tradičně používá jako separační metoda frakční destilace.

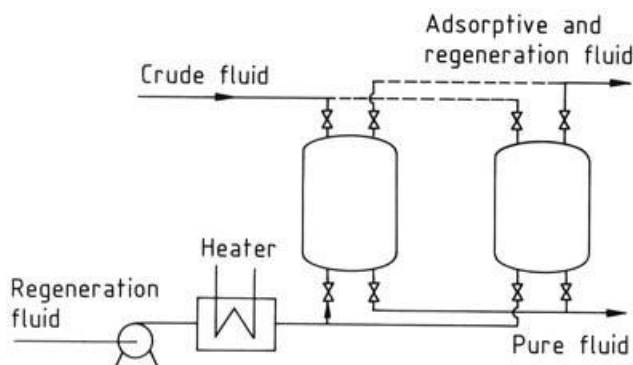
Přes jejich nepochybnou spolehlivost je ovšem zásadním problémem destilačních procesů příliš vysoká energetická náročnost – obzvlášť pokud jsou separované látky za standardních podmínek plyny. Energetická náročnost se navíc ještě výrazně zvyšuje, pokud mají separované látky podobný tlak par/teplotu varu – což je zrovna u podobných uhlovodíků velký problém (například body varu lehkých alkanů a příslušných alkenů jsou tyto: ethan a ethen - 184,6 K a 169,1 K; propan a propen - 231,1 K a 225,6 K; butan, but-1-en, Z-but-2-en a E-but-2-en - 273,0 K, 266,8 K, 276,8 K a 274,2 K). (2) Destilační separace směsi lehkého plynného alkanu a příslušného alkenu bývá z tohoto důvodu mimořádně energeticky náročný proces. Toto bývá navíc umocněno tím, že pro mnohé výroby (např. výrobu polyethylenu a polypropylenu) je potřeba, aby daný monomer měl čistotu alespoň 99,95 % (3). Udává se, že při standardní průmyslové výrobě lehkých alkenů z alkanů se při separaci směsi vzniklé po proběhnutí chemické reakce spotřebuje až 85 % veškeré energie potřebné pro celou tuto výrobu, přičemž rektifikační kolony, které je pro separaci nutno použít, mají více než 100 pater – jedná se tedy o složitá a velká zařízení. (4) Některé zdroje dokonce uvádí, že celkové množství spotřebované energie na separace směsí C₂ a C₃ uhlovodíků dosahuje 0,3 % veškeré energie vyprodukované na Zemi. (5)

Při prvotním zpracování ropy a uhlí (směsí velkého množství různých uhlovodíků a jiných příměsí) je použití frakční destilace v současné době víceméně nenahraditelné, ale při separaci směsí složených pouze z několika málo lehkých uhlovodíků, se použití destilace jeví jako

plýtvání energií. Z tohoto důvodu je samozřejmě logické, že minimálně u směsí těchto lehkých uhlovodíků dochází dlouhodobě ke snaze destilaci nahrazovat nějakými energeticky méně náročnými separačními procesy, obzvlášť vezme-li se v potaz, že celková produkce hlavně nenasyčených lehkých uhlovodíků je obrovská a stále se zvyšuje (spotřeba ethenu je odhadována na asi 150 milionů tun ročně, spotřeba propenu na asi 80 milionů tun ročně) (6) – jak již bylo naznačeno, jedná se o základní suroviny pro výrobu plastů a obecně o jedny z nejdůležitějších výchozích látek celého organického chemického průmyslu.

Již delší dobu se jako výhodná alternativa jeví využití adsorpčních jevů na mikro nebo mezoporezních adsorbentech. Výhod použití adsorpčních jevů je hned několik – mnohem menší spotřeba energie, mnohem menší separační zařízení a jejich jednodušší konstrukce, a možnost separovat i vzájemně velmi podobné látky s vysokou selektivitou. Adsorptivní separace se v zásadě dají provádět dvěma základními způsoby – (i) na základě termodynamických vlastností systémů (ustálení adsorpční rovnováhy) a (ii) na základě kinetiky ustavování rovnováhy (využívá se u mikroporezních adsorbentů tzv. molekulově síťového efektu a rozdílnosti difuze jednotlivých složek). Separace využívající termodynamické vlastnosti systému jsou založené na různé síle interakcí odlišných molekul s aktivními centry na povrchu adsorbentu. Separace prováděné na základě odlišné kinetiky ustalování rovnováhy fungují na principu odlišné rychlosti difuze různých molekul do systémů pórů adsorbentu, popř. v limitním případě na tom, že do pórů molekuly jedné složky vůbec nepronikají (pak se jedná o sterický mechanismus a tzv. molekulově síťový efekt). (7)

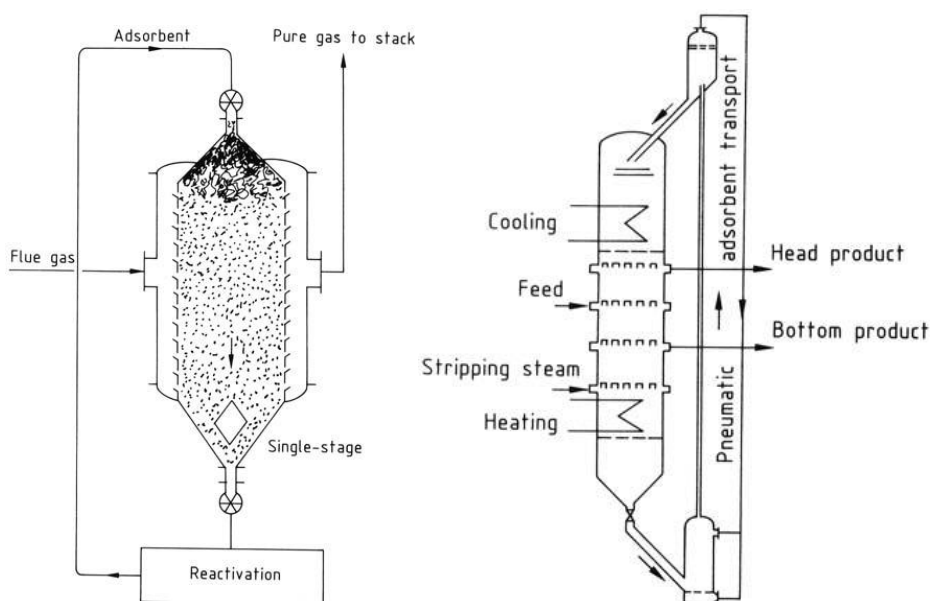
Reálně se tyto separace v plynném stavu provádějí v separačních zařízeních, která jsou vyplněna daným adsorbujícím materiálem. Existuje několik základních typů konstrukcí těchto adsorbérů. V drtivé většině případů jsou používány adsorbéry s nepohyblivým ložem (anglicky fixed bed) (8) (obrázek 1).



Obrázek 1: Schéma adsorbéru s nepohyblivou náplní, zdroj (8)

V tomto uspořádání probíhá adsorpce pouze v tzv. zóně přenosu hmoty, resp. MTZ (z anglického mass transfer zone) v jednom z obou adsorbérů, přičemž MTZ se s časem v daném adsorbéru pohybuje. Druhý adsorbér mezitím provádí regeneraci/desorpci. Jedná se o nekontinuálně pracující cyklické zařízení.

Zbylá dvě možná uspořádání jsou adsorbéry s pohyblivou náplní (anglicky moving bed), resp. adsorbéry s fluidní náplní (anglicky fluidized bed) (obrázek 2).



Obrázek 2: Schémata adsorbéru s pohyblivou náplní (vlevo) a adsorbéru s fluidní náplní (vpravo), zdroj (8)

Na rozdíl od adsorbéru s nepohyblivou náplní se v adsorbéru s pohyblivou náplní MTZ nepohybuje. Potřebné množství adsorbentu také není tak velké. Tato výhoda je ovšem kompenzována vyšší spotřebou energie na transport hmoty a odíráním adsorbéru. Adsorbéry s fluidní náplní se strukturně trochu podobají rektifikačním kolonám. Adsorbér jako takový je rozdělen na patra, na kterých vznikají fluidní vrstvy, zatímco postupně padá dolů adsorbent,

který na sebe navazuje molekuly plynu. Obě tyto varianty jsou na rozdíl od adsorbérů s nepohyblivou náplní kontinuálně fungující uspořádání. (8) Adsorptivní separace na náplních z adsorbentů se dají dále dělit podle způsobu regenerace adsorbentu na (i) PSA (pressure swing adsorption – regenerace je prováděna změnou tlaku, případně VSA vacuum swing adsorption, pokud je nižší tlak v oblasti nízkých tlaků či technického vakua), (ii) TSA (temperature swing adsorption – regenerace je prováděna změnou teploty) a (iii) CSA (concentration swing adsorption – regenerace je prováděna změnou koncentrace). V současných průmyslových procesech se ovšem v podstatě vždy jedná o kombinace těchto tří regeneračních mechanismů. (8)

Druhá důležitá moderní metoda, kterou se separace také dají provádět, je použití membrán vytvořených také z těchto mezo– nebo mikroporézních materiálů (popř. z různých polymerů). Přestože jsou membránové separace založené na rozdílných difuzivitách podobně jako kinetické adsorptivní separace, tak používané modely difuze jsou odlišné od těch, kterými bývá popisována prostá difuze do pórů a kanálů porézních materiálů. (9) Zařízení, ve kterých jsou membránové separace prováděny, se také samozřejmě liší od běžných adsorbérů. Z důvodu těchto zásadních odlišností se o membránových procesech v této práci dále zmiňovat nebudu.

Studium materiálů, které jsou používány za účelem adsorptivní separace, se v posledních několika desetiletích velmi rychle rozvíjí. Co se týká využití pro adsorptivní separace, tak zde v zásadě existují tři základní skupiny porézních materiálů s velice slibnými vlastnostmi – a to: zeolity, materiály typu MOF (z anglického „metal organic framework“) a materiály typu ZIF (z anglického „zeolitic imidazolate framework“). (3)

Separací schopnosti těchto materiálů jsou posuzovány z různých hledisek, avšak rozhodujícími parametry jsou adsorpční kapacity a selektivity (adsorpční, nebo difuzní – podle toho, jaký separační princip je použit) vůči jednotlivým plynům. Adsorpční kapacity vyjadřují množství daného plynu, který může být adsorbentem za daných podmínek vázán. Selektivity pak v případě rovnovážných separací vyjadřují poměr látkových množství jednotlivých složek směsi v plynu a v adsorbované vrstvě, které jsou řízeny silou interakcí adsorbentu s jednotlivými separovanými plyny a v případě kinetických separací poměr rychlostí difuze jednotlivých plynů do pórů a kanálů adsorbentu (přesné definice jsou uvedeny v kapitolách 3.1 a 3.2). Ve většině případů ovšem materiály nemají zároveň vysoké kapacity a současně i selektivity, je proto vždy nutné hledat vhodný kompromis.

V tabulce 1 jsou uvedeny ilustrační příklady adsorpčních selektivit a kapacit (týkající se rovnovážných dat) různých materiálů pro separaci ekvimolární směsi propen – propan za standardních podmínek (pokojová teplota a atmosférický tlak) získané z literatury:

Tabulka 1: Kapacity a selektivity vybraných adsorbentů pro rovnovážné separace za standardních podmínek z literatury (kapacity se týkají propenu, selektivity jsou vztažené na jednotku propanu – tj. vyjadřují kolikrát více je preferován propen než propan)

materiál	Typ	kapacita [mol/kg] ¹	selektivita	zdroj
Cu-BTC	MOF	6,7	3,3	(10)
Co-MOF-74	MOF	7,29	46	(11)
Mg-MOF-74	MOF	8	12	(12)
KAUST-7	MOF	2	78	(3)
Ni-MOF-74	MOF	8,2	24	(3)
LTA-5A	Zeolit	2,4	5	(3)
13X	Zeolit	4,2	22	(3)
Z10-04	Zeolit	3,25	22	(13)
5A (UOP)	Zeolit	2,1	2,8	(13)
Na-ETS-10	Zeolit	1,7	7,5	(13)
DDR	zeolit (čistě Si)	0,8	1000	(12)
ITQ-32	zeolit (čistě Si)	1,2	230	(12)
ZIF-4	ZIF	2,4	0,9	(14)

U většiny testovaných MOFů a kationtových zeolitů, které lze považovat za potenciálně použitelné, se selektivity pohybují řádově v jednotkách až desítkách. Zásadní rozdíl mezi těmito dvěma skupinami materiálů ovšem bývají adsorpční kapacity, které bývají u MOFů značně vyšší (je to způsobeno převážně větším vnitřním povrchem a objemem, než jakým disponují zeolity (15)). Vzhledem k tomu, že MOFy mají tyto velké kapacity a zároveň i dobré selektivity řádově v desítkách, tak by se mohlo zdát, že by pro rovnovážnou adsorptivní separaci propanu a propenu mohly být velmi vhodné. Konkrétně formy materiálu MOF-74 by mohly vypadat velmi slibně. Jejich problémem oproti jiným adsorbentům (jako např. právě zeolitům) je ovšem velmi vysoká cena syntézy (např. pro MOF-74 se pohybuje řádově v tisících dolarů za kg (16), zatímco pro běžné zeolitické adsorbenty se tato cena pohybuje řádově v dolarech za kg (17)) a mnohem nižší stabilita (hlavně vůči vodě (15)). Z těchto důvodů se MOFy obecně, navzdory jejich lepším teoretickým parametrům, za jednoznačně lepší materiály pro rovnovážné separace považovat nedají.

Zbylé dvě skupiny materiálů, čistě silikátové zeolity a ZIFy, se na první pohled pro rovnovážné separace tolik nehodí, protože jejich kapacity nedosahují hodnot běžných u kationtových

¹ Zdroj (3) udává kapacity v mol/l

zeolitů a MOFů. Konkrétně čistě silikátové zeolity mají ale oproti kationtovým zeolitům a MOFům jednu velkou výhodu – protože interakce mezi molekulami plynu a adsorbentem není tak silná jako u MOFů a kationtových zeolitů (důsledek slabších interakcí, resp. nižších adsorpčních tepel), je mnohem snazší provádět desorpci adsorbovaného plynu. U některých MOFů a kationtových zeolitů navíc hrozí, že molekuly plynu mohou s jejich silnými aktivními centry v pórech nevratně chemicky reagovat (18), popř. měnit svoji/jejich strukturu (např. hydrolýza MOFů) (15), což u silikátových zeolitů nepřipadá v úvahu, protože v jejich případě se jedná čistě o disperzní interakce.

Jak čistě silikátové zeolity, tak ZIFy, mají ale často zajímavé hodnoty selektivit. Čistě silikátové zeolity mívají selektivity až v řádech tisíců, což z nich nezávisle na jejich kapacitě může dělat potenciálně dobré materiály pro difuzní separace (popř. pro membránové separace). ZIFy mohou dokonce vykazovat selektivity nižší než 1 (tj. preferují propan namísto propenu), což je vzhledem k současným poznatkům celkem anomální chování.

V tabulce 2 jsou z literatury uvedeny ilustrační příklady difuzních selektivit několika materiálů pro separaci směsi propen – propan při tlaku 600 Torr (80 kPa) a pokojové teplotě:

Tabulka 2: Kapacity a selektivity (v tomto případě poměr difuzních koeficientů) vybraných adsorbentů pro difuzní separace při tlaku 80 kPa a pokojové teplotě z dostupné literatury (kapacity i selektivity jsou vztahy na propen)

materiál	typ	kapacita [mol/kg]	selektivita	Zdroj
Si-CHA	zeolit (čistě Si)	2,8	46000	(19)
ITQ-3	zeolit (čistě Si)	1,5	690	(19)
DD3R	zeolit (čistě Si)	1,1	12000	(19)
[Zn(2-cim) ₂]	ZIF	2,5	60	(20)
ZIF-8	ZIF	3,8	125	(20)
DBTO-MOF	MOF	1	11	(7)
BTO-MOF	MOF	0,6	12	(7)

Pro tento typ separací je klíčové, aby materiály měly odpovídající velikost pórů (ideálně takovou, aby molekuly jednoho plynu do vnitřních pórů materiálu difundovaly a molekuly druhého nikoliv). Právě z tohoto důvodu jsou mnohé zeolity pro tento druh separací velmi vhodné, protože jejich póry mají zhruba odpovídající velikost potřebnou pro separaci těchto dvou plynů (kinetické průměry propanu a propenu jsou 4,2 Å, resp. 4 Å (21)). Konkrétně zeolit Si-CHA poskytuje velmi dobré výsledky, které byly potvrzené i pozdější publikací (22) (konkrétně tento zeolit má kanály široké 3,9 Å (22), tudíž propen je ještě schopen se díky pružnosti své struktury přes ně dostat, propan už to ale nedokáže). Póry MOFů bývají větší,

takže se k difuzním separacím tolik nehodí, protože propouští molekuly obou plynů podobně dobře. ZIFy mají na rozdíl od MOFů menší póry, takže je jejich difuzní selektivita vyšší. (23) Kromě toho souvisí u ZIFů jejich schopnost lépe provádět kinetické separace ještě s flexibilitou mřížky (mechanismus tohoto jevu není dosud úplně pochopen) (24) Podobně jako u zeolitů se pro kinetické separace jednoznačně jedná o potenciálně použitelné materiály v budoucnu.

Jedna ze skupin zeolitů, která by mohla, co se týká separací, být potenciálně zajímavou, jsou čistě silikátové zeolity syntetizované tzv. ADOR procesem. Tyto čistě silikátové zeolity jsou unikátní tím, že jejich struktura je v podstatě ve všech ohledech stejná. Jediné, čím se mezi sebou liší, je velikost jejich pórů, která je ovlivnitelná právě ADOR procesem. Už jenom z tohoto důvodu by mohlo studium adsorpcí/separací na těchto materiálech být minimálně teoreticky velmi přínosné pro studium vlivu velikosti pórů na adsorpční chování zeolitů vůči uhlovodíkům.

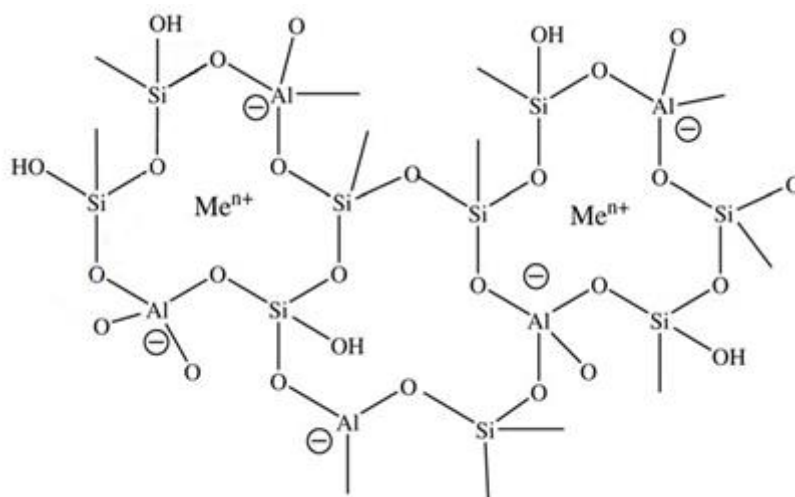
Právě studium adsorpčních/separačních vlastností těchto ADOR zeolitů, co se propanu a propenu týká, je úkolem této bakalářské práce.

2 ZEOLITICKÉ ADSORBENTY

2.1 Zeolity obecně

Zeolity jsou anorganické krystalické materiály syntetického i přírodního původu, charakteristické svojí mikroporézní strukturou, která jim poskytuje velký potenciál pro aplikace související s povrchovými jevy/adsorpcí. První objev některých těchto zajímavých vlastností zeolitů, a zavedení názvu „zeolit“ (z řeckých slov ζέω – vařím a λίθος – kámen; při zahřátí se totiž z minerálu uvolňovala desorbující se voda) učinil už v roce 1756 švédský mineralog Axel Fredrik Cronstedt. (25)

Z chemického hlediska se jedná o hliníkokřemičitany. Jejich krystalická mřížka se skládá z atomů křemíku a hliníku spojených kyslíkovými můstky. Základními stavebními jednotkami jsou tedy SiO_4 , resp. AlO_4 čtyřstěny, kde každý atom kyslíku je sdílen dvěma sousedními mřížkovými atomy. Vzájemný poměr počtu atomů křemíku a hliníku musí ovšem vždy být větší než jedna, protože vazby Al-O-Al jsou nepřípustné (tzv. Löwensteinovo pravidlo (26)). Dále vzhledem k tomu, že atomy Al mají v této konfiguraci ve svém blízkém okolí čtyři elektrony, namísto svých obvyklých tří, tak jejich přítomnost poskytuje mřížce jako takové záporný náboj. Tento záporný náboj je pak vyrovnáván odpovídajícím množstvím kationtů, nacházejícím se mimo mřížku jako takovou. Poměr počtu atomů křemíku a počtu atomů hliníku proto zároveň udává i množství kationtů nacházejících se blízko mřížky. Co se týká těchto mimomřížkových kationtů, tak se nejčastěji jedná o kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin, je však možné do zeolitů koordinovat i jiné kationty (např. kationty d-prvků, amonný kationt apod., tato schopnost zeolitů se nazývá iontově-výměnná). (27)



Obrázek 3: Příklad základního 2D strukturního motivu zeolitické mřížky (náhodné rozložení atomů Al), zdroj (28)

Každý zeolitický materiál s pouze jedním druhem kationtů lze popsat souhrnným vzorcem, který se v literatuře nachází většinou ve dvou podobách (27):

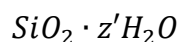
$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$$

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot y'SiO_2 \cdot z'H_2O$$

V prvním vzorci vyjadřují konstanty: M – mimomřížkový kationt; x – počet atomů hliníku v elementární buňce; n – náboj kationtu; y – počet atomů křemíku v elementární buňce; z – počet molekul vody v elementární buňce

V druhém vzorci vyjadřují konstanty: M – mimomřížkový kationt; n – náboj kationtu; y' – poměr dvojnásobku počtu atomů křemíku a počtu atomů hliníku; z' - poměr dvojnásobku počtu molekul vody a počtu atomů hliníku

Zeolitické struktury se ovšem dají upravit také tak, aby žádný hliník (a tedy žádné mimomřížkové kationty) neobsahovaly – pak se jedná o tzv. čistě silikátové zeolity. Jejich vzorec je potom teoreticky pouze:



Kde z' je poměr počtu molekul vody a atomů křemíku.

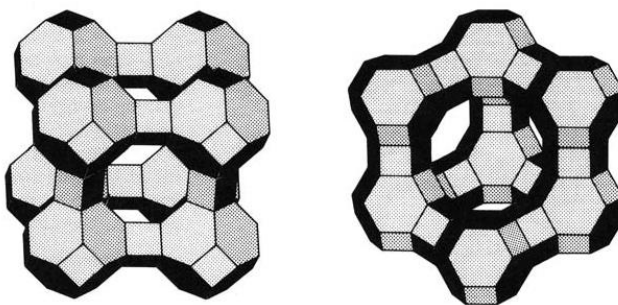
Tento základní dvourozměrný strukturní motiv (viz obrázek 3) je pak schopen vytvářet trojrozměrné struktury obsahující různě velké kanály a dutiny. V současné době (květen 2018) je podle databáze mezinárodní zeolitové asociace (IZA) známo 235 zeolitických struktur (29).

Každá struktura je samozřejmě odlišná, ale u některých vybraných struktur se základní motivy opakují, mnoho zeolitových struktur se například skládá ze sodalitových nebo pentasilových jednotek (obrázek 4).



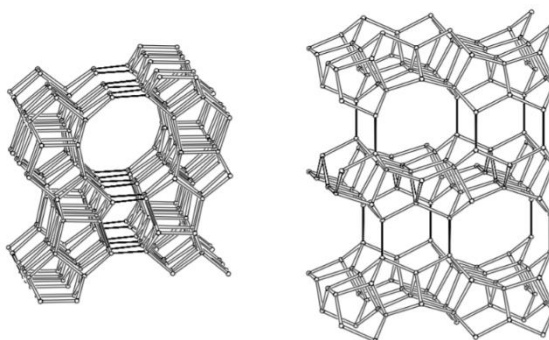
Obrázek 4: Sodalitová (vlevo) a pentasilová (vpravo) strukturní jednotka (vrcholy útvarů symbolizují atomy Si, popř. Al), zdroj (30)

Mezi z praktického hlediska nejvýznamnější zeolitické struktury složené ze sodalitových jednotek patří například zeolity LTA a FAU (27) (obrázek 5).



Obrázek 5: 3D struktura zeolitů LTA (vlevo) a FAU (vpravo), zdroj (27)

Mezi nejvýznamnější zeolity složené z pentasilových strukturních jednotek patří především zeolity MFI a FER (30) (obrázek 6):



Obrázek 6: 3D struktura zeolitů MFI (ZSM-5) (vlevo) a FER (vpravo), zdroje (31) a (32)

Tyto různá uspořádání atomů do struktur obsahující póry a kanály a regulovatelný obsah hliníku (a tím i mimomřížkových kationtů) poskytují zeolitům unikátní vlastnosti – především relativně velké (a do určité míry regulovatelné) adsorpční kapacity (resp. velké množství aktivních center

na kterých mohou probíhat chemické reakce), možnost selektivní adsorpce na principu chemické rovnováhy i difuze (tzv. molekulově síťový efekt) a schopnost zaměňovat mimomřížkové kationty tzv. iontovou výměnou. Z těchto hlavních významných vlastností potom vyplývají aplikace zeolitů.

Co se týče rozsahu jejich použití, tak nejvýznamnější aplikací zeolitů je iontová výměna při úpravě vody, která například v roce 2008 zabírala 72 % veškeré produkce zeolitů (přičemž celková roční produkce za rok 2008 byla odhadnuta na 5 milionů tun). (33) Konkrétně se za tímto účelem zeolity používají hlavně v pracích prášcích jako příměs pro změkčení vody. Cílem jejich použití je tedy převážně odstranění vápenatých a hořečnatých iontů. Princip celého iontově-výmenného procesu je založen na schopnosti zeolitů vyměnit difuzí svoje původní (v drtivé většině případů sodné) kationty za kationty z upravované vody. Oproti dříve používaným iontoměničům (např. STPP – trifosforečnan pentasodný) jsou zeolity zdravotně nezávadné a snadno z vody následně odfiltrovatelné. (27)

Druhou nejrozsáhlejší aplikací zeolitů je dlouhodobě katalýza (v roce 2008 se jednalo asi o 17 % veškeré produkce (33)). Jejich využití je především významné v petrochemickém průmyslu. Za tímto účelem obsahují zeolitické katalyzátory jako aktivní centra vodíkové kationty, které se v podstatě chovají jako Brønstedova kyselina. Kromě těchto vodíkových center může napomáhat katalýze na zeolitech ještě struktura zeolitu jako taková, která může za určitých okolností na základě odlišných difuzivit reagujících a vznikajících látek podporovat produkci žádaného produktu. Hlavní proces, pro který jsou zeolitické katalyzátory využívány je jednoznačně fluidní katalytické krakování uhlovodíků. Zeolity zde již před více než padesáti lety velmi úspěšně nahradily dříve používané amorfní hlinito-křemičitanové katalyzátory, které nebyly schopny dosahovat tak velkých aktivit a výtěžků. Druhá významná skupina procesů, kde se zeolitové katalyzátory prosadily, jsou konverze methanolu na uhlovodíky, konkrétně se jedná o konverzi methanolu na benzín (někdy označováno MTG – z anglického „methanol to gasoline“) a konverzi methanolu na lehké alkeny ($C_2 - C_4$) (označováno MTO – z anglického „methanol to olefins“). Kromě těchto hlavních využití v petrochemii, co se katalýzy týká, se zeolity v menší míře používají ještě v mnoha dalších procesech organické technologie (alkylace aromátů, izomerizace, oligomerizace, hydratace alkenů aj.) a jako katalyzátory pro redukci NO_x na dusík (např. z výfukových plynů). (27)

Posledním klíčovým odvětvím současného využití zeolitů jsou adsorpční a membránové procesy (v roce 2008 se jednalo asi o 10 % veškeré produkce (33)). Výhoda zeolitů oproti jiným

tradičně používaným adsorbentům (aluminy, siliky, aktivní uhlí atd.) spočívá hlavně v tom, že vůči různým látkám mohou mít zeolity celkem vysoké selektivity. Toho se potom dá využít při separačních a čistících procesech. (27) Nejběžnější aplikací zeolitových adsorbentů je sušení vzduchu, popř. technických plynů, během průmyslových procesů. Kromě sušení se dají zeolity použít i pro další čistící procesy. Velmi běžná je jejich aplikace při odstraňování oxidu uhličitého a sulfanu ze zemního plynu, popř. odstraňování oxidů síry a dusíku z technických plynů. (27) Druhou zásadní aplikací zeolitových adsorbentů jsou separační procesy. Tyto procesy jsou založené na principech, které byly popsány v první kapitole této práce. Separace je možné provádět jak v plynné, tak v kapalně fázi. Průmyslově nejvyužívanější separační procesy, pro které jsou používány zeolity, jsou primárně separace vodíku z plyných produktů některých procesů (např. parní reformace vody), separace kyslíku ze vzduchu, separace ozonu od kyslíku a separace kapalných uhlovodíků. Důležité je ovšem i využití zeolitů v separacích rozvětvených a nerozvětvených uhlovodíků, popř. v separacích izomerů xylenu. (27)

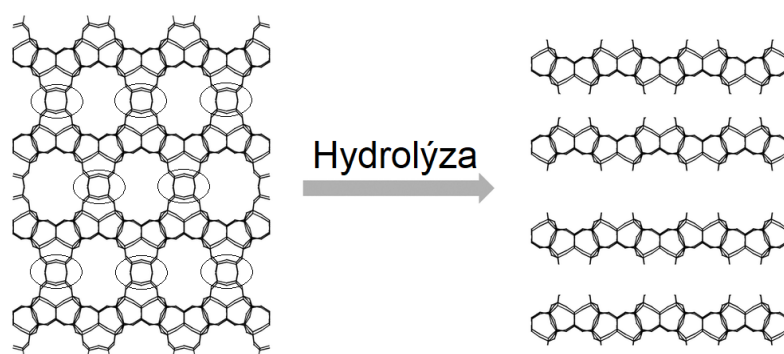
Kromě těchto tradičních tří odvětví použití je v současné době se zeolity experimentováno už i v jiných oblastech. Zeolity se například jeví jako vhodné příměsi do hnojiv, díky jejich schopnosti pomalu distribuovat potřebné ionty do půdy a zadržovat vodu (34), nebo se zkoumá schopnost zeolitů zastavovat (nebo aspoň zpomalovat) krvácení, na základě adsorpce vody (35), popř. na základě adsorpce některých krevních bílkovin. (36)

2.2 Zeolity syntetizované ADOR postupem

Nové zeolitické struktury jsou tradičně syntetizovány buď hydrotermálními (krystalizace z vodného roztoku při vysoké teplotě a tlaku), solvotermálními (krystalizace z jiného než vodného roztoku při vysoké teplotě a tlaku) nebo ionotermálními metodami (krystalizace z roztoku iontové kapaliny při vysoké teplotě a tlaku). (37)

Nedávno byl ovšem objeven další postup pro syntézu nových zeolitických struktur, který je založen na modifikaci již předtím existujících zeolitických struktur. Jedná se o tzv. ADOR postup (z anglického Assembly – Disassembly – Organization – Reassembly). Jak již vychází z názvu, je tento postup tvořen čtyřmi kroky. V prvním kroku je provedena syntéza trojrozměrného prekursoru (známé zeolitové struktury). Ve druhém kroku je tento prekursor rozdělen na dvourozměrné vrstvy. Ve třetím kroku dojde k vzájemnému naorientování vzniklých dvourozměrných vrstev a v posledním kroku dochází k opětovnému spojení modifikovaných dvourozměrných vrstev do trojrozměrné struktury kalcinací. Vzniklá zeolitická struktura je pak jiná než struktura původního prekursoru. (38)

První krok (Assembly) je standardní solvotermální syntéza zeolitického prekursoru. U ADOR mechanismu je v tomto ohledu nejčastěji syntetizován zeolit UTL (syntetizovány mohou být ale i další materiály, např. zeolit UOV, IWW, IWR apod.). UTL je germanosilikát s velkými póry (mřížka je tvořena protínajícími se čtrnácti- a dvanáctičlennými kanály), přičemž atomy germania se nachází především ve dvojitých čtyřčetných kruzích (D4R) mezi „jednotlivými strukturními vrstvami“ jeho struktury. Tato skutečnost je klíčová, protože tyto D4R jsou nestabilní a atomy germania, které v D4R jsou, tak mohou snadno hydrolyzovat (především v kyselém prostředí) a tím celou strukturu UTL rozdělit na jednotlivé vrstvy (tentokrát už skutečně samostatné vrstvy bez vzájemných kovalentních interakcí) bez jejich poškození (viz obrázek 7). Při hydrolyze je odstraněna většina germaniových atomů. Vzniklý dvourozměrný materiál se nazývá IPC-1P (vznikat mohou ovšem i jiné materiály v závislosti na množství germania v UTL prekursoru). Tato hydrolyza je druhým krokem ADOR procesu (Disassembly). (38)



Obrázek 7: Struktura zeolitu UTL a jeho hydrolyza na IPC-1P (atomy germania jsou zakroužkovány, zdroj (39))

Vzniklé dvourozměrné vrstvy jsou ovšem vůči sobě celkem náhodně orientovány, je proto nutné je nějakým způsobem uspořádat (kdyby byla hned po druhém kroku provedena kalcinace, tak by vznikl materiál nazývaný IPC-1, což je špatně a nepravidelně uspořádaný materiál) (38). Toto vzájemné naorientování vzniklých vrstev je potom třetí krok celého postupu (Organisation). V zásadě je toto uspořádání vrstev možné provést dvěma způsoby. Prvním způsobem je vmezeření (interkalace) nějaké látky mezi vrstvy (tzv. organizing agent), často se jedná o aminy, nebo kvartérní amoniové kationty – v poslední kroku celého postupu pak nedochází ke vzniku dalších kovalentních vazeb, popř. alkoxysilany – v posledním kroku celého postupu dojde ke vzniku kovalentních vazeb mezi přidanými atomy křemíku a původními vrstvami. Druhý způsob je použití tepla (zahřátí roztoku na zhruba 90 °C) – v tomto případě dojde buď k odstranění všech zbylých látek z prostoru mezi vrstvami (deinterkalace) a

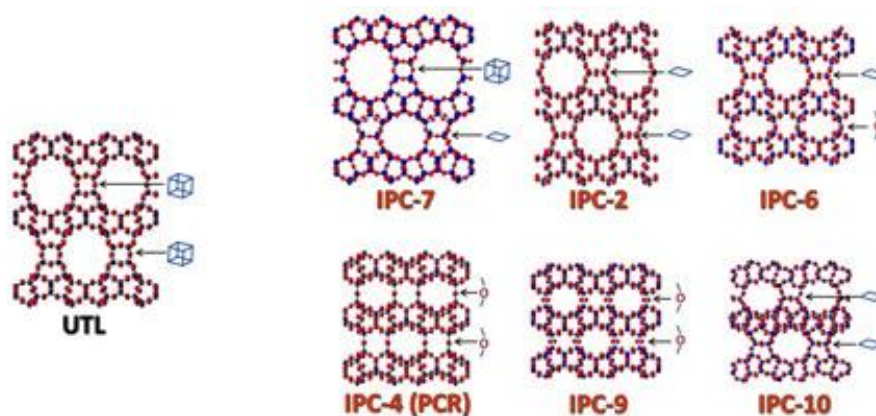
následným uspořádáním, nebo dojde k přeskupení atomů křemíku. To, jestli dochází k deinterkalaci nebo k přeskupení, se dá ovlivnit například pomocí pH. (38)

Posledním krokem je kalcinace při teplotě vyšší než 500 °C, která způsobí opětovné spojení dvourozměrných vrstev do jedné trojrozměrné struktury (krok Reassembly). Struktura vzniklého materiálu se pro stejný dvourozměrný prekursor IPC-1P liší v závislosti na tom, jak byl proveden krok tři. Například uvažujeme-li tepelnou úpravu (ne interkalaci), tak pro roztok s velmi nízkým pH dochází k přeskupení a výsledný produkt čtvrtého kroku je převážně struktura IPC-2 (OKO) (s dvanácti– a desetičlennými kanály). Je-li organizační krok proveden v méně kyselém prostředí, dochází k deinterkalaci a výsledným produktem je IPC-4 (PCR) (s deseti– a osmičlennými kanály). Později bylo ovšem zjištěno, že v závislosti na použitém pH ve třetím kroku mohou vznikat i další struktury, přičemž velikost kanálů u vzniklých struktur se v podstatě plynule mění se změnou pH. Toto je asi nejzajímavější vlastnost, kterou zeolity vytvořené ADOR postupem mají.

V současné době byly tímto postupem syntetizovány z prekursoru UTL tyto materiály (tabulka 3, obrázek 8). (38) (40)

Tabulka 3: Syntetizované ADOR zeolity z prekursoru UTL a velikost jejich kanálů podle počtu atomů v kruzích, ze kterých jsou tyto kanály tvořeny

materiál	kanály	materiál	kanály
UTL	14-12	IPC-10	12-9
IPC-7	14-12-12-10	IPC-4	10-8
IPC-2	12-10	IPC-9	10-7
IPC-6	12-10-10-8		



Obrázek 8: Struktury ADOR zeolitů syntetizovaných z prekursoru UTL, zdroj (41)

Princip syntézy materiálů IPC-2 a IPC-4 byl popsán výše. Materiály IPC-6 a IPC-7 jsou z pohledu struktury v podstatě směsné materiály zeolitů IPC-4 a IPC-2, resp. IPC-2 a UTL (v podstatě se ovšem jedná o jakýsi modelový případ, kde jsou obě složky v poměru 1:1, ve skutečnosti většinou místo jednoho takového krystalu vzniká krystal, který je tvořen směsí více fází). Jejich syntéza probíhá obdobně jako u samotných IPC-2 a IPC-4. Pro syntézu IPC-7 je nutné použít ještě kyselější prostředí než pro syntézu IPC-2 a pro syntézu IPC-6 je potřeba použít prostředí s kyselostí mezi hodnotami pro IPC-2 a IPC-4. (38) Syntéza materiálů IPC-9 a IPC-10 je založena na použití interkalace cholinu v organizačním kroku, který vede k vzájemnému posunu jednotlivých vrstev o polovinu rozměru cely. (40)

Právě materiály IPC-10 a IPC-9 jsou obzvlášť zajímavé, protože mají některé kanály tvořené lichým počtem atomů křemíku, což je u zeolitů velmi vzácné. (42)

3 DEFINICE, TEORETICKÉ ZÁVISLOSTI A MODEL Y

3.1 Popis adsorpční rovnováhy

Rovnovážná experimentální data charakterizující adsorpci na porézních materiálech lze vyhodnotit/klasifikovat užitím několika základních veličin a závislostí. Hlavní experimentální závislost, která je za účelem vyhodnocení a klasifikace sledována je tzv. adsorpční izoterma, což je zjednodušeně závislost množství adsorptivu adsorbované na povrchu adsorbentu, na rovnovážném tlaku (či koncentraci v případě kondenzovaných systémů) za konstantní teploty (rovnice 1).

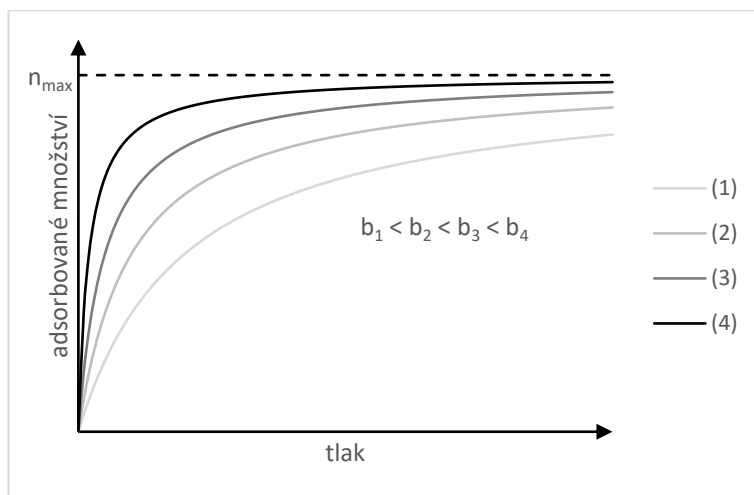
$$n_{ads} = f(p)_{T=kons.} \quad (1)$$

Místo adsorbovaného látkového množství plynu na gram vzorku je také někdy používán adsorbovaný objem plynu na gram vzorku (je použit objem, jaký by adsorbované množství plynu zaujímalo při normálních podmínkách – 101 325 Pa a 273,15 K, platí tedy $V_{ads} = V_m \cdot n_{ads}$, kde $V_m = 22,4138 \text{ dm}^3/\text{mol}$)

Adsorpční izotermy mohou být pro různé materiály a různé podmínky velmi odlišné, existují proto nejrozumnější teoretické a empirické modely, které tyto izotermy popisují. Pravděpodobně nejvýznamnějším modelem, který adsorpční izotermy popisuje, je tzv. Langmuirova izoterma (rovnice 2, obrázek 9).

$$n_{ads} = n_{max} \frac{bp}{1 + bp} \quad (2)$$

Kde n_{max} je maximální možné adsorbované látkové množství a b je adsorpční (někdy též nazýván Langmuirův) koeficient (běžně uváděn v Pa^{-1}).



Obrázek 9: Langmuirova izoterma - různé tvary křivek v závislosti na hodnotě adsorpčního koeficientu b

Tato izoterma byla teoreticky odvozena na základě několika zjednodušujících předpokladů – konečný počet energeticky rovnocenných adsorpčních center (tj. konstantní adsorpční teplo v závislosti na adsorbovaném množství), možnost navázat pouze jednu molekulu plynu na každé adsorpční centrum, zanedbání vzájemného ovlivňování adsorbovaných molekul a vratný mechanismus adsorpce (43). Předpoklad, který většina adsorbentů nesplňuje, je rovnocennost adsorpčních center (kterou lze kvantifikovat změnou adsorpčního tepla v závislosti na adsorbovaném množství). Proto existují různé modifikace Langmuirovy izotermy, které se snaží heterogenitu adsorpčních center do modelu začlenit. Takovými modely jsou např. Freundlichova nebo Těmkinova izoterma, které předpokládají s adsorbovaným množstvím exponenciální, resp. lineární pokles adsorpčního tepla. Obě tyto izotermy byly ovšem odvozeny nejprve empiricky, a až později byly též získány teoretickým odvozením z Langmuirovy izotermy. (43)

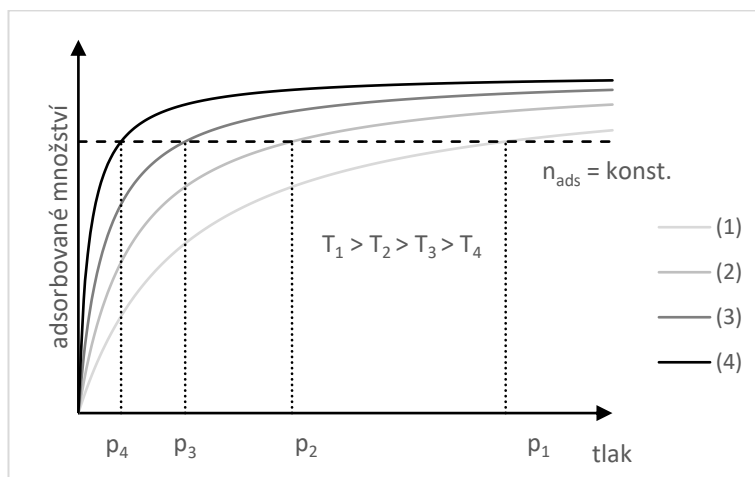
Model, který nejlépe popisuje adsorpční rovnováhy naměřené v této bakalářské práci je tzv. Tóthův model (rovnice 3), což je také jeden z modelů vzniklých modifikací Langmuirova modelu.

$$n_{ads} = n_{max} \frac{bp}{[1 + (bp)^t]^{1/t}} \quad (3)$$

n_{max} je maximální možné adsorbované látkové množství, b je adsorpční koeficient (s podobným významem jako u Langmuirovy izotermy) a t je parametr charakterizující odchýlení od Langmuirova modelu (pro $t = 1$ přechází Tóthova izoterma v Langmuirovu izotermu).

Významným parametrem všech adsorpčních rovnováh je tzv. adsorpční kapacita adsorbentu. Jedná se o maximální možné adsorbované množství daného plynu na jeden gram adsorbentu. Za tímto účelem se buď uvádí hodnota tohoto parametru získaná z daného adsorpčního modelu, pokud však experimentální data pokrývají jen malou část izotermy a adsorpční kapacita je extrapolována „na velkou vzdálenost“ bývá takto získaná hodnota určena s velkou chybou a nespolehlivě, pak je lépe uvádět místo toho adsorbované množství pro nejvyšší, či jasně definovaný, naměřený tlak a jednotlivé adsorbenty hodnotit či porovnávat podle tohoto parametru.

Pokud bylo provedeno měření adsorpčních izoterm pro více teplot, je možné z teplotní závislosti adsorpce určit adsorpční tepla (Q_{ads}). Tato metoda výpočtu adsorpčních tepel se nazývá „metoda izosterických řezů“ – jejím principem je konstrukce závislosti tlaku na teplotě pro vybraná konstantní adsorbovaná látková množství (obrázek 10).



Obrázek 10: Metoda izosterických řezů

Za předpokladu, že diferenciální změna entalpie je nezávislá na teplotě, což je pro relativně úzký rozsah teplot (např. v rozsahu 20–50 °C) akceptovatelný předpoklad, se matematické vyjádření této závislosti tlaku na teplotě dá získat ze základních poznatků termodynamiky a chemické rovnováhy v tomto tvaru (rovnice 4). (43)

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\Delta h_{ads}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta s_{ads}}{R} \quad (4)$$

Kde p_0 je standardní tlak, R je molární plynová konstanta, Δh_{ads} je diferenciální změna adsorpční entalpie a Δs_{ads} je diferenciální změna adsorpční entropie.

Ze směrnice přímkové závislosti logaritmu tlaku na převrácené hodnotě teploty lze získat diferenciální změnu adsorpční entalpie, což je v tomto případě záporná hodnota adsorpčního

tepla (tj. $Q_{ads} = -\Delta h_{ads}$). Diferenciální změna adsorpční entalpie je pro systém plyn – pevný adsorbent téměř vždy záporná (adsorpční teplo je tedy kladné).

Pokud jsou naměřena experimentální data na stejném adsorbentu za stejné teploty pro více plynů, je možné pomocí funkčních závislostí modelů, kterými jsou data pro jednotlivé plyny proložena, získat teoretické hodnoty rovnovážných selektivit, které mohou sloužit jako hrubý odhad pro reálné experimentální selektivity (selektivity získané z experimentů, kde byla použita přímo směs plynů – ne samostatně změřená data pro adsorpci jednoho plynu). Obecně je rovnovážná (ať už teoretická, či experimentální) selektivita $S_{rovn.A,B}$ pro binární směs se složkami A a B definována následujícím vztahem (rovnice 5) (3).

$$S_{rovn.A,B} = \frac{x_A/y_A}{x_B/y_B} \quad (5)$$

Kde x_A a x_B jsou molární zlomky plynů A a B v adsorbované fázi a y_A a y_B jsou molární zlomky plynů A a B v plynné fázi.

Molární zlomky obou složek v plynné fázi jsou zvolenou proměnnou, molární zlomky obou složek v adsorbované fázi je ovšem v tomto případě nutné vypočítat. Za tímto účelem se využívá tzv. IAST (z anglického „ideal adsorption solution theory“).

Základní rovnice, ze které tato teorie vychází, je definice Gibbsovy energie pro adsorbovanou fázi (rovnice 6) (44).

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i + A d\pi \quad (6)$$

Kde μ_i je chemický potenciál adsorbované složky i , n_i je látkové množství složky i , A je povrch adsorbentu a π je povrchový tlak (rozdíl mezi povrchovou energií čistého povrchu a povrchu pokrytého adsorbovanou vrstvou) (45). Po úpravě tohoto vztahu (všechna dosazení neznámých veličin a matematické operace) jsou získány následující rovnice (rovnice 7 až 10).

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (7)$$

$$py_i = p_i^0 x_i \quad (8)$$

$$n_{ads,i} = f_i(p_i^0, T) \quad (9)$$

$$\frac{\pi_i A}{RT} = \int_0^{p_i^0} n_i \frac{dp_i^0}{p_i^0} \quad (10)$$

Kde x_i je molární zlomek složky i v adsorbované fázi, p je celkový tlak plynné směsi, y_i je molární zlomek složky i v plynné fázi, p_i^0 je tlak složky i za předpokladu, že by se nejednalo o směs, $n_{ads,i}$ je adsorbované množství složky i , A je povrch adsorbentu a π_i je povrchový tlak složky i .

Rovnice 8, 9 a 10 platí pro každou složku zvlášť. Rovnice 8 je ekvivalent Raoultova zákona pro dvoufázové rovnováhy a rovnice 9 je samotná adsorpční izoterma. Dále platí, že systém je v rovnováze, když rovnice 10 má pro všechny složky stejnou konstantní hodnotu (tj. když je povrchový tlak pro každou složku stejný). (46)

Tento systém rovnic nelze analyticky vyřešit, je proto nutné použít numerické metody. Výpočetní algoritmus jako takový v této práci uvádět nebudu, podrobně je popsán v publikacích. (47) (48)

Pro výpočet molárních zlomků složek v adsorbované fázi je nutné znát funkční závislosti popisující adsorpci obou plynů (adsorpční izotermu – konkrétně funkční závislost, která prokládá experimentální data), je nutno zvolit si celkový tlak a, jak již bylo napsáno, zvolit molární zlomky obou složek v plynné fázi. Po výpočtu molárních zlomků v adsorbované fázi stačí jen dosadit do základního vztahu pro rovnovážnou selektivitu (rovnice 5).

3.2 Popis kinetiky adsorpce

Nejnázornější experimentální závislost popisující kinetiku adsorpce, tedy rychlost, s jakou je po změně látkového množství plynu ustavena rovnováha, je prostá časová závislost adsorbovaného látkového množství plynu (popř. relativního adsorbovaného látkového množství – tj. podíl okamžitého a rovnovážného látkového množství) pro konstantní teplotu (často se též pro větší viditelnost rozdílnosti jednotlivých závislostí používá závislost na odmocnině času). Z této časové závislosti se ovšem žádné konkrétní hodnoty veličin bez její úpravy získat nedají. Konkrétně difuzní koeficient, což je klíčová veličina pro popis kinetiky adsorpce, je nutno získat jinými způsoby.

Existuje mnoho modelů pro výpočet difuzního koeficientu, ovšem pro adsorpci na porézních materiálech je v publikacích (19) (22) (49) (50) odkazováno často na jeden konkrétní model, a to tzv. Crankův model pro difuzi v rovinném listu (rovnice 11) (51).

$$\frac{n_{ads}(t)}{n_{ads}(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{r^2} \right] \quad (11)$$

Kde $n_{ads}(t)$ je adsorbované množství v čase t , $n_{ads}(\infty)$ je adsorbované množství v nekonečném čase, D je difuzní koeficient a r je délka difuzní cesty.

Pro zjednodušení je v této práci používán pouze první člen celého součtu (rovnice 12).

$$\frac{n_{ads}(t)}{n_{ads}(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(-\frac{D\pi^2 t}{r^2} \right) \quad (12)$$

Tento tvar je potom následně upraven a zlogaritmován (rovnice 13).

$$\ln \left(1 - \frac{n_{ads}(t)}{n_{ads}(\infty)} \right) = -\frac{D\pi^2}{r^2} t + \ln \frac{8}{\pi^2} \quad (13)$$

Vynese-li se závislost $\ln \left(1 - \frac{n_{ads}(t)}{n_{ads}(\infty)} \right)$ na čase, získá se pro hodnoty času jdoucí do nekonečna přímková závislost, v jejíž směrnici je difuzní koeficient. Vzhledem k tomu, že hodnota r sama o sobě je neznámá, tak se odečítá přímo poměr D/r^2 (tento poměr je také nazýván „zdánlivý difuzní koeficient“).

Pro data naměřená pro různé plyny za stejných podmínek na stejném adsorbentu je možné, podobně jako u adsorpčních rovnováh, definovat selektivitu. Ta bývá konkrétně pro binární směs definována následujícím vztahem (rovnice 14) (19).

$$S_{dif.A,B} = \frac{D_A}{D_B} = \frac{D_A/r^2}{D_B/r^2} \quad (14)$$

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Materiály

V rámci této práce byly studovány vzorky germanosilikátu UTL a čistě silikátových zeolitů IPC-9, IPC-10, IPC-2 a IPC-4 připravených pomocí ADOR procesu z UTL zeolitu. Všechny tyto vzorky byly syntetizovány na pracovišti Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského Akademie věd České republiky. Základní parametry těchto materiálů jsou v tabulce 4 (změřeno zde na pracovišti Katedry fyzikální chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice).

Tabulka 4: Základní charakteristiky studovaných materiálů získané pomocí adsorpce argonu (S_{BET} – povrch mikropórů získaný metodou BET, $S_{\text{vněj.}}$ – vnější povrch materiálů, $V_{\text{mik.}}$ – objem mikropórů, $V_{\text{celk.}}$ – celkový volný objem materiálů)

materiál	S_{BET} [m^2/g]	$S_{\text{vněj.}}$ [m^2/g]	$V_{\text{mik.}}$ [cm^3/g]	$V_{\text{celk.}}$ [cm^3/g]
UTL	480	13,8	0,175	0,193
IPC-2	370	43,7	0,133	0,184
IPC-4	219	9,4	0,079	0,091
IPC-9	151	99,2	0,018	0,137
IPC-10	271	77,6	0,075	0,199

Navážky vzorků před odplyněním se pohybovaly v rozsahu (100 ± 20) mg (kromě vzorku IPC-2, který vážil zhruba 40 mg)

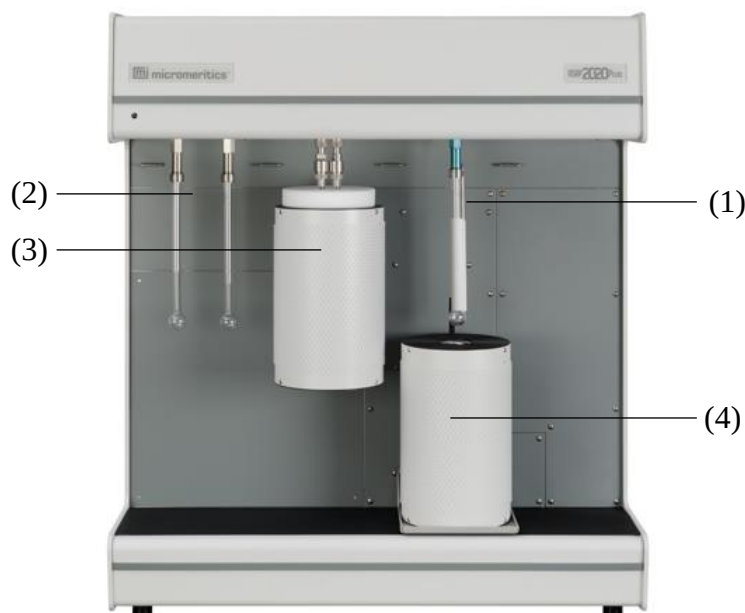
Pro veškeré experimenty byly použity následující plyny (tabulka 5).

Tabulka 5: Použité plyny

plyn	čistota [%]	dodavatel
propan	99,99	GHC, a.s.
propen	99,97	GHC, a.s.
helium	99,999	Linde, a.s.
dusík	99,999	Linde, a.s.

4.2 Aparatura a měřicí podmínky

Veškeré experimenty byly provedeny na komerční automatické volumetrické aparatuře ASAP 2020 Plus Physisorption společnosti Micromeritics (obrázek 11).



Obrázek 11: Aparatura ASAP 2020 Plus Physisorption společnosti Micromeritics (1 – měřící port, 2 – odplyňovací port, 3 – vymrazovací prsty v Dewarově nádobě s kapalným dusíkem, 4 – Dewarova nádoba pro udržování teploty během měření – v případě této práce byl místo Dewarovy nádoby použit termostat pro teploty 0 – 80 °C), zdroj (52)

Před každým experimentem jako takovým bylo vždy nejprve provedeno odplynění a vyčištění povrchu materiálu evakuací spojenou se zahřevem vzorku na odplyňovací jednotce aparatury. Konkrétní parametry této kalcinace byly následující:

V evakuační fázi byl vzorek současně zahříván na teplotu 110 °C (rychlostí 0,5 °C/min) a evakuován. Evakuace nejprve probíhala omezenou rychlostí 1 Torr/s, toto omezení přestalo platit po dosažení absolutního tlaku 1 Torr. Kyveta se vzorkem byla tak dále volně evakuována až na tlak 5 mTorr. Když byl tento tlak dosažen, tak začala být odměřována jedna hodina, po uplynutí této hodiny začala zahřívací fáze.

V zahřívací fázi byl vzorek za stálé evakuace z předchozích 110 °C zahříván rychlostí 1 °C/min až na teplotu 200 °C. Na této hodnotě teploty potom zůstal dalších šest hodin (pokud se jednalo o první měření s tímto konkrétním vzorkem nebo pokud vzorek již dlouho nebyl proměřován) nebo pouze jednu hodinu (pokud se jednalo pouze o dočištění povrchu po předchozím adsorpčním experimentu). Po uplynutí daného čas (šest nebo jedna hodina) byl vzorek pod vakuem ponechán volně chladnout až na teplotu 50 °C, kdy byla kyveta naplněna zhruba 800 Torr dusíku a celá procedura odplynění tak byla ukončena.

Měření rovnovážných dat (adsorpčních izoterem) probíhalo s následujícími experimentálními podmínkami:

Příprava vzorku spočívala nejprve v odstranění dusíkové atmosféry evakuací. Po dosažení tlaku 5 mTorr byl vzorek evakuován další hodinu a půl. Následně bylo nutné pro danou teplotu změřit volné objemy kyvety pomocí expanze helia. Poté byl vzorek opět evakuován po dobu šest a půl hodiny za tlaku nižšího než 5 mTorr. Následně pak byla měřena vlastní adsorpce plynu.

Analýza jako taková provedena pro následující tlaky (tabulka 6).

Tabulka 6: Tlaky proměřované během měření rovnovážných dat

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

Měření kinetických dat probíhalo s následujícími experimentálními podmínkami:

Příprava vzorku byla provedena obdobně jako u měření rovnovážných dat, s tím rozdílem, že prvotní evakuační fáze trvala šest a půl hodiny. Volné objemy měřeny nebyly, místo toho se použily již naměřené hodnoty volných objemů z předchozích rovnovážných měření pro daný vzorek a teplotu.

Do aparatury byly postupně pouštěny dávky 25 ml adsorptivu na gram vzorku (přepočítáno na standardní podmínky 101 325 Pa a 273,15 K) dokud nebyl dosažen zhruba tlak 600 Torr. Při každé dávce byla zaznamenávána časová závislost adsorbovaného množství, a to s frekvencí 1/2, 1 nebo 2 Hz v závislosti na době ustálení rovnováhy zjištěné z rovnovážného měření.

Pro oba typy experimentů byla kritériem dosažení rovnováhy změna tlaku nižší než 0,01 rel. % na dvacetisekundovém intervalu.

Po dokončení analýzy byla znovu provedena evakuace a kyveta se vzorkem byla opět naplněna 800 Torr dusíku. Analýza byla poté ukončena.

Experimenty byly prováděny při teplotách 293, 303, 313 a 323 K. Ne všechny materiály byly pro všechny tyto teploty proměřeny.

Teplota byla regulována termostatem (obrázek 12) speciálně vyrobeným pro použitou aparaturu. Regulace teploty byla založena na užití Peltierových článků. Snímání teploty bylo prováděno platinovým senzorem. Díky užití Peltierova jevu (na rozdíl například od termočlánku) bylo možné regulovat teplotu s přesností až $\pm 0,05$ K v rozsahu teplot 273,15 až

353,15 K. Za účelem homogenizace teplotního pole a usnadnění přenosu tepla byl na kyvetě nasazen hliníkový blok, který byl v kontaktu s termostatovaným blokem.

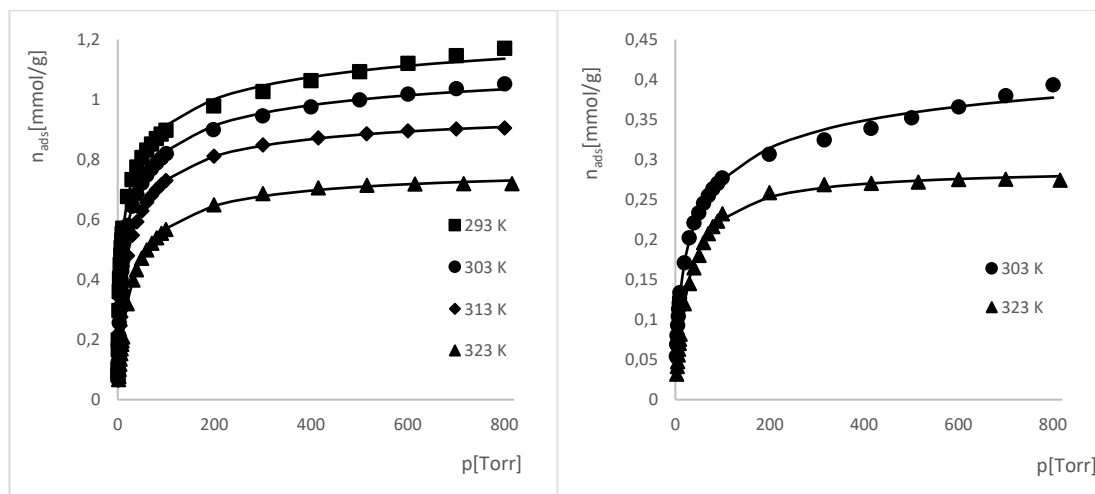


Obrázek 12: Použitý termostat Isotherm 0-80 °C

5 NAMĚŘENÁ DATA A VÝSLEDKY

5.1 UTL

Adsorpční izotermy propenu na germanosilikátu UTL byly naměřeny pro 293, 303, 313 a 323 K, zatímco adsorpční izotermy propanu byly naměřeny pro 303 a 323 K. Získaná data byla proložena Tóthovým modelem (viz rovnice 3) (obrázek 13).



Obrázek 13: Adsorpční izotermy propenu (vlevo) a propanu (vpravo) na UTL - proloženo Tóthovým modelem

Pro oba plyny se jedná o strmé izotermy prvního druhu (dle nomenklatury IUPAC). Tvar izoterem je pro oba plyny zhruba stejný a jejich strmost obecně s teplotou klesá. Adsorbované množství propenu je pro daný tlak a teplotu zhruba dvou a půl násobkem adsorbovaného množství propanu.

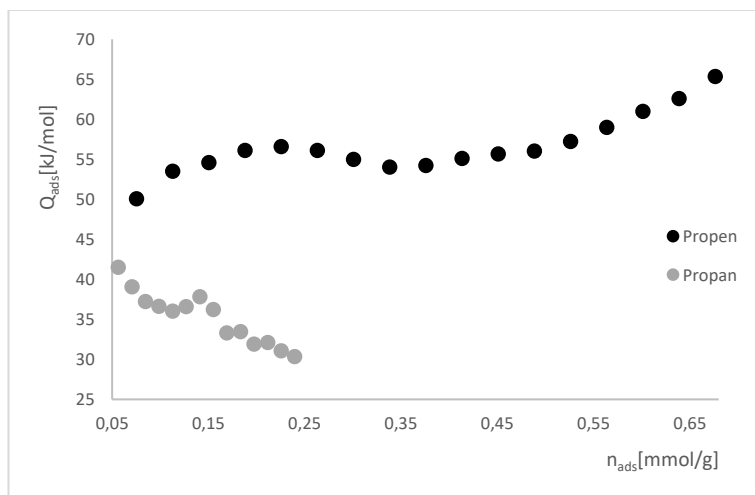
V tabulce 7 jsou vypsány adsorpční kapacity UTL získané jako parametr pomocí proložení Tóthovým modelem a nejvyšší experimentálně zaznamenaná adsorbovaná látková množství (z měření při tlaku 800 Torr).

Tabulka 7: Adsorpční kapacity UTL

$n_{\max}$ [mmol/g]	propen		propan	
	Tóth	800 Torr	Tóth	800 Torr
293 K	1,36	1,17	-	-
303 K	1,18	1,05	0,48	0,39
313 K	0,99	0,91	-	-
323 K	0,78	0,72	0,29	0,27

Tato tabulka ukazuje viditelnou preferenci UTL vůči propenu. Například pro 303 K se propen adsorboval zhruba v množství kolem 1 mmol/g. Propanu se za stejných podmínek adsorbovalo na UTL pouze zhruba 0,4 mmol/g.

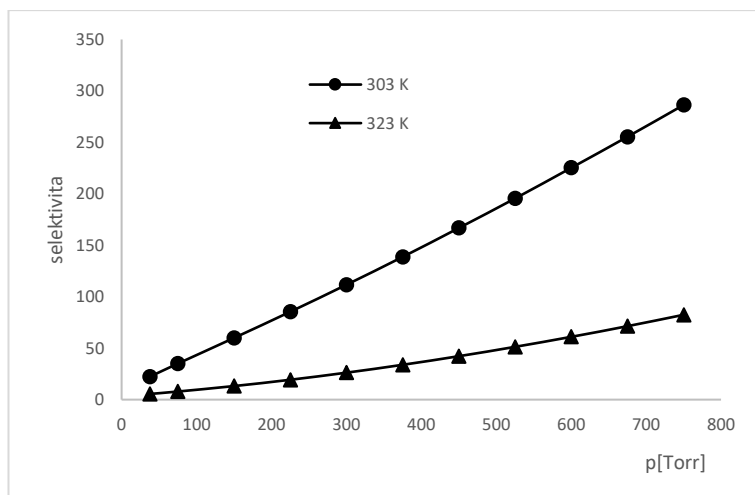
Vypočtená izosterická adsorpční tepla pro adsorpci propenu a propanu na UTL jsou na obrázku 14.



Obrázek 14: Izosterická adsorpční tepla adsorpce propanu a propenu na UTL

V případě propenu dosahovala tepla hodnot zhruba mezi 50 až 60 kJ/mol, v případě propanu zhruba 30 až 40 kJ/mol. Zde je nutné dodat, že přesnost vypočítaných tepel pravděpodobně není příliš vysoká a je nutné tyto výsledky brát s rezervou, nicméně přes tuto pravděpodobnou nepřesnost měření je kvalitativně zřejmé, že adsorpční tepla propenu jsou výrazně vyšší než adsorpční tepla propanu.

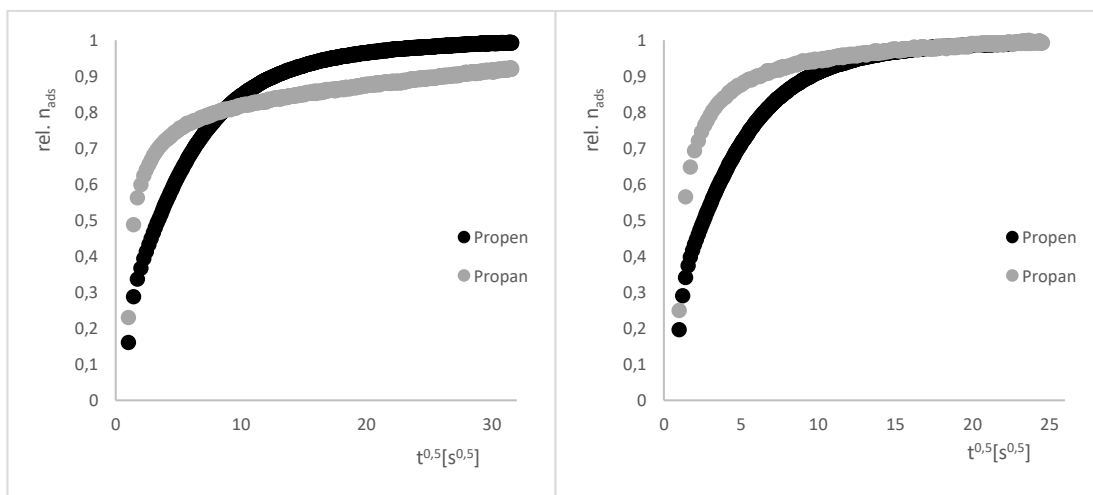
Na obrázku 15 jsou teoretické rovnovážné selektivity (rovnice 5) pro ekvimolární směs z dat získaných pomocí IAST v závislosti na celkovém tlaku plynné směsi (rovnice 7 až 10) pro teploty 303 a 323 K (selektivity jsou vztaženy na jednotku propanu).



Obrázek 15: Rovnovážné selektivity ekvimolární směsi propan-propen na zeolitu UTL

Pro obě teploty selektivity obecně s celkovým tlakem separované směsi rostou. Pro 323 K se pro nejvyšší uvažovaný tlak blíží selektivita zhruba k 85, pro 303 K se dokonce blíží ke 300. Z těchto dat lze usuzovat, že rovnovážná selektivita klesá s teplotou.

Kinetická data byla na germanosilikátu UTL naměřena pro propan i propen při 293, 303, 313 a 323 K. Pro ilustraci uvádím na obrázku 16 časové závislosti adsorpce obou plynů při nejnižším naměřeném tlaku (30 Torr) pro teploty 303 a 323 K (při vyšších tlacích dochází k adsorpci téměř okamžitě a časové závislosti jsou tak v podstatě konstantní, proto nepovažuji nutné je zde jako grafy uvádět).



Obrázek 16: Závislost relativního adsorbovaného množství propanu a propenu na UTL na odmocnině času, za tlaku 30 Torr, při teplotách 303 K (vlevo) a 323 K (vpravo)

Pro obě dvě teploty vykazují časové závislosti adsorbovaného látkového množství podobný tvar. Pro obě teploty platí, že v úvodních několika desítkách sekund (zhruba 10–20 sekund) difundují znatelně rychleji do kanálů UTL molekuly propanu. Ovšem při adsorbování zhruba

75 % (v případě 303 K), resp. 85 % (v případě 323 K), výsledně adsorbovaných molekul propanu se nárůst adsorbovaného látkového množství propanu oproti nárůstu množství propenu celkem rychle zpomalí. Pro teplotu 303 K potom dále platí, že zhruba 70 sekund od přidání dávky je relativní adsorbované množství propenu navzdory pomalejší difuzi na počátku už vyšší než relativní adsorbované množství propanu. Při teplotě 323 K dochází po počáteční rychlejší difuzi propanu k následnému vyrovnání obou relativních adsorbovaných množství (v čase kolem 250 sekund).

Z těchto naměřených časových závislostí byly pomocí přímkové extrapolace Crankovy závislosti (rovnice 13) do nekonečna získány pro nejnižší a nejvyšší naměřené tlaky následující hodnoty zdánlivých difuzních koeficientů a difuzních selektivit (tabulka 8).

Tabulka 8: Rychlost adsorpce propenu a propanu do kanálů UTL - zdánlivé difuzní koeficienty a difuzní selektivita (v poměru propen/propan)

D/r ² [s ⁻¹]	propen		propan		selektivita	
	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr
293 K	2,36E-04	7,91E-04	1,32E-04	7,12E-04	1,79	1,11
303 K	2,90E-04	8,45E-04	8,23E-05	7,03E-04	3,52	1,20
313 K	3,55E-04	8,95E-04	1,03E-04	9,30E-04	3,45	0,96
323 K	4,86E-04	9,88E-04	4,61E-04	8,09E-04	1,05	1,22

Nepřesnost těchto hodnot se pohybuje zhruba v rozmezí $\pm 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Difuzní koeficienty propenu vychází podle tohoto vztahu ve většině případů větší než u propanu (tento model uvažuje chování v nekonečném čase, nepopisuje proto rychlejší počáteční difuzi propanu oproti propenu). Pro nižší tlaky se difuzní selektivita pohybují řádově v několika jednotkách, pro vyšší tlaky jsou pak hodnoty selektivit blízké jedné. Minimálně pro propen dále platí, že difuzní koeficient stoupá s teplotou, stejně se však na základě těchto výsledků nedá tvrdit o difuzních koeficientech propanu.

V tabulce 9 je souhrn všech získaných selektivit a výsledné celkové teoretické selektivita, vypočítané jakožto součin difuzních a rovnovážných selektivit pro ekvimolární směsi propanu a propenu pro tlaky 30 a 600 Torr a teploty 303 a 323 K.

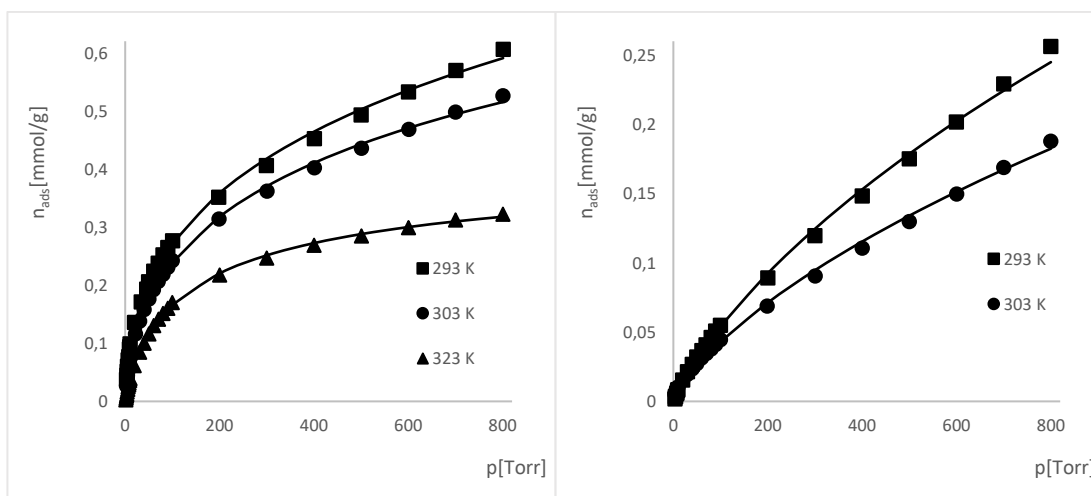
Tabulka 9: Souhrn všech získaných rovnovážných a difuzních selektivit pro ekvimolární směs propan-propen na adsorbentu UTL a vypočítané celkové selektivity

	selektivita rov.		selektivita dif.		selektivita celk.	
	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr
293 K	-	-	1,79	1,11	-	-
303 K	22	225	3,52	1,2	77,44	270
313 K	-	-	3,45	0,96	-	-
323 K	5,5	61	1,05	1,22	5,78	74,42

Z těchto získaných hodnot lze alespoň kvalitativně vyvodit, že celkové selektivity pro adsorpci propenu a propanu na UTL pravděpodobně rostou s tlakem a klesají s teplotou. Je nutné ovšem dodat, že konkrétní číselné výsledky mohou být zatížené velkou chybou.

5.2 IPC-9

Rovnovážná adsorpce propenu a propanu na čistě silikátovém zeolitu IPC-9 byla studována pro 293, 303 a 323 K. Získaná data byla proložena Tóthovým modelem (viz rovnice 3) (obrázek 17).



Obrázek 17: Adsorpční izotermy propenu (vlevo) a propanu (vpravo) na IPC-9 - proloženo Tóthovým modelem

U adsorpce propenu se jedná o izotermy prvního druhu (dle nomenklatury IUPAC). Jejich strmost není tak velká jako u adsorpce na ostatních měřených adsorbentech. Adsorpční izotermy propanu na IPC-9 se svým tvarem blíží lineární funkci $n_{\text{ads}} = kp$ (tj. Henryho zákon). Strmost izoterem pro oba plyny obecně s teplotou klesá. Adsorpční chování propanu na IPC-9 bylo zkoumáno i pro 323 K, adsorpce ovšem byla zanedbatelně malá.

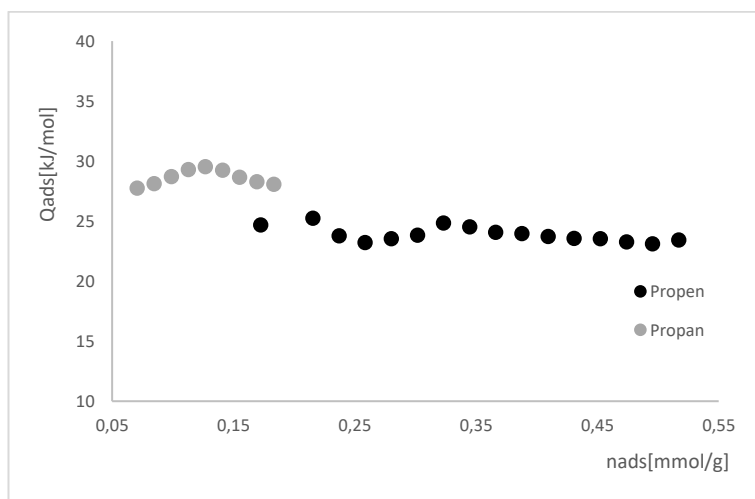
V tabulce 10 jsou vypsané adsorpční kapacity IPC-9 získané jako parametr pomocí proložení Tóthovým modelem a nejvyšší experimentálně zaznamenaná adsorbovaná látková množství (z měření při tlaku 800 Torr).

Tabulka 10: Adsorpční kapacity IPC-9

$n_{\max}$ [mmol/g]	propen		propan	
	Tóth	800 Torr	Tóth	800 Torr
293 K	7,32	0,61	5,76	0,26
303 K	2,11	0,53	18,64	0,19
323 K	0,44	0,32	0	0

Z důvodu nedostatečné strmosti izoterem (obzvlášť u propanu, který se adsorbuje téměř lineárně v závislosti na tlaku) se hodnoty kapacit získané fitováním Tóthovy izotermy nedají považovat za reálné. Nejvyšší reálně naměřené kapacity IPC-9 pro adsorpci propenu se pohybují kolem 0,6 mmol/g, pro adsorpci propanu zhruba kolem 0,25 mmol/g. Poměr reálně naměřených kapacit propenu a propanu se tak podobně jako u UTL pohybuje kolem čísla dva až dva a půl.

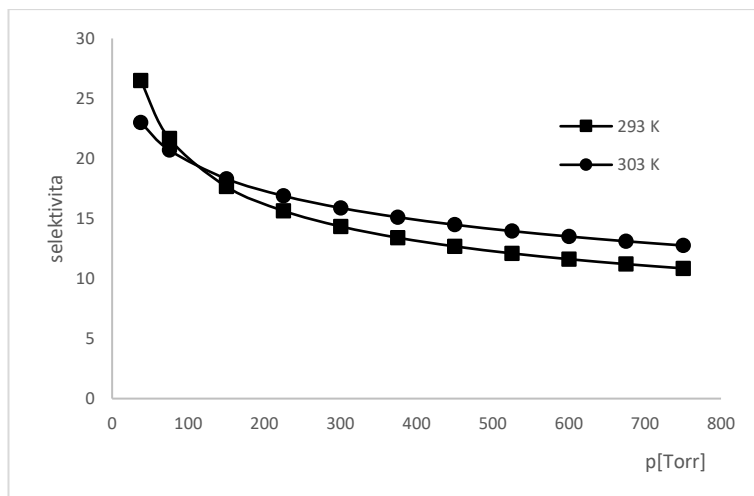
Vypočtená izosterická adsorpční tepla pro adsorpci propenu a propanu na IPC-9 jsou na obrázku 18.



Obrázek 18: Izosterická adsorpční tepla adsorpce propanu a propenu na IPC-9

V případě propenu se adsorpční tepla pohybují kolem 24 kJ/mol, zatímco v případě propanu se pohybují kolem zhruba 28 kJ/mol. Výsledné hodnoty mají relativně malý rozptyl (pokud se vezme v potaz, že byla použita metoda izosterických řezů – ta totiž často poskytuje mnohem méně přesné výsledky než jaké vychází v tomto případě)

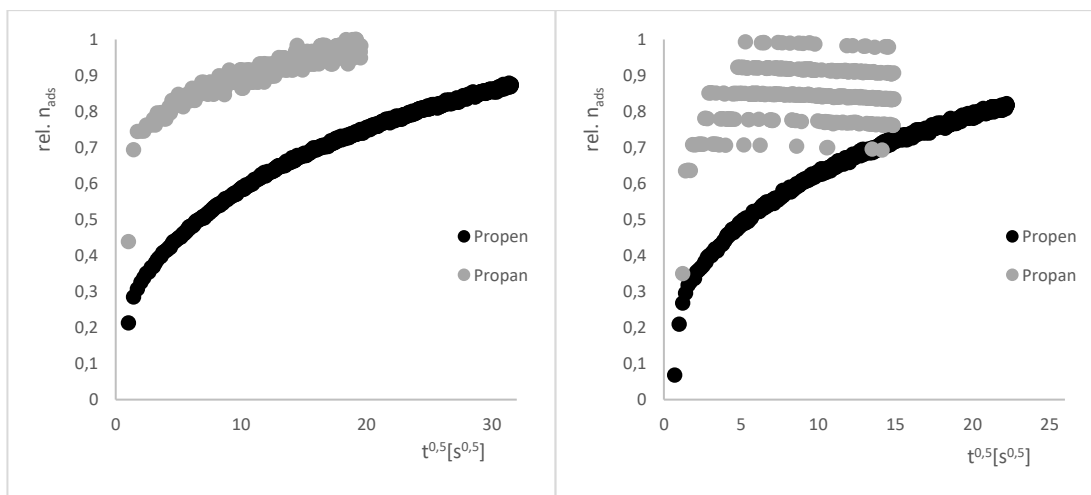
Na obrázku 19 jsou teoretické rovnovážné selektivity (rovnice 5) pro ekvimolární směs z dat získaných pomocí IAST v závislosti na celkovém tlaku plyné směsi (rovnice 7 až 10) pro teploty 293 a 303 K (selektivity jsou vztaženy na jednotku propanu).



Obrázek 19: Rovnovážné selektivity ekvimolární směsi propan-propen na zeolitu IPC-9

Pro obě teploty selektivity s celkovým tlakem separované směsi klesají. Nejvyšší hodnoty, kterých selektivity dosahují, se pro obě teploty pohybují kolem 25 (při nejnižším uvažovaném celkovém tlaku – 40 Torr). Při 323 K selektivita limituje do nekonečna, protože pozorovaná adsorpce propanu se blíží nule.

Kinetická data byla na čistě silikátovém zeolitu IPC-9 naměřena pro propen při 293, 303 a 323 K a pro propan při 303 a 323 K. Pro ilustraci uvádím na obrázku 20 časové závislosti adsorpce obou plynů při nejnižším naměřeném tlaku (30 Torr) pro teploty 303 a 323 K (při vyšších tlacích dochází k adsorpci velmi rychle a časové závislosti jsou tak v podstatě konstantní, proto nepovažuji nutné je zde jako grafy uvádět).



Obrázek 20: Závislost relativního adsorbovaného množství propanu a propenu na IPC-9 na odmocnině času, za tlaku 30 Torr, při teplotách 303 K (vlevo) a 323 K (vpravo)

Propen i propan se pro obě teploty adsorbují zhruba se stejným tvarem závislosti. Data pro teplotu 323 K pro propan jsou velmi zašuměná kvůli velmi malému adsorbovanému množství propanu při této teplotě, nicméně přesto se z nich kvalitativně dají nějaké informace získat. Do kanálů materiálu IPC-9 obecně rychleji difunduje propan – pro obě teploty to trvá zhruba pět sekund než je adsorbováno okolo 75 % veškerého adsorbovaného propanu, za stejnou dobu se stihne adsorbovat pouze okolo 30 až 40 % veškerého adsorbovaného propenu.

Tato viditelně rychlejší difuze propanu do kanálů IPC-9 přetrvává pro nízké tlaky i při delších časech, protože hodnoty difuzních koeficientů získaných z Crankova modelu (rovnice 13) extrapolací do nekonečného času jsou pro propan vyšší než pro propen (tabulka 11).

Tabulka 11: Rychlost adsorpce propenu a propanu do kanálů IPC-9 - zdánlivé difuzní koeficienty a difuzní selektivity (v poměru propen/propan)

D/r ² [s ⁻¹]	propen		propan		selektivita	
	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr
293 K	-	8,43E-04	-	-	-	-
303 K	1,15E-04	8,88E-04	5,59E-04	6,78E-04	0,21	1,31
323 K	1,73E-04	8,25E-04	3,63E-04	6,88E-04	0,48	1,20

Nepřesnost těchto hodnot se pohybuje zhruba v rozmezí $\pm 10^{-4}$ s⁻¹. Pro nižší tlaky nabírají relativně jednoznačně vyšších hodnot difuzní koeficienty propanu. Při vyšších tlacích se difuzní koeficienty ovšem svými hodnotami přiblíží a trochu vyšší hodnoty nabírají difuzní koeficienty propenu.

Pro nižší tlaky se difuzní selektivity (v poměru propen/propan) pohybují řádově v několika desetínách, pro vyšší tlaky jsou pak hodnoty selektivit blízké jedné – v obou naměřených

případech se pohybovaly zhruba kolem 1,2 až 1,3. Při tlaku 600 Torr se difuzní koeficienty zdají relativně nezávislé na teplotě. Při tlaku 30 Torr se z naměřených dat nedá nic jednoznačného o teplotní závislosti říct.

V tabulce 12 je souhrn všech získaných selektivit a výsledné celkové teoretické selektivity, vypočítané jakožto součin difuzních a rovnovážných selektivit pro ekvimolární směsi propanu a propenu pro tlaky 30 a 600 Torr a teploty 293, 303 a 323 K.

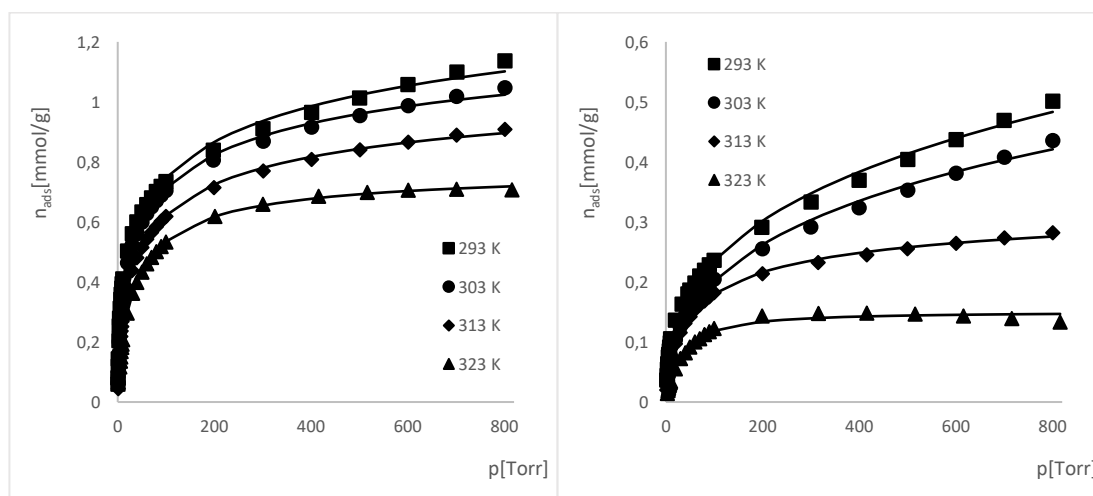
Tabulka 12: Souhrn všech získaných rovnovážných a difuzních selektivit pro ekvimolární směs propan-propen na adsorbentu IPC-9 a vypočítané celkové selektivity

	selektivita rov.		selektivita dif.		selektivita celk.	
	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr
293 K	26,5	10,8	-	-	-	-
303 K	23	12,8	0,21	1,31	4,8	16,8
323 K	$\rightarrow\infty$	$\rightarrow\infty$	0,48	1,2	$\rightarrow\infty$	$\rightarrow\infty$

Vzhledem k tomu, že rovnovážné a difuzní selektivity jdou vzájemně proti sobě, nemají celkové selektivity pro teplotu 303 K tak vysoké hodnoty. Pro teplotu 323 K jdou selektivity do nekonečna, protože k měřitelné adsorpci propanu nedochází.

5.3 IPC-10

Adsorpční izotermy propenu i propanu na čistě silikátovém zeolitu IPC-10 byly naměřeny pro 293, 303, 313 a 323 K. Získaná data byla proložena Tóthovým modelem (viz rovnice 3) (obrázek 21).



Obrázek 21: Adsorpční izotermy propenu (vlevo) a propanu (vpravo) na IPC-10 - proloženo Tóthovým modelem

Jak u adsorpce propenu, tak u adsorpce propanu, se jedná o izotermy prvního druhu (dle IUPAC). Izotermy propenu jsou strmější než izotermy propanu. Strmost izoterem pro oba plyny obecně s teplotou klesá. Adsorpční izoterma propanu při 323 K vykazuje pro tlaky vyšší než 300 Torr klesající závislost, k tomuto poklesu by teoreticky nemělo docházet. Tato nesrovnalost je s největší pravděpodobností způsobena nedokonalým popisem stavového chování propanu.

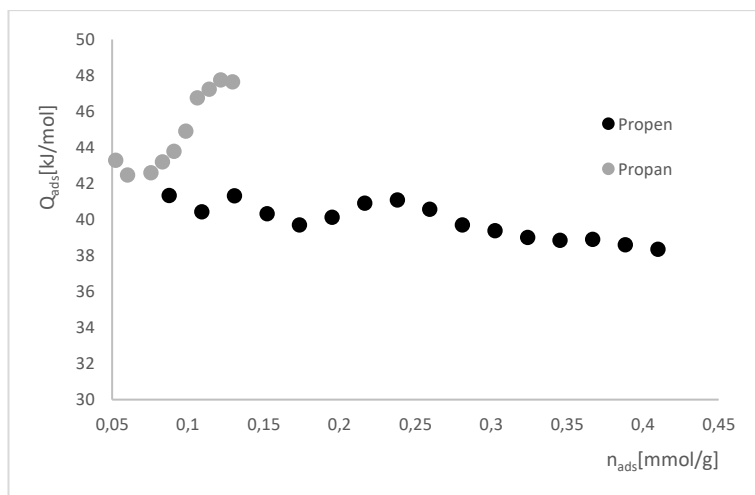
V tabulce 13 jsou vypsány adsorpční kapacity IPC-10 získané jako parametr pomocí proložení Tóthovým modelem a nejvyšší experimentálně zaznamenaná adsorbovaná látková množství (z měření při tlaku 800 Torr – pro adsorpci propanu při 323 K je uvedena hodnota pro 300 Torr*)

Tabulka 13: Adsorpční kapacity IPC-10

$n_{\max}$ [mmol/g]	propen		propan	
	Tóth	800 Torr	Tóth	800 Torr
293 K	2,13	1,14	85,96	0,50
303 K	1,53	1,05	4,88	0,44
313 K	1,20	0,91	0,36	0,28
323 K	0,81	0,71	0,15	0,15*

Adsorpční kapacity propenu získané fitováním Tóthovým modelem mají reálně vypadající hodnoty. V případě propanu jsou pro nižší teploty hodnoty kapacit získané nafitováním Tóthovým modelem nereálné. Pro adsorpci propanu při 313 a 323 K poskytuje Tóthův model realističtější hodnoty kapacit. Nejvyšší reálně naměřené kapacity IPC-10 pro adsorpci propenu se pohybují kolem 1,1 mmol/g, pro adsorpci propanu zhruba kolem 0,5 mmol/g.

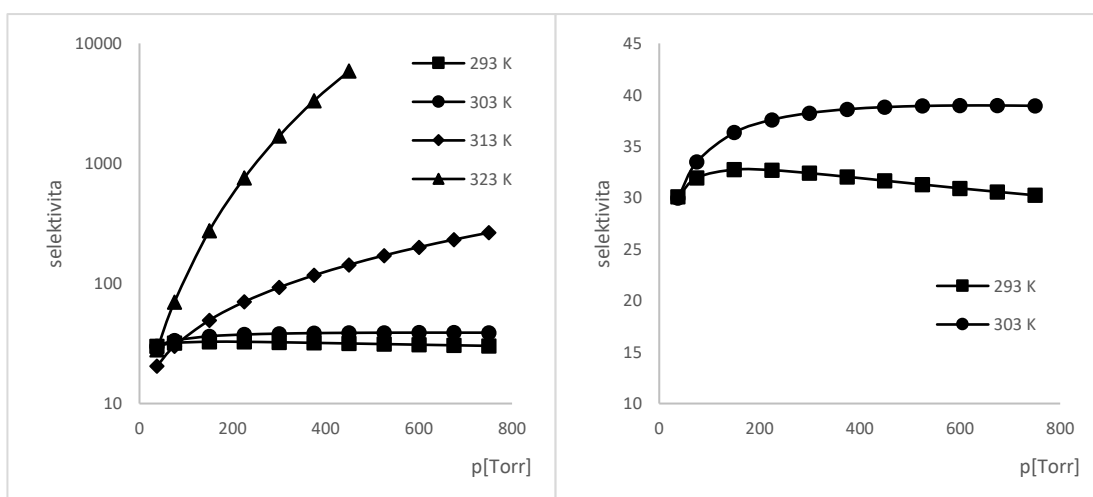
Vypočtená izosterická adsorpční tepla pro adsorpci propenu a propanu na IPC-10 jsou na obrázku 22.



Obrázek 22: Izosterická adsorpční tepla adsorpce propenu a propanu na IPC-10

V případě propenu se adsorpční tepla pohybují kolem 39–42 kJ/mol. Hodnoty adsorpčních tepel propanu mají větší rozptyl, přičemž jejich hodnoty se pohybují mezi 42 a 48 kJ/mol. Z této relativně strmé závislosti adsorpčních tepel propanu na adsorbovaném látkovém množství lze usuzovat, že měření pravděpodobně nebylo úplně přesné, přesto lze ovšem kvalitativně usuzovat, že adsorpční tepla propanu jsou vyšší než adsorpční tepla propenu.

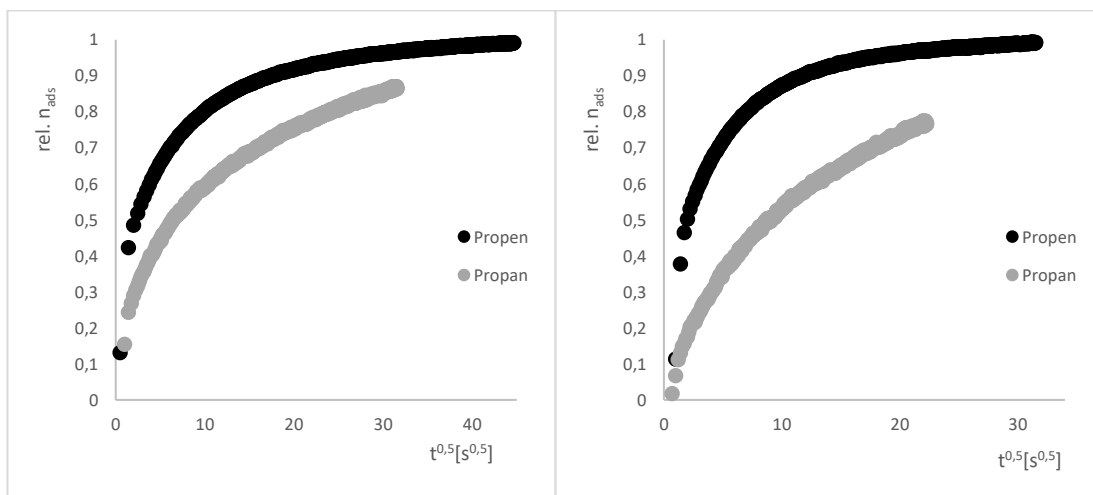
Na obrázku 23 jsou teoretické rovnovážné selektivity (rovnice 5) pro ekvimolární směs z dat získaných pomocí IAST v závislosti na celkovém tlaku plyné směsi (rovnice 7 až 10) pro všechny měřené teploty (293, 303, 313 a 323 K) (selektivity jsou vztaženy na jednotku propanu).



Obrázek 23: Rovnovážné selektivity ekvimolární směsi propan-propen na zeolitu IPC-10 (vpravo jsou detailně zobrazeny závislosti pro nižší teploty)

Pro nižší teploty (293 a 303 K) vykazuje závislost rovnovážné selektivity ekvimolární směsi na celkovém tlaku směsi konkávní charakter s maximy 33 (pro 293 K), resp. 39 (pro 303 K) při tlacích 150 Torr (pro 293 K), resp. 600 Torr (pro 303 K). Pro vyšší teploty dochází k prudkému růstu selektivit, přičemž jejich závislosti na tlaku jsou strmě rostoucí. Při teplotě 323 K lze pro tlaky blížící se atmosférickému hovořit o závislosti limitující do nekonečna, tento výsledek je ovšem veilmi zkreslený tím, že získaná izoterma propanu pro vyšší tlaky klesá, což je, jak již bylo řečeno, pravděpodobně důsledkem špatného popisu stavového chování propanu.

Kinetická data byla na čistě silikátovém zeolitu IPC-10 naměřena pro propen i propan při 303 a 323 K. Pro ilustraci uvádím na obrázku 24 časové závislosti adsorpce obou plynů při nejnižším naměřeném tlaku (20 Torr pro 303 K a 30 Torr pro 323 K) pro obě naměřené teploty (při vyšších tlacích dochází k adsorpci velmi rychle a časové závislosti jsou tak v podstatě konstantní, proto nepovažuji nutné je zde jako grafy uvádět).



Obrázek 24: Závislost relativního adsorbovaného množství propanu a propenu na IPC-10 na odmocnině času, při tlaku 20 Torr a teplotě 303 K (vlevo) a při tlaku 30 Torr a teplotě 323 K (vpravo)

Propen i propan se pro obě teploty adsorbují zhruba se stejným tvarem časových závislosti. Na počátku do kanálů materiálu IPC-10 jednoznačně rychleji difunduje propen. Tento rozdíl počátečních rychlostí difuze je o to znatelnější pro teplotu 323 K. Po určitém čase se relativní látková množství obou plynů začnou postupně vzájemně přibližovat.

S časem postupně dochází téměř k vyrovnání obou difuzivit, protože hodnoty difuzních koeficientů získaných z Crankova modelu (rovnice 13) extrapolací do nekonečného času jsou pro propan a propen relativně podobné (tabulka 14).

Tabulka 14: Rychlost adsorpce propenu a propanu do kanálů IPC-10 - zdánlivé difuzní koeficienty a difuzní selektivity (v poměru propen/propan) (pro teplotu 303 K je tlak 20 Torr, pro teplotu 323 K je tlak 30 Torr)

D/r ² [s ⁻¹]	propen		propan		selektivita	
	20/30 Torr	600 Torr	20/30 Torr	600 Torr	20/30 Torr	600 Torr
303 K	1,27E-04	9,33E-04	1,02E-04	8,56E-04	1,25	1,09
323 K	2,33E-04	9,71E-04	1,64E-04	8,36E-04	1,42	1,16

Nepřesnost těchto hodnot difuzních koeficientů se pohybuje zhruba v rozmezí $\pm 10^{-4}$ s⁻¹. Obecně jsou jak pro nízké, tak pro vysoké tlaky difuzní koeficienty propanu a propenu velmi podobné. Při nízkých tlacích nabývají difuzní selektivity hodnoty zhruba 1,2 až 1,5, při vyšších tlacích se selektivity blíží více jedné. Ve všech uvažovaných případech jsou selektivity větší než jedna, což by mohly naznačovat mírnou preferenci difuze propenu oproti difuzi propanu.

Pro nízké tlaky platí, že difuzní koeficienty stoupají s teplotou. Za vyšších tlaků stoupají s teplotou i difuzní koeficienty propenu, toto ovšem neplatí pro propan. Difuzní selektivity s teplotou mírně rostou.

V tabulce 15 je souhrn všech získaných selektivit a výsledné celkové teoretické selektivity, vypočítané jakožto součin difuzních a rovnovážných selektivit pro ekvimolární směsi propanu a propenu pro nejnižší a nejvyšší studované tlaky a všechny studované teploty.

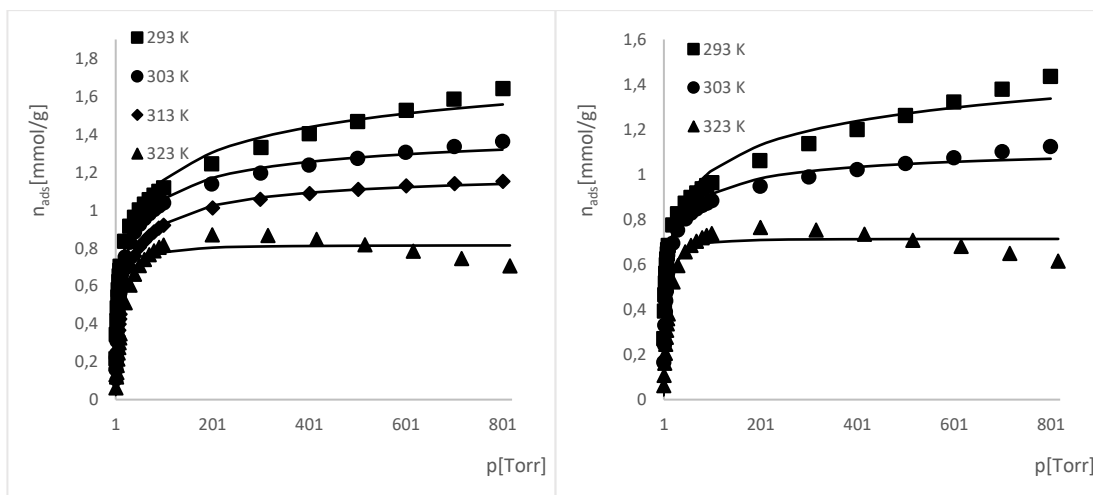
Tabulka 15: Souhrn všech získaných rovnovážných a difuzních selektivit pro ekvimolární směs propan-propen na adsorbentu IPC-10 a vypočítané celkové selektivity

	selektivita rov.		selektivita dif.		selektivita celk.	
	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr
293 K	30,1	30,9	-	-	-	-
303 K	30,0	39,0	1,25	1,09	37,5	42,5
313 K	20,5	200,6	-	-	-	-
323 K	28,1	15000	1,42	1,16	39,9	18000

Na základě těchto výpočtů lze s největší pravděpodobností říct, že celkové selektivity rostou s teplotou i s tlakem.

5.4 IPC-2

Adsorpční izotermy propenu na čistě silikátovém zeolitu IPC-2 byly naměřeny pro 293, 303, 313 a 323 K, zatímco adsorpční izotermy propanu byly naměřeny pro 293, 303 a 323 K. Získaná data byla proložena Tóthovým modelem (viz rovnice 3) (obrázek 25).



Obrázek 25: Adsorpční izotermy propenu (vlevo) a propanu (vpravo) na IPC-2 - proloženo Tóthovým modelem

Jak u adsorpce propenu, tak u adsorpce propanu, se jedná o izotermy prvního druhu (dle IUPAC). Izotermy propenu jsou mírně strmější než izotermy propanu. Strmost izoterem pro oba plyny obecně s teplotou klesá. Adsorpční izotermy obou plynů při 323 K vykazují pro tlaky vyšší než 200 Torr klesající závislost. K tomuto poklesu by teoreticky nemělo docházet. Tato nesrovnalost je s největší pravděpodobností způsobena nedokonalým popisem stavového chování obou plynů. Pro oba plyny pro všechny teploty při vyšších tlacích platí, že Tóthův model není schopen data proložit úplně přesně, pro nižší tlaky ovšem sedí dobře.

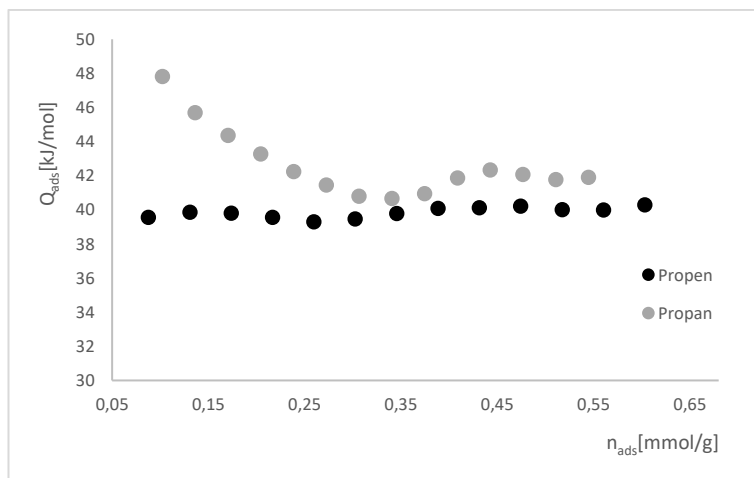
V tabulce 16 jsou vypsány adsorpční kapacity IPC-2 získané jako parametr pomocí proložení Tóthovým modelem a nejvyšší experimentálně zaznamenaná adsorbovaná látková množství (z měření při tlaku 800 Torr – pro adsorpci obou plynů při 323 K je uvedena hodnota pro 200 Torr*)

Tabulka 16: Adsorpční kapacity IPC-2

$n_{\max}$ [mmol/g]	propen		propan	
	Tóth	800 Torr	Tóth	800 Torr
293 K	2,21	1,64	2,06	1,44
303 K	1,48	1,36	1,15	1,12
313 K	1,22	1,15	-	-
323 K	0,82	0,87*	0,71	0,76*

Adsorpční kapacity obou plynů získané fitováním Tóthovým modelem mají reálně vypadající hodnoty. Nejvyšší reálně naměřené kapacity IPC-2 pro adsorpci propenu se pohybují kolem 1,6 mmol/g, pro adsorpci propanu zhruba kolem 1,4 mmol/g.

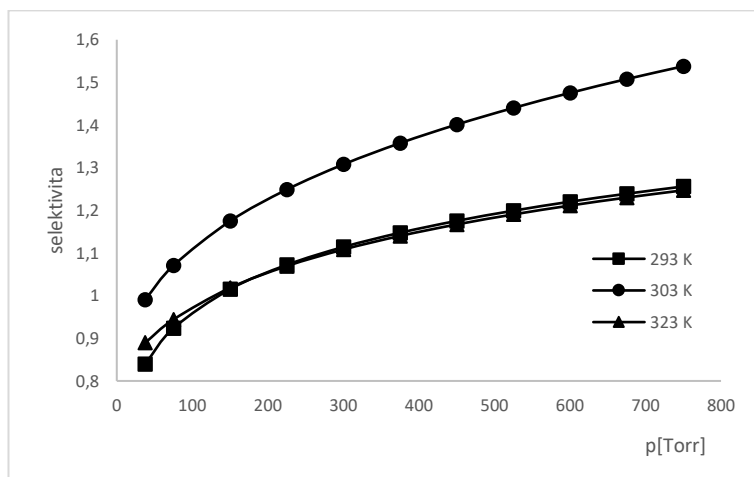
Vypočtená izosterická adsorpční tepla pro adsorpci propenu a propanu na IPC-2 jsou na obrázku 26.



Obrázek 26: Izosterická adsorpční tepla adsorpce propenu a propanu na IPC-2

V případě propenu se adsorpční tepla pohybují v úzkém intervalu 39,5–40,5 kJ/mol. Hodnoty adsorpčních tepel propanu mají trochu větší rozptyl, jejich hodnoty se pohybují mezi 41 a 48 kJ/mol, nicméně pro vyšší adsorbovaná množství (zhruba od 0,25 mmol/g) se jejich hodnota pohybuje pouze v rozsahu 40,5–42,5 kJ/mol.

Na obrázku 27 jsou teoretické rovnovážné selektivity (rovnice 5) pro ekvimolární směs z dat získaných pomocí IAST v závislosti na celkovém tlaku plyné směsi (rovnice 7 až 10) pro teploty 293, 303 a 323 K (selektivity jsou vztaženy na jednotku propanu).

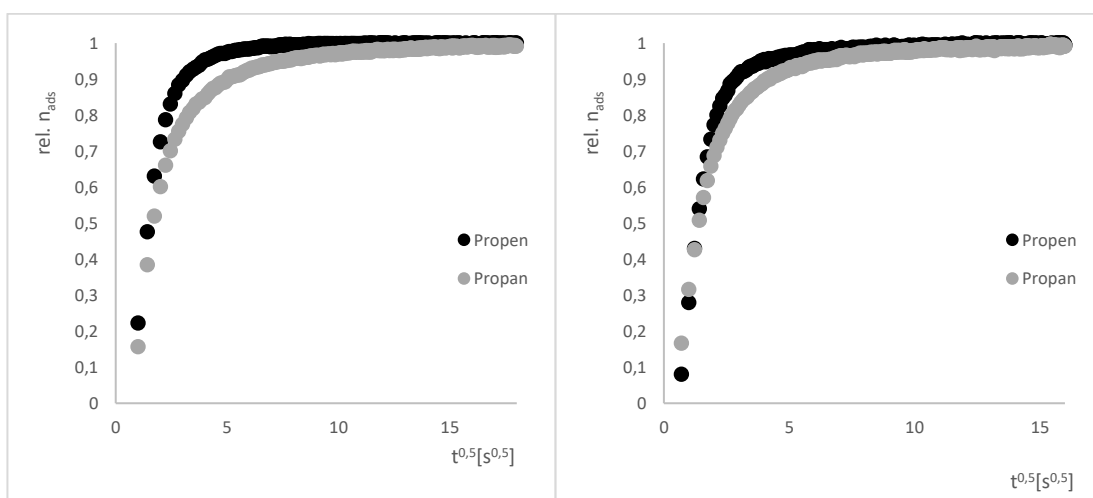


Obrázek 27: Rovnovážné selektivity ekvimolární směsi propan-propen na zeolitu IPC-2

Pro všechny měřené teploty vykazuje závislost rovnovážné selektivity ekvimolární směsi na celkovém tlaku směsi mírně rostoucí charakter, přičemž za všech podmínek jsou selektivity velmi blízké jedné. Pro velmi nízké tlaky jsou selektivity pro všechny teploty mírně menší než

jedna (kolem hodnot 0,85 až 0,98), pro vyšší tlaky se selektivity pak pro teploty 293 a 323 K blíží hodnotě 1,3 a pro teplotu 303 K hodnotě 1,6. Pravděpodobně jako důsledek chyb měření vychází závislosti rovnovážných selektivit na celkovém tlaku směsi pro teploty 293 a 323 K v podstatě stejně.

Kinetická data byla na čistě silikátovém zeolitu IPC-2 naměřena pro propen i propan při 303 a 323 K. Pro ilustraci uvádím na obrázku 28 časové závislosti adsorpce obou plynů při nejnižším naměřeném tlaku (8 Torr) pro obě naměřené teploty (při vyšších tlacích dochází k adsorpci velmi rychle a časové závislosti jsou tak v podstatě konstantní, proto nepovažuji nutné je zde jako grafy uvádět).



Obrázek 28: Závislost relativního adsorbovaného množství propanu a propenu na IPC-2 na odmocnině času, při tlaku 8 Torr a teplotách 303 K (vlevo) a 323 K (vpravo)

Časové závislosti adsorpce obou plynů při obou teplotách vykazují celkem strmý charakter (např. již při zhruba 10 sekundách je adsorbováno pro obě teploty 90 % celkového adsorbovaného propenu) Propen se pro obě teploty adsorbují trochu rychleji, rozdíl je trochu větší pro teplotu 303 K. Rozdíl v rychlostech adsorpce mezi oběma plyny je ovšem z absolutního hlediska celkem malý.

Tuto celkem malou rozdílnost rychlosti adsorpce zhruba potvrzují i hodnoty difuzních koeficientů získaných z Crankova modelu (rovnice 13) a odpovídající hodnoty selektivit (rovnice 14) (viz tabulka 17)

Tabulka 17: Rychlost adsorpce propenu a propanu do kanálů IPC-2 - zdánlivé difuzní koeficienty a difuzní selektivity (v poměru propen/propan)

D/r^2 [s ⁻¹]	propen		propan		selektivita	
	8 Torr	600 Torr	8 Torr	600 Torr	8 Torr	600 Torr
303 K	5,36E-04	9,78E-04	3,06E-04	1,11E-03	1,75	0,88
323 K	4,87E-04	7,92E-04	5,41E-04	8,27E-04	0,90	0,96

Tyto hodnoty nejsou tak přesné, protože se rovnováha ustaluje velmi rychle (tudíž mají data v rovnici 13 velký rozptyl). Kvalitativně tyto výsledky poukazují na to, že jsou pro oba plyny difuzní koeficienty zhruba stejné (tj. selektivity jsou zhruba jedna). Z důvodu velkého rozptylu dat se o závislostech difuzních koeficientů na teplotě nic spolehlivého říct nedá.

V tabulce 18 je souhrn všech získaných selektivit a výsledné celkové teoretické selektivity, vypočítané jakožto součin difuzních a rovnovážných selektivit pro ekvimolární směsi propanu a propenu pro nejnižší a nejvyšší studované tlaky a všechny studované teploty.

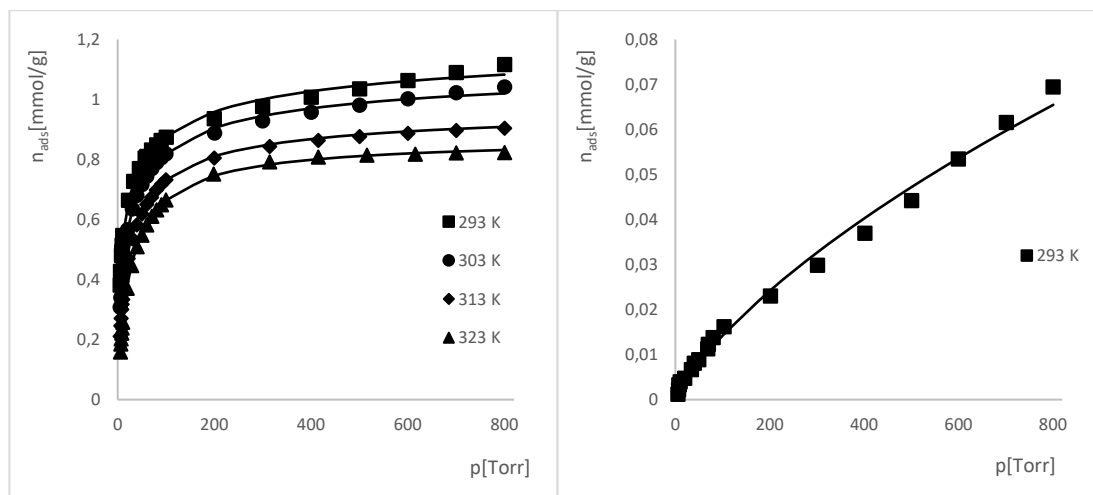
Tabulka 18: Souhrn všech získaných rovnovážných a difuzních selektivit pro ekvimolární směs propan-propen na adsorbentu IPC-2 a vypočítané celkové selektivity

	selektivita rov.		selektivita dif.		selektivita celk.	
	8 Torr	600 Torr	8 Torr	600 Torr	8 Torr	600 Torr
293 K	0,67	1,22	-	-	-	-
303 K	0,87	1,48	1,75	0,88	1,52	1,30
323 K	0,84	1,21	0,90	0,96	0,76	1,16

Celkové selektivity jsou za všech podmínek blízké jedné. Z důvodu, že difuzní selektivity nejsou stanoveny příliš přesně kvůli rozptylu dat, se dále z této tabulky nic spolehlivého pravděpodobně vyvodit nedá.

5.5 IPC-4

Rovnovážná adsorpce propenu a propanu na čistě silikátovém zeolitu IPC-4 byla studována pro 293, 303, 313 a 323 K. Získaná data byla proložena Tóthovým modelem (viz rovnice 3) (obrázek 29).



Obrázek 29: Adsorpční izotermy propenu (vlevo) a propanu (vpravo) na IPC-4 - proloženo Tóthovým modelem

U adsorpce propenu se jedná o strmé izotermy prvního druhu (dle nomenklatury IUPAC). Zaznamenaná adsorpce propanu nebyla pro teploty 303, 313 a 323 K pozorována. Pro 293 K se přibližně lineárně ($n_{\text{ads}} = kp$ – tj. Henryho zákon) adsorbuje velmi malé množství propanu (pouze řádově jednotky setin mmol/g). U propenu strmost izoterem s teplotou klesá.

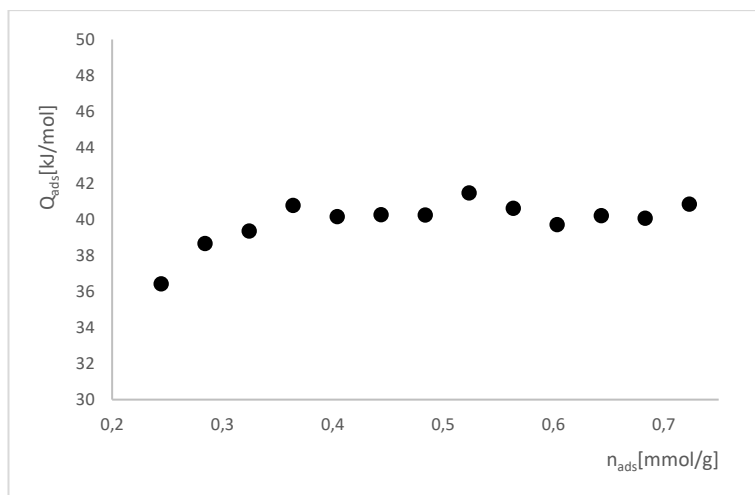
V tabulce 19 jsou vypsány adsorpční kapacity IPC-4 vůči propenu získané jako parametr pomocí proložení Tóthovým modelem a nejvyšší experimentálně zaznamenaná adsorbovaná látková množství (z měření při tlaku 800 Torr)

Tabulka 19: Adsorpční kapacity IPC-4 vůči propenu

$n_{\text{max}}[\text{mmol/g}]$	Tóth	800 Torr
293 K	1,27	1,12
303 K	1,14	1,04
313 K	0,99	0,90
323 K	0,88	0,82

Hodnoty adsorpčních kapacit získané fitováním Tóthovým modelem mají pro všechny měřené teploty reálné hodnoty, např. pro nejnižší teplotu (293 K) poskytuje Tóthův model hodnotu zhruba 1,3 mmol/g, zatímco nejvyšší reálně naměřené hodnota pro tutéž teplotu je 1,1 mmol/g.

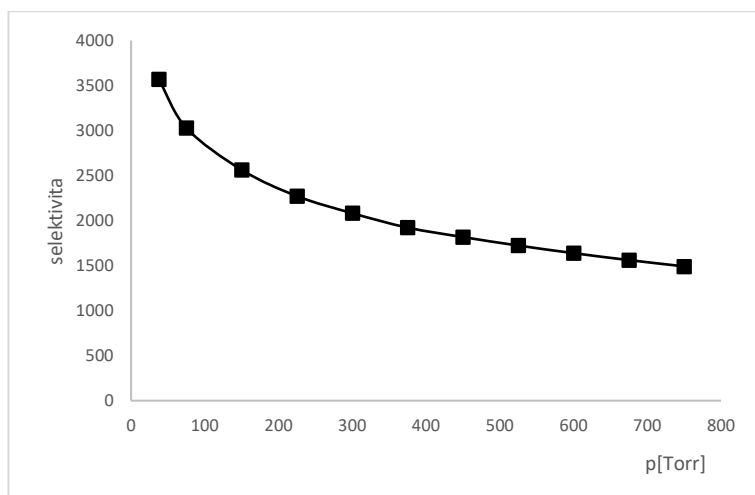
Vypočtená izosterická adsorpční tepla pro adsorpci propenu na IPC-4 jsou na obrázku 30.



Obrázek 30: Izosterická adsorpční tepla adsorpce propenu na IPC-4

Naměřené hodnoty adsorpčních tepel se pohybují většinou v rozsahu zhruba 39–41,5 kJ/mol. Hodnoty jsou naměřené s přijatelným rozptylem.

Na obrázku 31 jsou teoretické rovnovážné selektivity (rovnice 5) pro ekvimolární směs z dat získaných pomocí IAST v závislosti na celkovém tlaku plyné směsi (rovnice 7 až 10) pro teplotu 293 K (selektivity jsou vztažené na jednotku propanu).

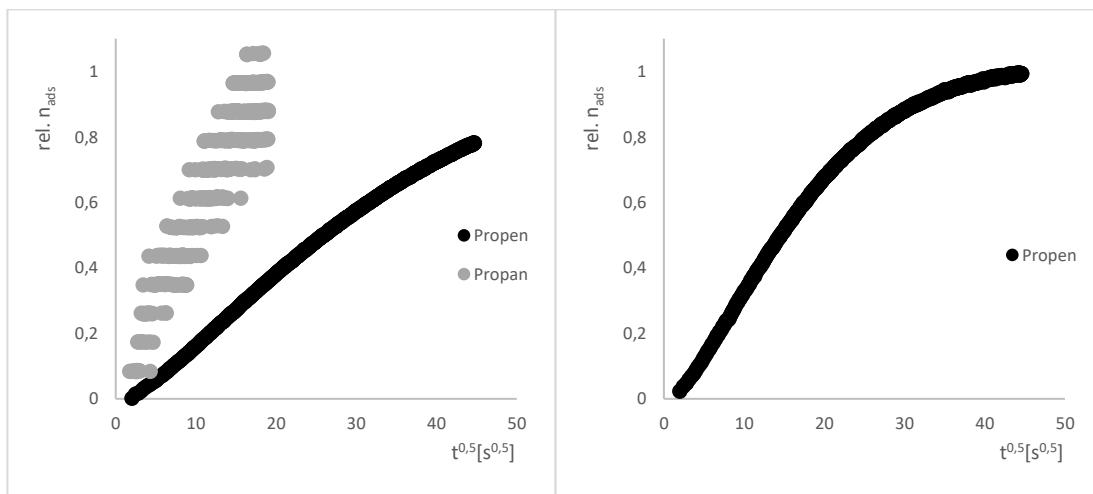


Obrázek 31: Rovnovážné selektivity ekvimolární směsi propan-propen při teplotě 293 K na zeolitu IPC-4

Pro teplotu 293 K vykazuje závislost rovnovážné selektivity na celkovém tlaku plyné směsi klesající konvexní charakter. Pro nejnižší tlaky se rovnovážná selektivita blíží zhruba ke čtyřem tisícům. Pro teploty 303, 313 a 323 K limituje rovnovážná selektivita pro všechny tlaky do nekonečna, protože k pozorovatelné adsorpci propanu nedochází.

Kinetická data byla na čistě silikátovém zeolitu IPC-4 naměřena pro propen při teplotách 293, 303, 313 a 323 K, zatímco pro propan pouze při 293 K. Pro ilustraci uvádím na obrázku 32

časové závislosti adsorpce obou plynů při nejnižším naměřeném tlaku (30 Torr) pro teplotu 293 K a časovou závislost adsorpce propenu při tlaku 30 Torr pro teplotu 323 K (při vyšších tlacích dochází k adsorpci velmi rychle a časové závislosti jsou tak v podstatě konstantní, proto nepovažují nutné je zde jako grafy uvádět).



Obrázek 32: Závislost relativního adsorbovaného množství propanu a propenu na IPC-4 na odmocnině času, při tlaku 30 Torr a teplotách 293 K (vlevo) a 323 K (vpravo)

Naměřené časové závislosti adsorpce obou plynů při teplotě 293 K vykazují téměř lineární charakter. Data pro 293 K pro propan jsou velmi zašuměná kvůli velmi malému adsorbovanému množství propanu při této teplotě. Podle těchto dat je propen pro teplotu 293 K adsorbován znatelně pomaleji než propan. Uvažuje-li se lineární charakter, lze tvrdit, že poměr směrnic těchto závislostí je asi 2,5 ve prospěch propanu.

Při teplotě 323 K se propen adsorbuje výrazně rychleji než při teplotě 293 K, přičemž pro vyšší časy už se nejedná o lineární závislost. Propan se při 323 K v pozorovatelném množství neadsorbuje.

Z těchto naměřených časových závislostí byly pomocí přímkové extrapolace Crankovy závislosti (rovnice 13) do nekonečna získány pro nejnižší a nejvyšší naměřené tlaky následující hodnoty zdánlivých difuzních koeficientů a difuzních selektivit (tabulka 20).

Tabulka 20: Rychlost adsorpce propenu a propanu do kanálů IPC-4 - zdánlivé difuzní koeficienty a difuzní selektivity (v poměru propen/propan)

D/r ² [s ⁻¹]	propen		propan		selektivita	
	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr
293 K	6,10E-05	7,75E-04	3,16E-04	8,71E-04	0,19	0,89
303 K	9,69E-05	7,72E-04	-	-	-	-
323 K	2,01E-04	8,06E-04	-	-	-	-

Nepřesnost hodnot difuzních koeficientů se pohybuje zhruba v rozsahu $\pm 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Pro nízký tlak je difuzní koeficient propenu výrazně nižší než získaný difuzní koeficient propanu (asi pětkrát), pro vyšší tlaky dochází k vyrovnání difuzních koeficientů (tj. difuzní selektivity se blíží k jedné), nicméně pořád je rychlejší difuze propanu. Pro propen lze tvrdit, že pro nižší tlaky difuzní koeficienty rostou s teplotou a že pro vyšší tlaky zůstávají relativně konstantní.

V tabulce 21 je souhrn všech získaných selektivit a výsledné celkové teoretické selektivity, vypočítané jakožto součin difuzních a rovnovážných selektivit pro ekvimolární směsi propanu a propenu pro nejnižší a nejvyšší studované tlaky a všechny studované teploty.

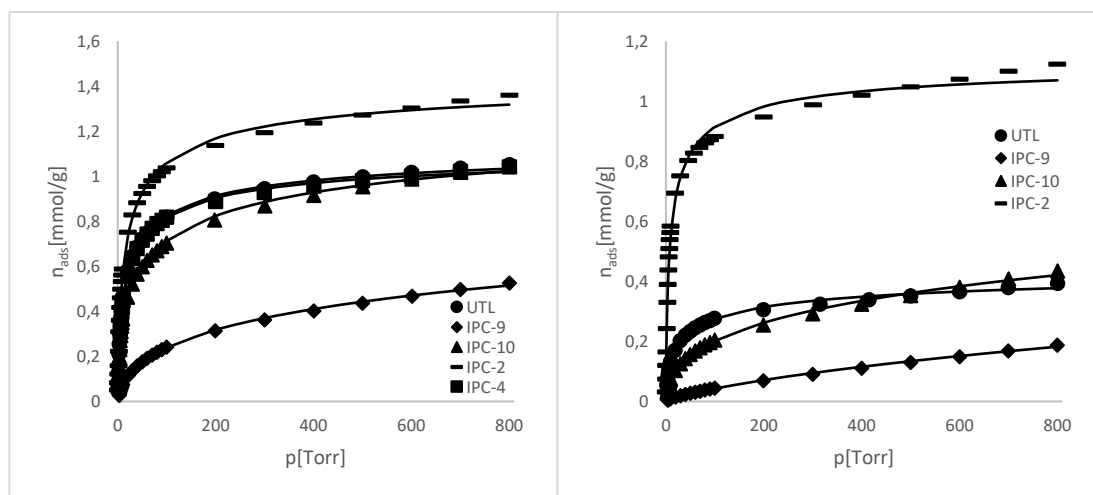
Tabulka 21: Souhrn všech získaných rovnovážných a difuzních selektivit pro ekvimolární směs propan-propen na adsorbentu IPC-4 a vypočítané celkové selektivity

	selektivita rov.		selektivita dif.		selektivita celk.	
	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr	30 Torr	600 Torr
293 K	3500	1500	0,19	0,89	700	1300
303 K	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	-	-	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
313 K	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	-	-	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
323 K	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	-	-	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$

Pro teplotu 293 K celková selektivita roste s tlakem. Pro teploty 303, 313 a 323 K celková selektivita limituje pro nízké i vysoké tlaky do nekonečna, protože k pozorovatelné adsorpci propanu nedochází.

6 DISKUZE NAMĚŘENÝCH A VYPOČÍTANÝCH DAT

Na obrázku 33 jsou adsorpční izotermy propenu a propanu na všech studovaných vzorcích při teplotě 303 K a v tabulce 22 jsou pro teplotu 303 K shrnuty adsorpční kapacity všech naměřených vzorků získané jako parametr pomocí proložení Tóthovým modelem a nejvyšší experimentálně zaznamenaná adsorbovaná látková množství (z měření při tlaku 800 Torr).



Obrázek 33: Adsorpční izotermy propenu (vlevo) a propanu (vpravo) při teplotě 303 K na všech studovaných materiálech

Tabulka 22: Adsorpční kapacity proměřovaných materiálů vůči propenu a propanu pro teplotu 303 K

$n_{\max}$ [mmol/g]	propen		propan	
materiál	Tóth	800 Torr	Tóth	800 Torr
UTL	1,18	1,05	0,48	0,39
IPC-9	2,11	0,53	18,64	0,19
IPC-10	1,53	1,05	4,88	0,44
IPC-2	1,48	1,36	1,15	1,12
IPC-4	1,14	1,04	-	0

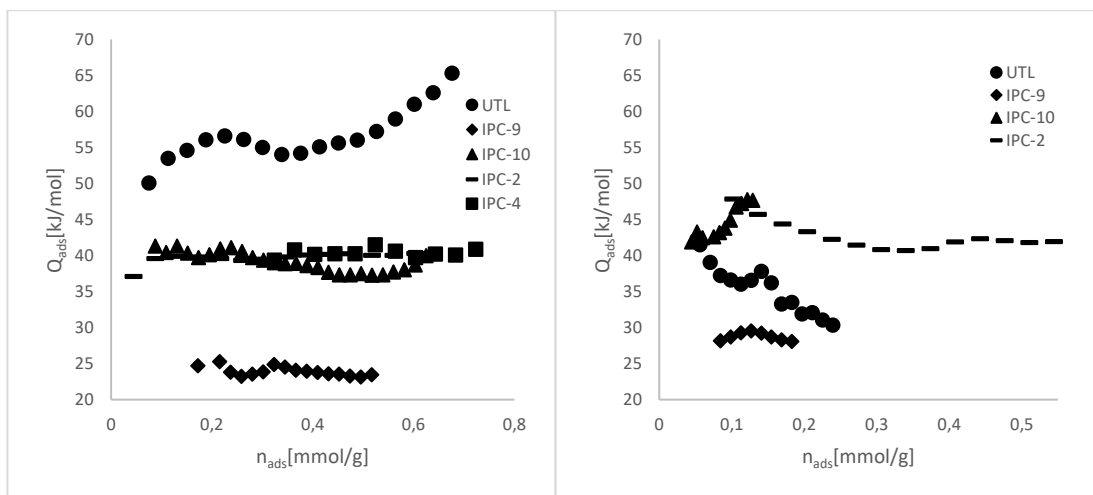
Pro čistě silikátové zeolity (materiály IPC-9, IPC-10, IPC-2 a IPC-4), u kterých jsou předpokládány pouze disperzní interakce, tyto kvantitativní výsledky většinou dobře korelují s naměřenými objemy mikropórů těchto materiálů (viz tabulka 4). Tato skutečnost je jedním z důkazů, že se v případě adsorpce obou plynů na tyto materiály opravdu jedná pouze o disperzní interakce.

Materiál IPC-2, jakožto čistě silikátový zeolit s největším objemem mikropórů ($0,133 \text{ cm}^3/\text{g}$), je schopen adsorbovat největší množství propanu i propenu (až $1,36 \text{ mmol/g}$ propenu a

1,12 mmol/g propanu), přičemž v případě propanu má mnohem větší adsorpční schopnosti než jakýkoliv jiný materiál (druhý nejvíce adsorbující materiál je IPC-10, a ten má vůči propanu kapacitu pouze 0,44 mmol/g). Materiál IPC-9 oba plyny adsorbuje nejméně (kolem 0,5 mmol/g propenu a 0,2 mmol/g propanu), což je opět v souladu, protože IPC-9 má zdaleka nejmenší objem pórů ze všech studovaných materiálů (0,018 cm³/g). Materiály IPC-10 a IPC-4, které mají velmi podobné objemy mikropórů, adsorbují zhruba stejně velké množství propenu (kolem 1 mmol/g).

Propan ovšem materiálem IPC-4 při teplotě 303 K adsorbován není. Toto by mohlo být způsobeno tím, že molekula propanu se svým větším kinetickým průměrem, než má propen, není schopna do mikropórů IPC-4 difundovat. Kanály materiálu IPC-4 jsou tvořeny osmičlennými a desetičlennými kruhy, přičemž již dříve bylo pozorováno, že u některých jiných zeolitů (např. Si-CHA (22), DD3R, ITQ-3 (19)) se propan dostává do kanálů tvořených osmičlennými kruhy na rozdíl od propenu velmi špatně. V případě IPC-4 materiálu je překvapivé, že není adsorpce propanu ovlivněna a usnadněna přítomností pórů tvořených desetičlennými kruhy, jejichž velikost by měla být pro propan dostatečná. Příčina tohoto chování není zatím pochopena a bude předmětem dalšího zkoumání.

Materiál UTL se z tohoto hlediska chová úplně jinak, což ovšem není překvapující, protože se nejedná o čistě silikátový zeolit. Propenu i propanu je adsorbováno výrazně menší množství, než by se na základě objemu mikropórů dalo v porovnání s ostatními studovanými materiály odhadnout. Tato odchylka od očekávaných výsledků je s největší pravděpodobností způsobena přítomností defektů v mřížce UTL. Za účelem vysvětlení této odchylky od výsledků studia ostatních materiálů je účelné se podívat na závislosti izosterických adsorpčních tepel (obrázek 34).



Obrázek 34: Izosterická adsorpční tepla adsorpce propenu (vlevo) a propanu (vpravo) na všech studovaných materiálech

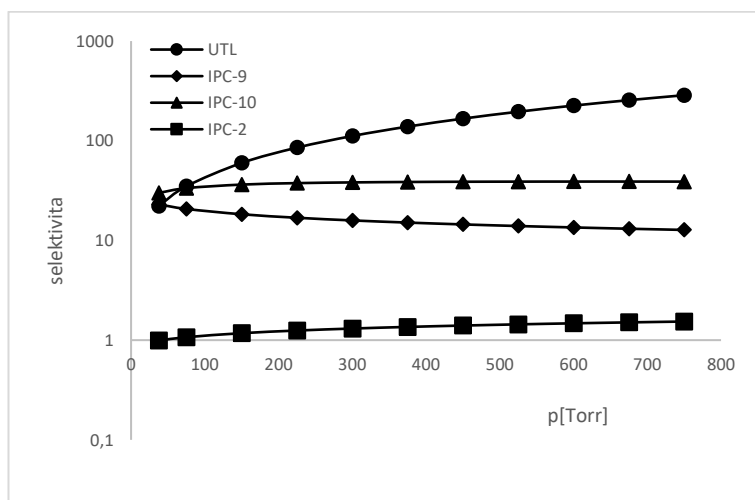
Kromě UTL platí pro všechny materiály, kde byla získána izosterická adsorpční tepla pro oba plyny, že adsorpční tepla propanu jsou průměrně o několik kJ/mol vyšší než adsorpční tepla propenu (viz obrázky 18, 22, 26). Tato skutečnost je druhým důkazem pro předpoklad, že u čistě silikátových zeolitů dochází pouze k disperzním interakcím s adsorptivem. Propan, jakožto molekula s větším množstvím atomů, které mohou s mřížkou adsorbentu interagovat, je totiž za předpokladu existence pouze disperzních interakcí vázán na adsorbent silněji než propen, a proto by jeho adsorpční teplo mělo být mírně vyšší.

Konkrétně se adsorpční tepla propenu pro materiály IPC-10, IPC-2 a IPC-4 pohybují zhruba v rozsahu 35–42 kJ/mol. V případě propanu mají hodnoty trochu větší rozptyl, nicméně mají zřetelně větší hodnoty – pro IPC-10 a IPC-2 se pohybují zhruba mezi 42 až 48 kJ/mol. Materiál IPC-9 vykazuje zdaleka nejnižší adsorpční tepla pro oba uhlovodíky, zhruba 23 až 25 kJ/mol pro propen a 28 až 30 kJ/mol pro propan. Tyto hodnoty jsou až příliš nízké, a tudíž velmi nepravděpodobné. Pokud bychom uvažovali jen disperzní interakce, pak by adsorpční teplo propanu i propenu mělo být vyšší než u ostatních materiálů (IPC-2, IPC-4 a IPC-10), jelikož je pro daný uhlovodík závislé na velikosti pórů (čím menší pór, tím silnější interakce) a IPC-9 má ze všech materiálů nejmenší póry. Nepřesnost určení adsorpčních tepel pro tento materiál je zřejmě způsobena chybou měření velmi malých adsorbovaných množství.

Adsorpční tepla propenu na germanosilikátu UTL jsou jednoznačně vyšší než adsorpční tepla propanu, což s největší pravděpodobností poukazuje na přítomnost dalších složek interakce než pouze disperzních. Konkrétně se adsorpční tepla propenu na UTL pohybují zhruba od 50 až do 65 kJ/mol, zatímco adsorpční tepla propanu pouze mezi zhruba 30 a 40 kJ/mol. Dále je nutné dodat, že konkrétně adsorpční tepla propenu na UTL jsou vyšší než adsorpční tepla na všech

ostatních materiálech studovaných v této práci. Jak již bylo řečeno, je tato odchylka s největší pravděpodobností způsobena přítomností defektů v mřížce UTL. Zvýšení hodnot adsorpčního tepla oproti teoreticky předpovězeným hodnotám bylo již pozorováno při adsorpci methanu na UTL (konkrétně byly naměřené hodnoty asi o 2 kJ/mol vyšší než teoreticky předpovězené hodnoty) (53) Podle autorů této publikace k tomuto zvýšení adsorpčního tepla docházelo v důsledku přítomnosti strukturních defektů v D4R strukturních jednotkách UTL. Tyto defekty pak měly poskytovat materiálu množství hydroxylových skupin (Si-OH) a mimomřížkových germaniových kationtů, na které se molekuly methanu mohly vázat (a to silněji než pouze disperzně). Je velmi pravděpodobné, že právě v důsledku těchto interakcí se silanolovými skupinami a mimomřížkovými germaniovými kationty jsou hodnoty adsorbovaných množství i adsorpčních tepel propenu o tolik vyšší než u propanu, protože přestože k těmto interakcím s aktivními centry v defektech dochází u obou plynů, lze předpokládat, že interakce propenu s těmito aktivními centry bude díky existenci dvojné vazby v molekule výrazně specifitější, a tudíž i intenzivnější. Skutečnost, že propen většinou interaguje s iontovými/hydroxylovými aktivními centry adsorbentů výrazně silněji než propan, byla demonstrována v mnoha publikacích. (54)

Závislosti rovnovážných selektivit pro ekvimolární směsi propan–propen na celkovém tlaku plynné směsi pro všechny studované vzorky pro teplotu 303 K jsou na obrázku 35.

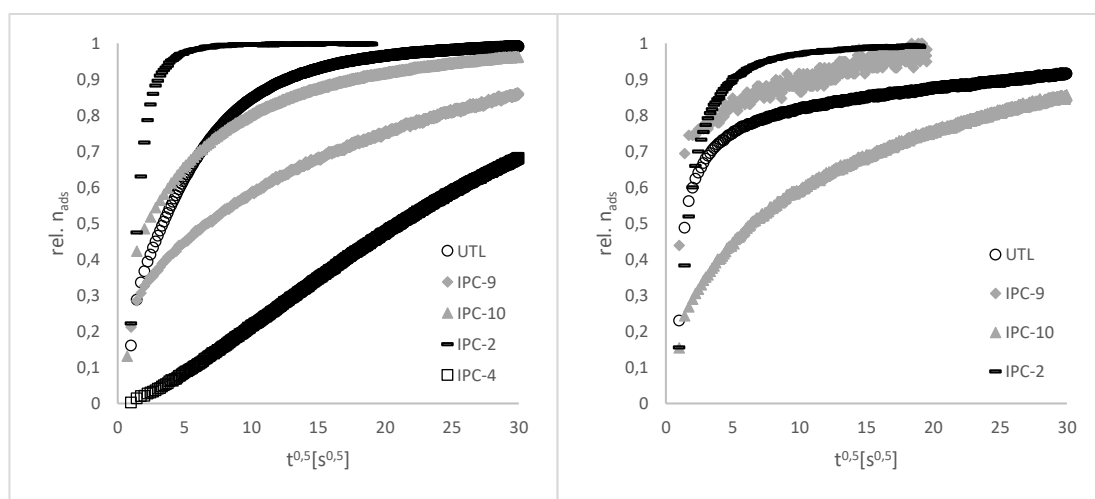


Obrázek 35: Rovnovážné selektivity ekvimolární směsi propan–propen na všech studovaných materiálech pro teplotu 303 K, v poměru propen/propan

Nejvyšší rovnovážnou selektivitu pro ekvimolární směs propan–propen při teplotě 303 K vykazuje, jak již bylo výše naznačeno, čistě silikátový zeolit IPC-4, u něhož pro všechny tlaky selektivita limituje do nekonečna, protože k viditelné adsorpci propanu nedochází. Materiál, kterým má druhou největší selektivitu je UTL (selektivita jde pro vyšší tlaky zhruba k hodnotě

300), což je způsobeno pravděpodobně již zmíněnou preferovanou silnou interakcí mimomřížkových germaniových kationtů a hydroxylů s propenem. Materiály obsahující kanály tvořené kruhy s lichým počtem tetraedrů (IPC-9 a IPC-10) mají relativně podobné rovnovážné selektivity pohybující se řádově v několika desítkách. IPC-2, jakožto čistě silikátový zeolit s největším objemem mikropórů, je pro účel této separace nejméně specifický materiál a jeho rovnovážná selektivita je blízká jedné pro všechny tlaky, jelikož propan i propen difundují do strukturních pórů bez větších zábran a síla interakce (určená především disperzní složkou) je také srovnatelná.

Na obrázku 36 jsou závislosti adsorbovaného množství propanu a propenu na odmocnině času pro 303 K a nejnižší naměřené tlaky (8 až 30 Torr).



Obrázek 36: Závislost relativního adsorbovaného množství propenu (vlevo) a propanu (vpravo) na všech studovaných materiálech na odmocnině času, při nejnižším naměřeném tlaku (8-30 Torr) a teplotě 303 K

Jak pro propen, tak pro propan probíhá nejrychleji adsorpce na IPC-2, což není překvapující, vzhledem k tomu, že ze všech čistě silikátových zeolitů má IPC-2 největší kanály (germanosilikát UTL má ještě větší kanály, tam je ovšem rychlost ustalování rovnováhy ovlivněna další výrazně silnější interakcí). Je celkem překvapivé, že do materiálu IPC-9 difunduje propan rychleji než do všech ostatních materiálů kromě IPC-2. Je však možné, že tento výsledek není úplně správný, vzhledem k relativně malému látkovému množství, které se za daných podmínek adsorbovalo a k velkému zašumění výsledných dat. Materiál, do něhož měřené plyny difundují jednoznačně nejpomaleji je IPC-4. Pro propan při teplotě 303 K k měřitelné adsorpci nedochází, což již bylo výše objasněno.

Kinetická data pro adsorpci propanu se na IPC-4 podařilo naměřit pouze pro teplotu 293 K (viz obrázek 32), nicméně jak již bylo zmíněno výše v této kapitole, tyto naměřené hodnoty

pravděpodobně neodpovídají difuzi molekul propanu do mikropórů, nýbrž je pravděpodobné, že popisují difuzi mezi jednotlivé makro vrstvy materiálu.

V tabulce 23 jsou zdánlivé difuzní koeficienty vypočtené pomocí přímkové extrapolace Crankovy závislosti (rovnice 13) do nekonečna pro nejnižší a nejvyšší naměřené tlaky a teplotu 303 K.

Tabulka 23: Rychlost adsorpce propenu a propanu pro všechny studované materiály - zdánlivé difuzní koeficienty a difuzní selektivity (v poměru propen/propan)

D/r ² [s ⁻¹]	propen		propan		selektivita	
	20/30 Torr	600 Torr	20/30 Torr	600 Torr	20/30 Torr	600 Torr
UTL	2,90E-04	8,45E-04	8,23E-05	7,03E-04	3,52	1,20
IPC-9	1,15E-04	8,88E-04	5,59E-04	6,78E-04	0,21	1,31
IPC-10	1,27E-04	9,33E-04	1,02E-04	8,56E-04	1,25	1,09
IPC-2	5,36E-04	9,78E-04	3,06E-04	1,11E-03	1,75	0,88
IPC-4	9,69E-05	7,72E-04	-	-	-	-

Pro všechny vzorky za obou měřených tlaků mají při teplotě 303 K zdánlivé difuzní koeficienty hodnoty zhruba od $8 \cdot 10^5$ do 10^3 s⁻¹, tyto hodnoty jsou vypočítány s chybou zhruba $\pm 10^{-4}$ s⁻¹. Difuzní koeficienty obecně rostou s tlakem. Nejvyšší difuzní koeficienty má materiál IPC-2, nejnižší difuzní koeficienty má materiál IPC-4. Difuzní selektivity se pohybují pro všechny vzorky, pro které byly difuzní koeficienty naměřeny pro oba plyny, za obou uvažovaných tlaků relativně blízko jedné, řádově od desetin do jednotek. Největší difuzní selektivity je dosaženo při adsorpci na UTL pro nižší tlaky. Nejnižší difuzní selektivity (tj. nejvyšší selektivity vůči propanu) bylo dosaženo adsorpcí na IPC-9 taktéž za nižšího tlaku.

V tabulce 24 je souhrn výsledných celkových teoretických selektivit, vypočítaných jako součin difuzních a rovnovážných selektivit pro ekvimolární směsi propanu a propenu pro nejnižší a nejvyšší studované tlaky při teplotě 303 K a pro dané podmínky experimentálně naměřené kapacity materiálů vzhledem k propenu.

Tabulka 24: Celkové selektivity pro ekvimolární směs propan-propen pro všechny studované materiály při teplotě 303 K a adsorpční kapacity materiálů vzhledem k propenu při daných podmínkách

	selektivita celk.		n _{ads} [mmol/g]	
	20 Torr	600 Torr	20 Torr	600 Torr
UTL	80	270	0,58	1,02
IPC-9	4,8	16,8	0,12	0,47
IPC-10	37,5	42,5	0,46	0,99
IPC-2	1,52	1,3	0,75	1,30
IPC-4	→∞	→∞	0,57	1

Z této tabulky je zřejmé, že jednoznačně nejlepším materiálem na separaci propan-propen je IPC-4, selektivita tohoto materiálu se z důvodu úplné absence adsorpce propanu blíží do nekonečna pro všechny teploty, přičemž zároveň jsou jeho adsorpční kapacity velmi podobné jako u IPC-10 a UTL. IPC-2 má celkově kapacity vyšší, ovšem jeho selektivita je velmi malá, tudíž by pro separaci tento materiál nebyl příliš vhodný.

Co se týče těchto základních parametrů, tak druhý nejlépe vyhlížející materiál je IPC-10, jehož selektivita je pro vyšší teploty řádově vyšší než sto, přičemž jeho kapacity jsou podobné jako u IPC-4. Materiál IPC-9 má při vyšších teplotách (323 K) selektivitu jdoucí do nekonečna, ale jeho kapacita vůči propenu je velmi malá (při teplotě 323 K jen zhruba 0,25 mmol/g). Materiál UTL má celkově velmi podobné parametry jako IPC-10, ovšem jeho problémem oproti IPC-10 je nižší stabilita v důsledku obsahu germania ve svých dvojitých čtyřčetných kruzích (D4R).

Čistě silikátový zeolit IPC-4 vypadá celkem slibně i v porovnání s informacemi z literatury. Co se týká kapacit, je na tom zhruba stejně jako většina dalších měřených čistě silikátových zeolitů (např. DDR, ITQ-32, ITQ-3) (viz tabulky 1 a 2). Nicméně se nemůže rovnat se zeolitem Si-CHA (viz tabulka 2). Selektivita IPC-4 je ovšem pravděpodobně ještě větší než u všech těchto materiálů, u kterých se většinou pohybuje řádově ve stovkách až tisících. Porovnáním IPC-4 s ostatními typy materiálů je zřejmé, že co se kapacit týká, nemůže tento materiál jiným materiálům příliš konkurovat. Obzvláště MOFy mívají kapacity až osmkrát vyšší (viz tabulka 1), nutno ovšem dodat, že jejich selektivity tak vysoké jako bylo zde naměřeno u IPC-4 nikdy nebývají. Kromě toho je cena MOFů většinou, jak již bylo řečeno v úvodu, velmi vysoká. I kationtové zeolity mají většinou vyšší adsorpční kapacity, ovšem podobně jako u MOFů, jejich selektivity nejsou tak vysoké. Kromě toho je jak u MOFů, tak u zeolitů, potřeba vynaložit mnohem větší energii na desorpci adsorbovaného plynu, což u čistě silikátových zeolitů obecně není nutné.

Na závěr je třeba podotknout, že všechny diskutované hodnoty selektivit adsorptivní separace směsi propan-propen vycházejí z predikce založené na teoretickém modelu IAST. Tato predikce může být realistická, ale také se může od reálného chování adsorpce ve směsi těchto plynů výrazně odlišovat. Reálné selektivity je třeba experimentálně ověřit např. měřením průřezových křivek nebo měřením izoterem v reálné směsi plynů. K tomu je užíváno jiných experimentálních přístupů. Na základě dat předložených v této bakalářské práci je možné vyselektovat pro následující experimentální práce především materiál IPC-4, jehož adsorpční vlastnosti se jeví jako velmi slibné.

7 ZÁVĚR

V rámci této práce byly nejprve v teoretické části shrnuty dosavadní poznatky týkající se separací lehkých uhlovodíků pomocí adsorptivních metod, základní informace o zeolitových adsorbentech a byl popsán princip a význam ADOR procesu pro syntézu nových zeolitických struktur. Experimentální část se zabývala studiem adsorpce propanu a propenu na čistě silikátových ADOR zeolitech vytvořených z germanosilikátového prekursoru UTL, který byl studován také. K tomuto účelu bylo využito volumetrické adsorpční aparatury, na které byly experimentálně stanoveny adsorpční izotermy pro oba plyny (propan, propen) v tlacích od vakua do 800 Torr při teplotách od 293 do 323 K. Z těchto dat byla posléze vypočítána adsorpční kapacita, izosterická adsorpční tepla a rovnovážné selektivity. Dále byla na stejné aparatuře pro oba plyny provedena při více teplotách kinetická měření, jejichž účelem bylo zjišťovat rychlost difuze zkoumaných plynů do mikropórů studovaných materiálů a z naměřených dat následně vypočítat difuzní koeficienty a difuzní selektivity.

Pro čistě silikátové zeolity (všechny materiály kromě UTL) bylo zjištěno, že adsorpční kapacity korelují s objemem mikropórů materiálů. Ze série izoterem stanovených za různých teplot bylo zjištěno, že adsorpční tepla propanu byla vždy na daném materiálu o několik kJ/mol vyšší než adsorpční tepla propenu. Tyto dva získané poznatky o adsorpčních kapacitách a adsorpčních teplech potvrzují, že při adsorpci propanu a propenu dochází u těchto materiálů k interakci adsorbent-adsorbát prostřednictvím disperzních sil. Informace získané o materiálu UTL poukazují na odlišnější chování – konkrétně na přítomnost i elektrostatických příspěvků k interakci, což souvisí s existencí většího množství defektů mřížky, a tudíž přítomností silanolových Si-OH skupin a kationtů germania.

Co se selektivit týká, je jednoznačně nejlepším materiálem IPC-4, jehož selektivita limituje pro všechny měřené teploty do nekonečna. Celkem vysoké selektivity mají pro širší rozsah teplot také materiály IPC-10 a UTL. Nejméně selektivní materiál je IPC-2.

Na základě porovnání všech relevantních parametrů bylo zjištěno, že ze studovaných materiálů je pro separace propan-propen jednoznačně nejslibnějším materiálem IPC-4, který i v porovnání s jinými materiály popsány v literatuře vykazuje slibné výsledky. Separační schopnosti tohoto materiálu, co se směsi propan-propen týká, budou pravděpodobně předmětem dalšího studia.

CITOVANÁ LITERATURA

1. [Online] Květen 2018. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>.
2. [Online] Květen 2018. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
3. KRISHNA, Rajamani. Methodologies for screening and selection of crystalline microporous materials in mixture separations. *Separation and Purification Technology*. 2018, 194, s. 281-300.
4. MILTENBURG, A. van, a další. Adsorptive separation of light olefin/paraffin mixtures. *Chemical Engineering Research and Design*. 2006, 84, s. 350-354.
5. XIANGJU, Meng a FENG-SHOU, Xiao. Surprising separation selectivity of ethylene from ethane over pure siliceous zeolites with framework flexibility. *SCIENCE CHINA Materials*. 2018, 61, s. 763-764.
6. AMGHIZAR, Ismaël, a další. New Trends in Olefin Production. *Engineering*. 2017, 3, s. 171-178.
7. PENG, Junjie, a další. Efficient kinetic separation of propene and propane using two microporous metal organic frameworks. *Chemical Communication*. 2017, 53, s. 9332-9335.
8. BART, Hans-Jörg a GEMMINGEN, Ulrich von. Adsorption. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [Online] 2005. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.b03_09.pub2.
9. JAVAID, Asad. Membranes for solubility-based gas separation applications. *Chemical Engineering Journal*. 2005, 112, s. 219-226.
10. LUNA-TRIGUERO, A., a další. Olefin/Paraffin Separation in Open Metal Site Cu-BTC Metal–Organic Framework. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, 121, s. 3126-3132.
11. BAE, Youn-Sang, a další. High Propene/Propane Selectivity in Isostructural Metal–Organic Frameworks with High Densities of Open Metal Sites. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012, 51, s. 1857-1860.
12. MAGHSOUDI, Hafez. Equilibrium adsorption analysis of microporous adsorbents in propene/propane binary mixture separation. *Adsorption*. 2015, 21, s. 547-556.

13. DIVEKAR, Swapnil, a další. Adsorption Equilibria of Propylene and Propane on Zeolites and Prediction of Their Binary Adsorption with the Ideal Adsorbed Solution Theory. *Journal of chemical & engineering data*. 2016, 61, s. 2629-2637.
14. HARTMANN, Martin, a další. Adsorptive Separation of Olefin/Paraffin Mixtures with ZIF-4. *Langmuir*. 2015, 31, s. 12382-12389.
15. BAO, Zongbi, a další. Potential of microporous metal–organic frameworks for separation of hydrocarbon mixtures. *Energy & Environmental Science*. 2016, 9, s. 3612-3641.
16. DAS, Atanu Kumar, a další. An Efficient Synthesis Strategy for Metal-Organic Frameworks: Dry-Gel Synthesis of MOF-74 Framework with High Yield and Improved Performance. *Scientific Reports*. 2016, 6:28050.
17. KOGEL, Jessica Elzea, a další. *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. Littleton, Colo : Society for Mining Metallurgy & Exploration, 2006. 1548 s. ISBN 0873352491.
18. PATIÑO-IGLESIAS, M. E., a další. Kinetics of the total and reversible adsorption of propylene and propane on zeolite 4A (CECA) at different temperatures. *Colloids and Surfaces A*. 2004, 237, s. 73-77.
19. OLSON, David H., a další. Light hydrocarbon sorption properties of pure silica Si-CHA and ITQ-3 and high silica ZSM-58. *Microporous and mesoporous materials*. 2004, 67, s. 27-33.
20. LI, Kunhao, a další. Zeolitic Imidazolate Frameworks for Kinetic Separation of Propane and Propene. *Journal of Chemical American Society*. 2009, 131, s. 10368-10369.
21. KROKIDAS, Panagiotis, a další. Molecular Simulation Studies of the Diffusion of Methane, Ethane, Propane, and Propylene in ZIF-8. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015, 119, s. 27028-27037.
22. KHALIGHI, Mona, a další. Propylene/Propane Separation Using SiCHA. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52, s. 3877-3892.
23. [Online] Červen 2018. http://helios.princeton.edu/mofomics/cgi-bin/list_structures.pl.

24. KROKIDAS, Panagiotis, CASTIER, Marcelo a ECONOMOU, Ioannis G. Computational Study of ZIF-8 and ZIF-67 Performance for Separation of Gas Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017, 121, s. 17999-18011.
25. MASTERS, Anthony F. a MASCHMEYER, Thomas. Zeolites – From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011, 142, s. 423-438.
26. LÖWENSTEIN, Walter. The Distribution of Aluminium in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates. *American Mineralogist*. 1954, 39, s. 92-96.
27. ECKEHART, Roland a KLEINSCHMIT, Peter. Zeolites. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [Online] 2000.
https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a28_475.
28. MOSHOESHOE, Mohau, NADIYE-TABBIRUKA, Misael Silas a OBUSENG, Veronica. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*. 2017, 7(5), s. 196-221.
29. [Online] Květen 2018. http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php.
30. KOUDELKOVÁ, Eva. *Carbonylic species in alkali-metal exchanged zeolites*. Pardubice, 2017. 49 s. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.
31. [Online] Květen 2018. <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/MFI.pdf>.
32. [Online] Květen 2018. <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/CDO.pdf>.
33. BROACH, Robert W., a další. Zeolites. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [Online] 2012. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a28_475.pub2.
34. NAKHLI, Seyyed Ali Akbar, a další. Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention. *Water, Air, & Soil Pollution*. [Online] Springer International Publishing, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3649-1>.
35. ARNAUD, Françoise, a další. Exothermic Reaction in Zeolite Hemostatic Dressings: QuikClot ACS and ACS+. *Annals of Biomedical Engineering*. 2008, 36:1708, s. 1708-1713.
36. RAHIMI, M., a další. Zeolite Nanoparticles for Selective Sorption of Plasma Proteins. *Scientific Reports*. [Online] 2015. <https://doi.org/10.1038/srep17259>.

37. KASNERKY, Valeryia, a další. Expansion of the ADOR Strategy for the Synthesis of Zeolites: The Synthesis of IPC-12 from Zeolite UOV. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017, 56, s. 4324-4327.
38. ELIÁŠOVÁ, Pavla, a další. The ADOR mechanism for the synthesis of new zeolites. *Chemical Society Reviews*. 2015, 44, s. 7177-7206.
39. XU, Le a WU, Peng. Diversity of layered zeolites: from synthesis to structural modifications. *New Journal of Chemistry*. 2016, 40, s. 3968-3981.
40. MAZUR, Michal, a další. Synthesis of 'unfeasible' zeolites. *NATURE CHEMISTRY*. 2016, 8, s. 58-62.
41. <http://abicko.avcr.cz/2016/01/04/>. [Online] Červen 2018.
42. Li, Xi a Deem, Michael W. Why Zeolites Have So Few Seven-Membered Rings. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014, 118, s. 15835-15839.
43. BULÁNEK, Roman. *Povrchové jevy na pevných látkách*. Pardubice : Vydavatelství Univerzity Pardubice, 2015.
44. MYERS, A. L. a PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *A.I.Ch.E. Journal*. 1965, 11(1), s. 121-127.
45. ROUQUEROL, Françoise, ROUQUEROL, Jean a SING, Kenneth S. W. 2 – Thermodynamics of Adsorption at the Gas/Solid Interface. *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*. Marseille : Academic Press, 2014, s. 25-56.
46. SANTORI, Giulio, LUBERTI, Mauro a AHN, Hyungwoong. Ideal adsorbed solution theory solved with direct search minimisation. *Computers and Chemical Engineering*. 2014, 71, s. 235-240.
47. MANGANO, Enzo, FRIEDRICH, Daniel a BRANDANI, Stefano. Robust algorithms for the solution of the ideal adsorbed solution theory equations. *AIChE Journal*. 2015, 61, s. 981–991.
48. DO, Duong D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London : Imperial College Press, 1998. 892 s. ISBN 1860941303.
49. OLSON, David H. *Light hydrocarbon separation using 8-member ring zeolites*. IPC: B 01 D 53/02, Spojené státy americké. US 6488741 B2. 2002-12-03.

50. ACKLEY, Mark W. a YANG, Ralph T. Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolites. *AIChE Journal*. 1991, 37, s. 1645-1656.
51. CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Bristol : Oxford University Press, 1975. 414 s. ISBN 0198533446.
52. <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ASAP-2020-Plus-Physisorption.aspx>. [Online] Červen 2018.
53. RUBEŠ, M., a další. Methane adsorption in ADOR zeolites: a combined experimental and DFT/CC study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017, 19, s. 16533-16540.
54. KRISHNA, Rajamani. Evaluation of procedures for estimation of the isosteric heat of adsorption in microporous materials. *Chemical Engineering Science*. 2015, 123, s. 191-196.