

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra fyzikální chemie



STUDIUM KATALYTICKÉ HYDROGENACE CO₂

Diplomová práce

Autor práce:

Bc. Martina Kubíková

Studijní program:

Chemie

Obor:

Materiálová chemie

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2019

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. Veškerá literatura, kterou jsem pro práci využila, je uvedena v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

Martina Kubíková

Poděkování

Poděkování patří především vedoucímu mé diplomové práce panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za cenné rady, odborné vedení při práci a veškerý čas, který mi věnoval. Poděkování patří také za finanční podporu internímu grantu Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého číslo IGA_PrF_2019_033 a v neposlední řadě katedře Fyzikální chemie, která mi umožnila vypracování mé diplomové práce na své půdě. Také bych ráda poděkovala své rodině a přátelům za podporu během mého studia.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Martina Kubíková
Název práce:	Studium katalytické hydrogenace CO ₂
Typ práce:	Diplomová práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2019
Abstrakt:	<p>Práce je zaměřena na studium katalytické hydrogenace CO₂ v plynné fázi. Reakce probíhá při tlaku 1 bar a teplotě 325 °C na katalyzátorech, kterými jsou připravené vzorky mesoporézního FeO_x s plochou povrchu větší než 300 m²/g. Všechny připravené katalyzátory, na rozdíl od komerčního Fe₂O₃ použitého jako reference, vedou konverzi ke vzniku CH₄. Vedlejšími produkty jsou CO a H₂O. Katalytická aktivita je pro jednotlivé vzorky odlišná, množství methanu (STY_{CH₄}) vyprodukovaného nejaktivnějším katalyzátorem je 332,9 ± 32 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹.</p>
Klíčová slova:	heterogenní katalýza, hydrogenace CO ₂ , oxidy železa, methanizace
Počet stran:	70
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname:	Martina Kubíková
Title:	Study of catalytic hydrogenation of CO ₂
Type of thesis:	Diploma thesis
Department:	Department of physical chemistry
Supervision:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Year of presentation:	2019
Abstract:	<p>The thesis focuses on the study of catalytic hydrogenation of CO₂ in the gas phase. The reaction proceeds at pressure of 1 bar and the temperature of 325 °C on the catalysts, which were prepared samples of mesoporous FeO_x with a surface area higher than 300 m²/g. All prepared catalysts, unlike the commercial Fe₂O₃ used as reference, produced CH₄ by conversion. By-products of reactions are CO and H₂O. The catalytic activity is different for each sample, the amount of methane (STY_{CH₄}) produced by most active catalyst is 332,9 ± 32 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹.</p>
Key words:	heterogenous catalysis, hydrogenation of CO ₂ , iron oxides, methanization
Number of pages:	70
Number of appendices:	0
Language:	Czech

OBSAH

I. Úvod.....	8
II. Teoretická část	10
2.1. Katalýza.....	10
2.1.1. Heterogenní katalýza	10
2.1.2. Příprava katalyzátorů	13
2.1.3. Průmyslově významné katalytické reakce	14
2.2. Oxidy železa.....	17
2.2.1. α -Fe ₂ O ₃ (hematit).....	19
2.2.2. γ -Fe ₂ O ₃ (maghemit)	20
2.2.3. Amorfni Fe ₂ O ₃	21
2.2.4. Další formy Fe ₂ O ₃	21
2.2.5. Fe ₃ O ₄ (magnetit)	22
2.2.6. FeO (wüstit)	23
2.3. Katalytická hydrogenace CO ₂	24
2.3.1. Mechanismy hydrogenace CO ₂	25
2.3.2. Produkce methanu.....	27
2.3.3. Produkce syntézního plynu	28
2.3.4. Produkce methanolu	28
2.3.5. Železo – katalyzátor pro hydrogenaci CO ₂	31
III. Experimentální část.....	33
3.1. Chemikálie	33
3.2. Přístrojové vybavení.....	34
3.3. Pracovní postupy.....	36
3.3.1. Příprava mesoporézního oxidu železitého	36
3.3.2. Měření katalytické aktivity oxidů železa při hydrogenační reakci CO ₂ ...	37
IV. Výsledky	39
4.1. Charakterizace dihydrátu šřavelanu železnatého	39
4.1.1. IR spektroskopie	39
4.1.2. Ramanova spektroskopie	40
4.1.3. Termická analýza	40
4.1.4. SEM	41
4.2. Charakterizace oxidu železitého	43

4.2.1.	IR spektroskopie	43
4.2.2.	Ramanova spektroskopie	44
4.2.3.	Termická analýza	44
4.2.4.	Měrný povrch na základě sorpce plynu (N ₂)	45
4.2.5.	SEM	46
4.2.6.	TEM	47
4.2.7.	Vysokoteplotní XRD	48
4.2.8.	Mössbauerova spektroskopie	49
4.3.	Katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO ₂	52
4.4.	Charakterizace katalyzátorů po reakci	55
4.4.1.	IR spektroskopie	55
4.4.2.	Ramanova spektroskopie	55
4.4.3.	SEM	56
4.4.4.	TEM	57
4.4.5.	XRD	58
V.	Diskuze	59
VI.	Závěr	61
VII.	Summary	63
VIII.	Literatura	65

I. Úvod

Množství oxidu uhličitého v ovzduší od Průmyslové revoluce významně narůstá. Souvisí to s počátkem intenzivního využívání fosilních paliv pro rostoucí průmyslovou výrobu, která má za následek zvýšenou produkci skleníkových plynů, z nichž nejzastoupenější je právě oxid uhličitý.¹ Jednou z možností, jak tomuto trendu zabránit, zmírnit dopad skleníkového efektu a zlepšit klimatické podmínky na Zemi, je zpětná konverze CO₂ na jiné sloučeniny. V současné době je celosvětově pro tento účel využíváno zanedbatelné množství CO₂ ve srovnání s jeho množstvím produkovaným lidskou činností, které činí 32 000 tun ročně.² Ovšem stále naléhavější je naplnění vize „udržitelné“ budoucnosti, kdy by mohla být fosilní paliva nahrazena obnovitelnými zdroji energie. A právě CO₂ by mohl být jedním z nejvýznamnějších subjektů této vize, sloužící jako výchozí molekula pro procesy uchovávání energie produkované v období vysoké produkce a nízké spotřeby energie z obnovitelných zdrojů.

Využití CO₂ může být dvojitě - konverze CO₂ na palivo a další energeticky bohatší chemikálie nebo přímé (fyzikální) využití.³ Přímé využití CO₂ je však limitováno jeho nízkou koncentrací ve vzduchu a má celkově nevýznamný efekt na snížení obsahu CO₂ v atmosféře. Mnohem perspektivnější využití představuje konverze CO₂. V těchto procesech se molekula CO₂ rozpadá a reaguje s dalšími látkami při specifických podmínkách.^{2,4} Hydrogenace CO₂ představuje technologicky využitelný proces pro výrobu energeticky bohatých látek jako je oxid uhelnatý, uhlovodíky (methan aj.), alkoholy (methanol aj.). Kromě hydrogenace je CO₂ vhodný pro výrobu epoxidů cykloadiční reakcí, karbonylaci aminů nebo alkoholů, kopolymeraci CO₂ s organickými molekulami apod.^{2,3} Methanol, dimethylether a dimethylkarbonát se jeví jako energeticky nejvýznamnější produkty, které by mohly v budoucnu nahradit fosilní paliva.⁵

Pro konverzi CO₂ na další chemikálie je zapotřebí zejména aktivní katalyzátor a efektivní reakční podmínky. Materiály, které vykazují aktivitu při katalytické hydrogenaci CO₂ na energeticky bohaté produkty, jsou nejčastěji oxidy kovů v mikrostrukturované formě.³ Oxidy železa (převážně α -Fe₂O₃) jsou po oxidech kobaltu nejvíce studovanými oxidy kovů pro Fischer-Tropschovu reakci a stejně tak pro CO₂ hydrogenační proces. Katalyzátory obsahující železo mají schopnost adsorbovat a aktivovat CO₂, což je pro tyto děje rozhodující.⁷ Fe^{III} je přitom redukován prostřednictvím vodíkové atmosféry na Fe^{II}. Ve struktuře oxidů železa tak vznikají

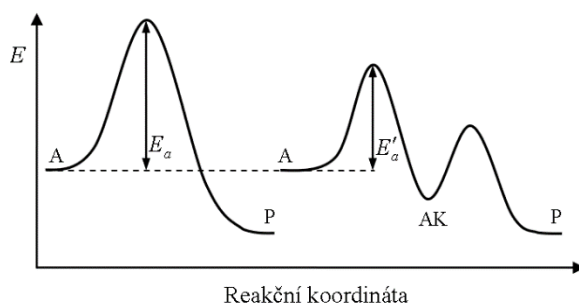
vakance kyslíkových atomů, které se stávají aktivními místy pro reakci s CO_2 .⁸ Při redukci za přítomnosti H_2 atmosféry a vysokých teplot dochází ke vzniku Fe_3O_4 (magnetitu), FeO (wustitu) a Fe^0 . Oxidy železa mohou být také transformovány na karbidy za přítomnosti CO nebo CO_2 či jejich směsí s vodíkem. Aktivní složky (převážně karbidy) vznikají při podmínkách hydrogenačního procesu na povrchu pravděpodobně neaktivního jádra oxidu železa.⁹

V rámci této práce je studována příprava čtyř různých katalyzátorů na bázi oxidů železa, jejich vlastnosti, a především jejich katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO_2 . Jedná se o mesoporézní oxid železitý ve čtyřech odlišných formách, který je připraven dvoustupňovou syntézou. Prvním krokem syntézy je příprava dihydrátu šťavelanu železnatého, který je připraven čtyřmi různými způsoby z hlediska využitých mechanických operací. Druhým krokem je pak jeho termální dekompozice na vzduchu při $175\text{ }^\circ\text{C}$. Následně je srovnávána katalytická aktivita připravených oxidů, jejich transformace během katalytického procesu, a rovněž typy a množství produktů katalyzované redukce CO_2 , kterými jsou převážně CH_4 , CO a voda.

II. Teoretická část

2.1. Katalýza

Katalýza je děj, při kterém dochází ke změně mechanismu a tím i rychlosti chemické reakce. Katalýza je zprostředkována určitou látkou v systému, kterou nazýváme katalyzátor. Při autokatalytické reakci jsou katalyzátorem samotné produkty reakce. Katalyzátor se chemickou reakcí nepřeměňuje, na konci z ní vystupuje v původním stavu.¹⁰ Katalyzátory mohou zvýšit rychlost chemické reakce (pozitivní katalýza) nebo ji snížit (negativní katalýza, nebo-li inhibice),^{11,12} mění tedy kinetiku reakce. Termodynamická rovnováha však zůstane vždy zachována.¹³ Principem funkce katalyzátoru je snížení aktivační energie reakce, a to změnou reakční cesty.¹¹ Reakční koordináty reakce nekatalyzované a katalyzované jsou zobrazeny na obr. 1.



Obr. 1: Reakční koordináta nekatalyzované reakce (vlevo) a katalyzované reakce (vpravo). A - výchozí látky, P - produkty, AK - meziprodukt, E_a (E'_a) - aktivační energie nekatalyzované (katalyzované) reakce.¹¹

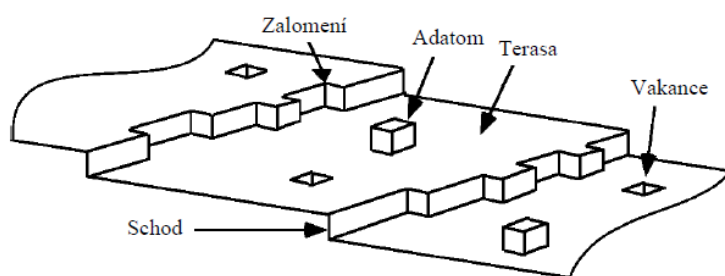
Základní rozdělení katalytických reakcí je podle fázového složení systému. Je-li katalyzátor ve stejné fázi jako reakční směs, jde o homogenní katalýzu. A naopak, je-li katalyzátor v jiné fázi než reakční směs, jedná se o katalýzu heterogenní.^{11,13} Zvláštním případem je enzymová katalýza, kde enzym vystupuje jako biokatalyzátor. Pro enzymovou katalýzu lze definovat řadu reakčních mechanismů, z nichž nejjednodušší a nejznámější je mechanismus podle Michaelise-Mentenové.¹⁵

2.1.1. Heterogenní katalýza

Výhodou heterogenní katalýzy je fakt, že se jedná o specifickou katalýzu. Tzn. že katalyzátor preferuje určitou reakční cestu z mnoha dalších možných (např. vznik izomerů) a vznikají tak čistší produkty. Další výhodou představuje poměrně snadná

separace pevného katalyzátoru od plynných/kapalných reaktantů a produktů, při čemž dochází k regeneraci katalyzátoru.¹³ V praxi však katalyzátory nemají neomezenou životnost, změny struktury katalyzátoru nebo produkty vedlejších reakcí vedou k deaktivaci katalyzátoru.¹⁰ Katalýza probíhá v tzv. aktivních centrech na povrchu pevné látky (katalyzátoru). Katalyzátory jsou typicky materiály s velkou plochou povrchu ($10 - 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), tzn. s velkým množstvím aktivních center vztažených na jednotku objemu katalyzátoru. Velké plochy povrchu materiálu dosáhneme snížením jeho rozměrů, což je důvodem proč většina katalyzátorů používaných v praxi jsou materiály s velikostí částic v řádu mikrometrů nebo materiály porézní.¹²

U krystalických katalyzátorů se struktura povrchu značně liší od vnitřní struktury. Atomům na povrchu chybí vazebné interakce oproti vnitřním atomům, což má za následek zvýšení povrchové energie. Tato situace vede ke změně povrchové struktury, dochází k energeticky výhodnějšímu přeskupení atomů. Kromě toho dochází ke vzniku chemické vazby s adsorbovanými atomy (chemisorpce). Při katalytických reakcích je velmi významný vliv povrchových defektů, které se vyskytují na jednotlivých terasách, které oddělují schody, kde se můžou nacházet další defekty způsobené zalomením. Na terasách jsou dále naadsorbovány atomy (tzv. adatomy) a objevují se zde i vakance.¹⁴ Všechny výše zmíněné typy povrchových defektů jsou zobrazeny na obr. 2.



Obr. 2: Povrchové defekty krystalů¹⁴

Katalytická reakce je v případě heterogenní katalýzy složitý sled dějů, které probíhají v následujícím pořadí:

1. transport reaktantů k povrchu částicím katalyzátoru prostřednictvím difuze,
2. adsorpce reaktantů na aktivní místa,

3. reakce na povrchu katalyzátoru, při nichž vznikají nebo se přeměňují různé intermediáty,
4. desorpce produktů z místa katalýzy,
5. transport produktů od povrchu částic katalyzátoru (difuze).¹²

Kinetická rovnice se pro katalytický děj zjednodušeně vyjadřuje pouze pro řídicí děj, tedy ten nejpomalejší. Řídicím dějem bývá nejčastěji chemická reakce, často ale může být řídicím dějem i adsorpce reaktantů nebo naopak desorpce produktů. Kinetickou rovnici reakce na povrchu katalyzátoru lze vyjádřit rovnicí:

$$-\frac{d\theta_A}{d\tau} = k_A\theta_A - k_B\theta_B \quad (1)$$

kde θ_i je povrchová koncentrace látky i , τ je doba adsorpce, k_A je rychlostní konstanta přímé a k_B zpětné reakce. Povrchovou koncentraci můžeme vyjádřit z Langmuirovy izotermu, která popisuje jednovrstevnou adsorpci při stejnorodém povrchu adsorbentu a vzájemném neovlivňování molekul adsorbátu. Langmuirovu izotermu lze vyjádřit rovnicí:

$$\theta = \frac{a}{a_{max}} = \frac{bp}{1+bp} \quad (2)$$

kde a_{max} , b jsou parametry a a_{max} vyjadřuje maximální množství adsorbátu při rovnovážném tlaku $p \rightarrow \infty$, a množství adsorbovaných molekul.⁶ Spojením rovnic (1) a (2) za uvážení řady možností z hlediska interakce povrchu katalyzátoru s reaktanty a produkty, lze získat kinetickou rovnici pro příslušný katalytický děj. Nejznámější je pravděpodobně mechanismus podle Langmuira a Hinshelwooda, kdy adsorpce látek A a B na aktivní místa je dostatečně silná. Pro rychlostní rovnici platí:

$$v = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B = k \cdot \frac{K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R)^2} \quad (3)$$

zde se sorpční rovnováhy účastní i produkt R, obsazuje část povrchu katalyzátoru (θ_R).¹¹

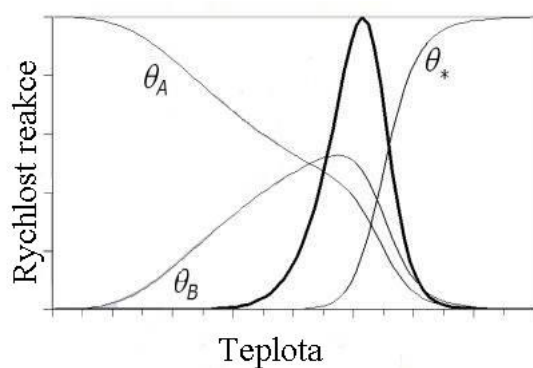
Adsorpce je významně ovlivněna výskytem defektů na površích, a tedy změnou elektronové struktury. Reaktivita atomů je tak v různých polohách odlišná, což je pro katalytické reakce velmi důležitý faktor. Adsorpce závisí na fyzikálních vlastnostech adsorbátu, jde-li o atomy, ionty, molekuly, skupiny molekul, a jejich velikost, tvar, hmotnost, ale stejně tak na chemických vlastnostech.¹¹

U heterogenních katalytických reakcí má *významný vliv teplota*. Teplota ovlivňuje rychlostní konstantu, která roste s rostoucí teplotou. Tento jev lze vyjádřit Arrheniovou rovnicí (4). Naopak s rostoucí teplotou klesá adsorpční koeficient, tedy koncentrace reaktantů a produktů na povrchu katalyzátoru, což lze vyjádřit rovnicí (5):

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad (4)$$

$$K = K_0 \cdot e^{\lambda/RT} \quad (5)$$

kde k je rychlostní konstanta, A Arrheniova konstanta, λ adsorpční teplo, E_A aktivační energie chemické reakce, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota.¹¹ Díky tomu má průběh závislosti rychlosti heterogenně katalyzované reakce na teplotě netypický průběh (viz. obr. 3).¹⁶



Obr. 3: Závislost rychlosti heterogenně katalyzované reakce na teplotě.¹⁶

2.1.2. Příprava katalyzátorů

Fyzikální a chemické vlastnosti katalyzátoru významně závisí na každém jednotlivém kroku přípravy spolu s kvalitou výchozích látek.²⁵ Jde o komplexní systém. Komplexita katalytického systému není dána jen složením a strukturou materiálu, ale také přenosem tepla, přenosem hmoty, chemickou reakcí atd. Při přípravě katalyzátoru můžeme použít řadu tzv. základních operací:

1. Výběr vhodných látek (prekurzor aktivní látky, rozpouštědlo, aj.).
2. Smíchání látek (koprecipitace, depozice, impregnace).
3. Sušení (eliminace rozpouštědla).
4. Smíchání (s činidlem).
5. Tvarování (získ požadovaného tvaru a velikosti částic katalyzátoru).

6. Kalcinace (při teplotách vyšších, než probíhá katalytická reakce).
7. Aktivace nebo redukce (dosažení požadovaného oxidačního stavu).^{12,26}

Při přípravě lze využít pouze některé kroky nebo kombinaci všech.²⁵ Mezi nejvyužívanější (tradiční) metody přípravy katalyzátorů patří metody precipitační, koprecipitační, impregnační, sol-gel, iontové výměny, adsorpční a depozičně-precipitační. Další, podstatně novější, jsou metody plasmové, mikro-emulzní, spalovací nebo elektro-rotační metody. Každá z metod má své výhody a nevýhody, nicméně cílem je zpravidla připravit katalyzátor s nanometrickými rozměry, tj. s velkou plochou povrchu.^{6,25,26}

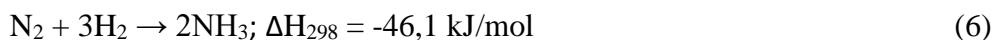
Průmyslově využívané heterogenní katalyzátory obsahují *aktivní složku*, která vykazuje katalytickou aktivitu vůči jedné nebo více reakcím. Dále mohou obsahovat složku zvanou *promoter*, malé množství přidaného materiálu, který vkládá lepší vlastnosti (pro danou katalytickou reakci). Promoter může upravovat fyzikální nebo chemické vlastnosti katalyzátoru. Fyzikální promoter zvyšuje tepelnou stabilitu katalyzátoru, využívají se materiály - Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 a MgO . Chemický promoter (např. ionty alkalických kovů) modifikuje aktivitu, selektivitu a životnost katalyzátoru. Další složkou katalyzátoru může být *nosič*, který zvětšuje objem katalyzátoru, zlepšuje propustnost pro plyny a mnohdy i dále zvyšuje aktivitu vlastního katalyzátoru. Aktivita nosiče závisí na podmínkách katalytické reakce. Mezi významné průmyslové nosiče patří Al_2O_3 , SiO_2 , aktivní uhlí, Mg nebo zeolity.^{12, 26}

2.1.3. Průmyslově významné katalytické reakce

Heterogenní katalýza představuje okolo 80 % všech chemických procesů v chemickém průmyslu.¹⁰ Kromě chemického průmyslu se uplatňuje i v potravinářském, farmaceutickém, automobilovém nebo petrochemickém průmyslu. Heterogenní katalýza je zájmem výzkumu pro nové aplikace v oblasti obnovitelných zdrojů energie, palivových článků, nanotechnologií, tzv. „zelené“ chemie (green chemistry), biotechnologií apod.¹² Mezi nejvýznamnější průmyslové heterogenně katalyzované procesy patří procesy *Haber-Boschův* a *Fischer-Tropschův*.¹⁷

Haber-Boschův proces umožňuje finančně nenáročnou produkci dusíkatých hnojiv. Je to stěžejní proces pro moderní zemědělství a celý chemický průmysl již od roku

1913.^{17,18} Jde o reakci dusíku (N₂) s vodíkem (H₂) za vzniku amoniaku za vysokého tlaku (200-300 bar) a teploty (670-770 K). Reakce je katalyzovaná železem s přidavkem sloučenin alkalických kovů. Reakce probíhá dle rovnice:



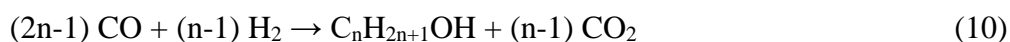
Haber-Boschův proces umožňuje produkci amoniaku v obrovských množstvích. Světová produkce amoniaku je 130 milionů tun ročně a představuje 6. největší chemickou produkci. Amoniak se kromě výroby hnojiv používá k výrobě chemikálií, výbušnin, plastů, farmaceutik, ale také k výrobě papíru, v metalurgickém a těžebním průmyslu apod.¹⁸

Katalyzátor se připravuje tavením směsi oxidu železnato-železitého (Fe₃O₄) s pár procenty oxidu draselného (K₂O), oxidu hlinitého (Al₂O₃) a oxidu vápenatého (CaO). Směs je redukována (aktivována) žiháním v H₂/N₂ atmosféře. Částice železa se formují na substrátu s velkou plochou povrchu Fe₃O₄/Al₂O₃. Katalyzátor má komplexní strukturu, kde porézní Fe₃O₄/Al₂O₃ substrát je pokryt nehomogenní vrstvou tvořenou klastry kovového železa.

Katalyzátor na bázi železa se využívá, protože je efektivní při přerušení velmi silné trojné vazby v molekule dusíku (N₂), což je krok určující rychlost při syntéze amoniaku. Klíčem Haber-Boschova procesu je tedy katalyzátor, který efektivně a rychle přeruší vazby N≡N. Podstata efektivity železa je, že snižuje disociační bariéru vazby N₂, vytváří vazby Fe-N, které mají vhodnou pevnost (jde o chemisorpci) k tomu, aby došlo k přerušení vazby N≡N.¹⁸

Fisher-Tropschův proces je základem pro výrobu paliv. Podstatou je přeměna uhlíkatých surovin jako je zemní plyn, ropné zbytky, biomasa nebo uhlí ve využitelnější meziprodukty a paliva. Jde o přeměnu syntézního plynu (syngas), což je směs vodíku (H₂) a oxidu uhelnatého (CO),¹⁷ v molárním poměru 2,1:1. Syntézní plyn vzniká oxidací uhlíkatých surovin. Před procesem je třeba jej vyčistit a zbavit katalytických jedů (H₂S apod.).¹⁹ Při procesu vznikají uhlovodíky (příp. alkoholy), a dále pak voda (příp. oxid uhličitý), což jsou vedlejší produkty. Mechanismus procesu je komplexní děj, příklady reakcí jsou:¹⁷





Uhlovodíky ($\text{C}_1\text{-C}_{60}$) se dále zpracovávají na motorová paliva. Může vznikat velké množství různých produktů, a ne všechny z nich jsou vhodné pro další zpracování.¹⁹

Katalyzátory, které se lze použít při Fischer-Tropschově procesu, jsou kobalt, železo, ruthenium a nikl. V průmyslovém měřítku se však využívají pouze kobalt a železo. Důležitá charakteristika katalyzátoru je jeho selektivita. Samotné železo jako katalyzátor (Fe_3O_4 s Cr_2O_3) se využívá při vysokoteplotním procesu ($350\text{ }^\circ\text{C}$), při kterém vznikají uhlovodíky s nižšími molekulovými hmotnostmi, a kromě alkanů vznikají i alkeny a alkoholy. Vysokoteplotní proces se využívá v petrochemickém průmyslu. Nízkoteplotní proces ($220\text{ }^\circ\text{C}$) využívá kromě železa i kobalt. Vznikají při něm naopak převážně nasycené uhlovodíky s vyššími molekulovými hmotnostmi ($>\text{C}_{20}$). Nízkoteplotní proces se využívá při výrobě kvalitních motorových paliv. Železo jako katalyzátor je upřednostňován i při procesech, kde hrozí znečištění syntézního plynu, neboť je odolnější vůči katalytickým jedům.^{17,19}

2.2. Oxidy železa

Oxidy železa se hojně vyskytují v přírodě, lze je však také poměrně snadno připravit v laboratoři. Oxidy železa nalezneme téměř ve všech částech našeho globálního systému: atmosféře, hydrosféře, biosféře, litosféře i pedosféře, a jsou součástí řady přírodních procesů.⁶ Oxidy železa mají využití při průmyslové výrobě železa, které se vyrábí redukcí oxidů železa ve vysoké peci. Železo je vůbec nejrozšířenějším těžkým kovem na Zemi.²¹

Dle knihy „The iron oxides“ autorů R. M. Cornella a U. Schwertmanna je známo celkem šestnáct různých sloučenin železa a kyslíku, jež jsou shrnuty v tabulce 1.⁶ Mezi oxidy řadí i hydroxid-oxidy a hydroxidy železa. Železo ve sloučeninách preferuje oxidační stav Fe^{III}. Oxid železitý se vyskytuje ve čtyřech polymorfech - α -Fe₂O₃ (hematit), γ -Fe₂O₃ (maghemit), a dále β -Fe₂O₃ a ε -Fe₂O₃, které však byly připraveny pouze v laboratoři. Existují pouze tři sloučeniny železa s kyslíkem, ve kterých se železo vyskytuje ve stavu Fe^{II}. Jsou to sloučeniny – oxid železnatý FeO (wüstit), hydroxid železnatý Fe(OH)₂ a oxid železnato-železitý Fe₃O₄ (magnetit). Ze zástupců hydroxid-oxidů je nejzastoupenější hydroxid-oxid železitý, který se vyskytuje v pěti polymorfech – α -FeOOH (goethit), γ -FeOOH (lepidokrokrit), β -FeOOH (akaganéit), δ -FeOOH, δ' -FeOOH (feroxyhyt). Hydroxidy železa je možné dehydroxylovat za vzniku příslušných oxidů.⁶ V neposlední řadě je zde třeba zmínit amorfní oxid železitý, který je z praktického hlediska také velmi významný.²⁰

Tab. 1: Oxidy železa (včetně oxid-hydroxidů a hydroxidů železa)⁶

Oxidy	Oxid-hydroxidy	Hydroxidy
Hematit α -Fe ₂ O ₃	Goethit α -FeOOH	Bernalit Fe(OH) ₃
Maghemit γ -Fe ₂ O ₃	Lepidokrokrit γ -FeOOH	Fe(OH) ₂
β -Fe ₂ O ₃	Akaganéit β -FeOOH	
ε -Fe ₂ O ₃	δ -FeOOH	
Magnetit Fe ₃ O ₄	Feroxyhyt δ' -FeOOH	
Wüstit FeO	FeOOH za vysokého tlaku	
	Ferihydrít Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	
	Schwertmannit	
	Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O	

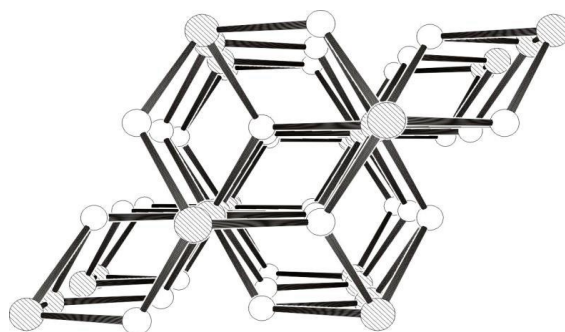
Oxidy železa jsou obecně málo rozpustné (tedy stabilní), barevné a část atomů železa může být v krystalické mříži nahrazena jinými kationty. Oxidy železa jsou katalyticky aktivní, mají specifickou plochu povrchu často větší než $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Představují tak efektivní sorbenty pro velké množství iontů, molekul a plynů.⁶ Nanostrukturované oxidy železa mají významnou roli nejen v katalytických reakcích, a proto jsou v posledních letech intenzivně zkoumány.^{11,22}

Zájmem studia je i samotná *příprava oxidů železa*, která představuje velkou skupinu heterogenních reakcí, které vedou k různým produktům. Jedná se zejména o termální dekompozici prekurzorů obsahujících Fe^{III} – $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3$, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{CO}_3$ aj.; termálně indukovanou oxidaci kovového železa, Fe_3O_4 nebo sloučenin obsahujících Fe^{II} – $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4$; termálně indukovanou reakci v pevné fázi NaCl s $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3$; termální dekompozice komplexních sloučenin – karbonylů, karboxylů a $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ nebo přeměnou minerálů obsahujících železo – goethitu, lepidokrokitu, sideritu, pyritu, ilmenitu apod. Výše popsanými postupy vznikají různé oxidy železa, ať už rozkladem nebo oxidací vhodných prekurzorů. Produkty po kalcinaci mohou obsahovat jeden ze čtyř možných polymorfních struktur – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nebo termodynamicky méně stabilní struktury $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. V první fázi vznikají velmi jemné částice oxidů železa s velikostí částic několik nanometrů. Tyto částice se během procesu následně transformují, z termicky méně stabilních polymorfů (β , ε , γ) vzniká stabilní $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Složení produktů kalcinace závisí na mnoha faktorech, patří zde teplota, doba kalcinace, tlak, průtok plynu a jeho rychlost, tloušťka materiálu, velikost částic, chemické složení a struktura prekurzoru. Popis mechanismu vzniku oxidů železa je otázka i technického provedení, a pro různé prekurzory a podmínky kalcinace je často velmi odlišný.^{11,22,23} Kromě termické dekompozice prekurzorů lze k přípravě oxidů železa použít tzv. sol-gel metody, elektrochemickou syntézu, pyrolýzu roztoků, sonochemickou syntézu, metody odpařování a kondenzace nebo precipitační metody apod. Výše uvedené metody slouží k přípravě právě nanostrukturovaných oxidů železa, které jsou hojně využívány v katalýze. Nejvýznamnější produkty, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a amorfní Fe_2O_3 , budou detailněji probrány v dalších kapitolách.^{11,26-30}

2.2.1. α -Fe₂O₃ (hematit)

Hematit se hojně vyskytuje v horninách a půdách, jedná se o nejdéle známý minerál obsahující železo. Jeho název pochází z latinského haima = krev. Jeho barva je totiž krvavě červená v případě jemných částic, a černá nebo třpytivě šedá v případě hrubších částic. Hematit je extrémně stabilní a vzniká často jako koncový produkt přeměny ostatních oxidů železa. Hematit je důležité pigmentové barvivo a nejdostupnější železná ruda.⁶

Hematit krystalizuje v romboedricky centrované hexagonální soustavě (obr. 4),¹¹ má tedy stejnou strukturu jako korund (α -Al₂O₃). Kationty Fe^{III} a O²⁻ jsou vzájemně v oktaedrických polohách. Mřížkové parametry hematitu jsou: $a = b = 0,50356$ nm, $c = 1,37489$ nm, $\gamma = 120^\circ$.^{6,22}

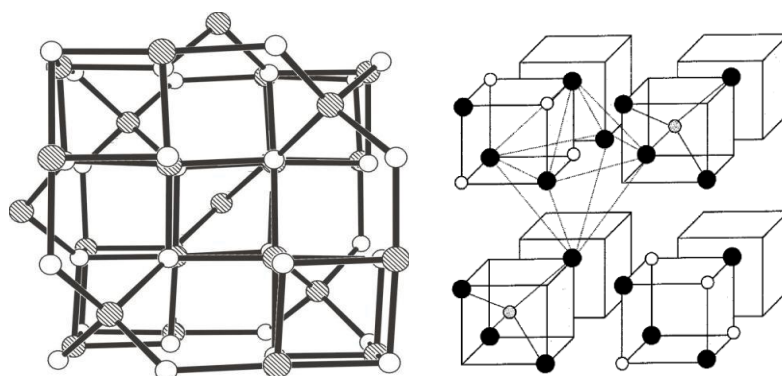


Obr. 4: Struktura hematitu (001). Kyslíkové atomy jsou znázorněny bíle, atomy železa šrafovaně.²²

Hematit je při standardní teplotě slabě feromagnetický (antiparalelní orientace spinů s odchylkou 5°). Pod teplotou cca 260 K, což je tzv. Morinova teplota (T_M), se spiny orientují zcela antiparalelně podél osy gradientu elektrického pole a materiál se stává antiferomagnetickým. Nad teplotou cca 950 K, což je tzv. Néelova teplota (T_N), se materiál stává paramagnetickým. Spiny ztrácejí svou uspořádanost díky teplotním fluktuacím, které převládají. Výše zmíněné teploty přechodů závisí jednak na vnějším magnetickém poli, tlaku, ale i na defektech v krystalové mříži, nečistotách apod. V případě nanostrukturovaného hematitu, může dojít k tzv. superparamagnetismu, který vzniká obecně u částic menších než 10 nm. Dochází k samovolnému překlápění spinů z jednoho snadného směru magnetizace do druhého. Relaxační čas je výrazně zkrácen. Jde o dobu, po kterou setrvá magnetický moment v jednom směru. Energie teplotních fluktuací musí být vyšší než anizotropní energie. Pod tzv. blokovací teplotou (T_B) superparamagnetismus vymizí, neboť teplotní fluktuace již nejsou dostačující.^{6,11,22}

2.2.2. γ -Fe₂O₃ (maghemit)

Maghemit je červenohnědý minerál. Lze jej připravit šetrnou oxidací Fe₃O₄. Zahříváním ve vzduchu z maghemitu vzniká termodynamicky stabilnější hematit. Název maghemit vznikl spojením názvů magnetit a hematit, strukturně je na pomezí právě těchto dvou oxidů. Maghemit je isostrukturní s magnetitem, má tzv. inverzní spinelovou strukturu (obr. 4 vlevo), kterou lze zapsat B(AB)O₄, kde A odpovídá dvojmocnému kovovému iontu a B trojmocnému kovovému iontu. Maghemit krystalizuje v kubické soustavě (případně v tetragonální), mřížkový parametr $a = 0,83474$ nm. V tetraedrických pozicích se nacházejí Fe^{III} ionty, zatímco oktaedrické pozice, jsou obvykle vakantní (obr. 5 vpravo).^{11,19} V inverzní spinelové struktuře se dvojmocné ionty nacházejí v polovině oktaedrických pozic a trojmocné ionty v tetraedrálních pozicích a druhé polovině oktaedrických pozic.



Obr. 5: *Struktura maghemitu (001). Kyslíkové atomy jsou znázorněny bíle, atomy železa šrafovaně (vlevo). Schématické znázornění obsazení tetraedrických pozic Fe^{III} ve struktuře maghemitu. Kyslíkové atomy jsou znázorněny černě, atomy železa šrafovaně v pozicích A a bíle v pozicích B (vpravo).²²*

Maghemit je za standardních podmínek ferimagnetický. Je to způsobeno přítomností dvou magneticky nerovnocenných podmřížek. Magnetické momenty aniontů v oktaedrech jsou vůči magnetickým momentům kationtů v tetraedrech orientovány antiparalelně. Teplotu přechodu do paramagnetického stavu, tzv. Curierovu teplotu (T_C), lze stanovit pouze teoreticky (800 - 1000 K), neboť pod touto teplotou maghemit přechází na hematit. Stejně jako v případě hematitu u částic maghemitu pod 10 nm se projevuje superparamagnetismus.^{6,22,23}

2.2.3. Amorfní Fe₂O₃

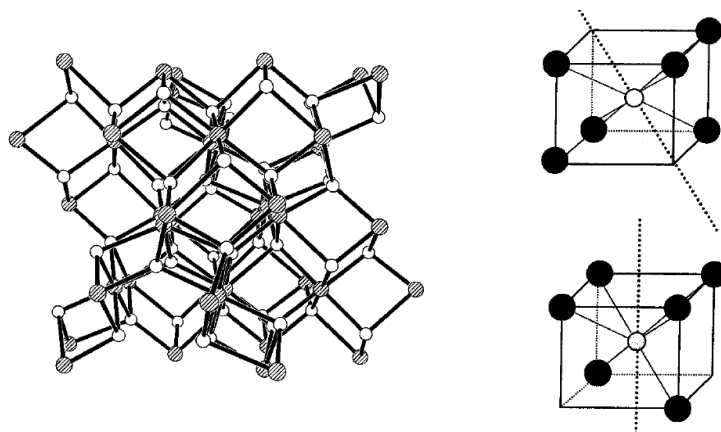
Amorfní oxid železitý je, dle Ayyub a kol., tvořen částicemi menšími než 5 nm.²⁴ Vlastnosti významně závisí na způsobu přípravy a o jakou formu oxidu se jedná. Amorfní oxid železitý může být ve formě nanoprášku, filmu, kompozitu apod. Fe^{III} ionty jsou obklopeny kyslíkovými atomy v oktaedrických pozicích, které jsou však náhodně orientovány v neperiodické mříži.^{20,25}

Amorfní oxid železitý vykazuje paramagnetismus již při teplotách nad 80 K, což je tzv. Néelova teplota (T_N). Magnetický moment je však nižší (2,5 μ_B/Fe atom) než typicky pro Fe^{III} (~ 5 μ_B), což je pravděpodobně způsobeno tvorbou klastrů. Problém studia amorfního Fe₂O₃ je jeho špatná experimentální rozlišitelnost od superparamagnetických nanočástic α-Fe₂O₃ a γ-Fe₂O₃.^{11,22,24,32}

2.2.4. Další formy Fe₂O₃

Polymorfy β-Fe₂O₃ a ε-Fe₂O₃ byly připraveny pouze laboratorně a na rozdíl od výše zmíněných se v přírodě nevyskytují. Dále je známá „vysokotlaká forma Fe₂O₃“ a Fe₂O₃, připravené termální dekompozicí β-FeO(OH) ve vakuu.

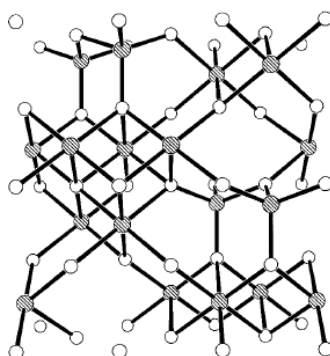
β-Fe₂O₃ krystalizuje v kubické tělesně centrované mřížce, tzv. „bixbyite“ struktura (Mn^{III}Fe^{III})₂O₃, se dvěma neekvivalentními oktaedrickými pozicemi Fe^{III} (obr. 6). Buňka s mřížkovým parametrem a = 0,9404 nm obsahuje 32 Fe^{III}.



Obr. 6: Struktura β-Fe₂O₃ (110). Kyslíkové atomy jsou znázorněny bíle, atomy železa šrafované (vlevo). Schématické znázornění neekvivalentních pozic Fe^{III} ve struktuře β-Fe₂O₃. Kyslíkové atomy jsou znázorněny černě, atomy železa bíle.²²

β - Fe_2O_3 je při pokojové teplotě magneticky neuspořádaný (paramagnetický) a tedy i snadno rozpoznatelný od ostatních polymorfí. Pod teplotou cca 100 K, tzv. Néelova teplota (T_N), se stává antiferomagnetickým.

ε - Fe_2O_3 krystalizuje v kosočtverečné soustavě s mřížkovými parametry $a = 0,5095$ nm, $b = 0,8789$ nm a $c = 0,9437$ nm. Struktura je tvořena třemi řetězci oktaedrů se sdílenými hranami a jedním řetězcem tetraedrů se spoji v rozích (obr. 7). Ve struktuře jsou 3 neekvivalentní pozice aniontů a 4 pozice kationtů.^{6,21,31} ε - Fe_2O_3 vykazuje nekolineární ferimagnetické chování s teplotou přechodu do paramagnetického stavu okolo 470 K, tzv. Curieho teplota (T_C).³³



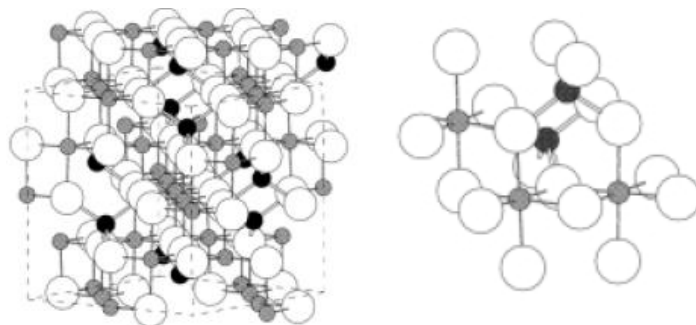
Obr. 7: Struktura ε - Fe_2O_3 (100). Kyslíkové atomy jsou znázorněny bíle, atomy železa šrafované.²²

2.2.5. Fe_3O_4 (magnetit)

Magnetit je černý minerál, který obsahuje železo ve stavu Fe^{II} i Fe^{III} . Někdy se mu říká taky černý oxid železa nebo magnetická ruda železa. Stejně jako maghemit krystalizuje v kubické soustavě (plošně centrované) s mřížkovým parametrem $a = 0,8396$ nm. Má tzv. inverzní spinelovou strukturu, kterou můžeme zapsat ve tvaru $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$, kde A odpovídá Fe^{II} a B odpovídá Fe^{III} . Tetraedrické pozice jsou z poloviny obsazeny dvojmocnými a z druhé poloviny trojmocnými ionty. Oktaedrické pozice jsou obsazeny pouze trojmocnými ionty (obr. 8). Magnetit je často nestechiometrický ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}} \neq 0,5$), což má za následek deficit kationtů Fe^{III} v podmřížce. Dvojmocné ionty mohou být ve struktuře nahrazeny jinými dvojmocnými kovovými ionty, např. Mn^{II} nebo Zn^{II} .

Magnetit je při pokojové teplotě ferimagnetický a spolu s titanomagnetitem je zodpovědný za magnetické chování hornin. Magnetické vlastnosti jsou dány přítomností dvou různých magnetických podmřížek (dáno strukturou magnetitu popsanou výše).

Spiny v pozicích A (oktaedrické) a B (tetraedrické) jsou antiparalelní a navíc nevykompenzované, což má za důsledek ferimagnetického chování magnetitu. Při teplotě okolo 850 K (Curieho teplota T_C) se stává paramagnetickým.^{6,22}

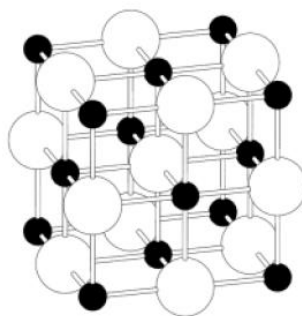


Obr. 8: *Struktura magnetitu. Elementární buňka (vlevo) a schématické znázornění uspořádání oktaedrů a tetraedrů (vpravo). Kyslíkové atomy jsou znázorněny bíle, atomy železa v oktaedrických pozicích šedě a v tetraedrických černě.*⁶

2.2.6. FeO (wüstit)

Wüstit je minerál šedé barvy, který obsahuje pouze dvojmocné železo. Při pokojové teplotě je to typicky nestechiometrická sloučenina. Při teplotách vyšších než 840 K a tlaku 0,1 MPa, odpovídá $1-x$ 0,83 – 0,95 (ve struktuře $Fe_{1-x}O$) a dochází k disproportionaci na Fe a F_3O_4 při chlazení na teplotu nižší než 840 K.

Wüstit krystalizuje kubické soustavě (plošně centrované) a má stejnou strukturu jako NaCl, ale s defekty (obr. 9). Mřížkový parametr a závisí na míře vakancí a je v rozmezí 0,428 - 0,431 nm.



Obr. 9: *Struktura wüstitu. Kyslíkové atomy jsou znázorněny bíle, atomy železa černě.*⁶

Wüstit je při pokojové teplotě paramagnetický. Při teplotách nižších než 203 - 211 K se stává antiferomagnetickým. Néelova teplota (T_N) je závislá na koncentraci defektů ve struktuře, které jsou ve wüstitu přítomny.^{6,22}

2.3. Katalytická hydrogenace CO₂

Množství oxidu uhličitýho v ovzduší v posledních 200 letech významně narůstá, jeho nárůst za toto období je z původních 270 ppm na současných 380 ppm. Souvisí to s Průmyslovou revolucí v 18.-19. století spolu s využíváním fosilních paliv, které má za následek zvýšenou produkci „antropogenních“ skleníkových plynů. Nejzastoupenější skleníkový plyn je právě oxid uhličitý, dále pak methan, oxid dusný, fluorované uhlovodíky a fluorid sírový. Skleníkové plyny v atmosféře způsobují globální oteplování, díky jejich schopnosti absorbovat a zpětně emitovat infračervené záření.^{1,2} Jednou z možností, jak tomuto trendu zabránit, zmírnit dopad skleníkového efektu a zlepšit klimatické podmínky na Zemi, je snížení koncentrace CO₂ v ovzduší jeho dalším využitím. V současné době je ale celosvětově využíváno pouze zanedbatelné množství CO₂ ve srovnání s množstvím produkovaného „antropogenního“ CO₂, které činí 32 000 tun ročně.¹

Využití CO₂ může být dvojitý - konverze CO₂ na palivo a další chemikálie nebo přímé (fyzikální) využití.³ CO₂ se přímo využívá například na sycení nápojů, jako suchý led, rozpouštědlo, do hasících přístrojů, jako chladivo nebo ke sváření. Přímé využití CO₂ je však vzhledem k jeho produkci jako odpadu nízké a má tak celkově nevýznamný efekt na snížení koncentrace CO₂ v atmosféře.

CO₂ představuje výchozí surovinu pro výrobu energeticky významných látek *hydrogenací CO₂* jako je oxid uhelnatý, uhlovodíky (methan aj.), alkoholy (methanol aj.). O mechanismech a možných produktech katalytické hydrogenace CO₂ bude pojednáno v dalších kapitolách věnovaných produkci syntézního plynu (CO + H₂), methanu a methanolu. Kromě hydrogenace je CO₂ vhodný pro výrobu epoxidů cykloadiční reakcí, karbonylaci aminů nebo alkoholů, kopolymeraci CO₂ s organickými molekulami apod.^{2,3} Methanol, dimethylether a dimethylkarbonát se jeví jako energeticky nejvýznamnější produkty, které by mohly v budoucnu nahradit fosilní paliva.⁵ V těchto procesech se molekula CO₂ rozpadá a reaguje s dalšími látkami při specifických podmínkách.^{2,4}

Oxid uhličitý je nepolární molekula se 16e⁻, obsahuje dvě polární C-O vazby. CO₂ má dvě možná reakční místa - uhlíkový atom je elektrofilní, zatímco kyslíkové atomy nukleofilní, což umožňuje aktivaci nebo konverzi molekuly CO₂.¹ Při využití CO₂ je dbáno na šetrnost k přírodě, produkci průmyslově významných chemikálií a recyklaci CO₂ jako obnovitelného zdroje uhlíku.^{1,2} Pro konverzi CO₂ na další chemikálie je

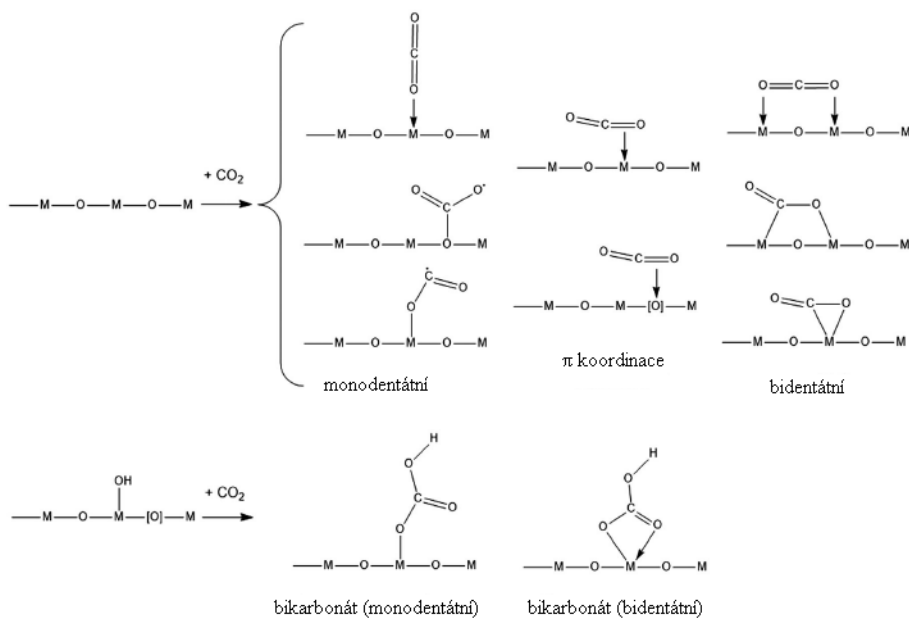
zapotřebí aktivní katalyzátor a efektivní reakční podmínky. Využívá se tedy reakce CO_2 s látkami, které mají vyšší volnou Gibbsovu energii než CO_2 (např. H_2 nebo CH_4), což vyplývá z termodynamiky konverze CO_2 .³

2.3.1. Mechanismy hydrogenace CO_2

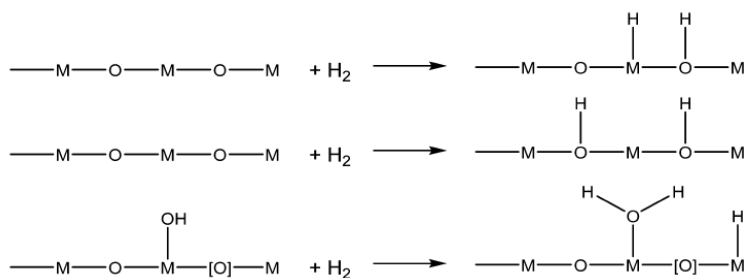
Materiály, které vykazují aktivitu při katalytické hydrogenaci CO_2 na energeticky významné produkty, jsou nejčastěji oxidy kovů. Kovy představují velkou část periodické tabulky, jejich využití však není spojeno pouze s jejich hojným výskytem, stabilitou, cenou nebo možností připravit je v nanostrukturované formě. Nejdůležitější je hlavně možnost kontroly defektů ve struktuře kovů, které ovlivňují jejich vlastnosti, funkci a další využití.⁴

CO_2 se může adsorbovat na povrch kovového oxidu MO_x koordinací na jeden nebo dva přilehlé atomy kovu prostřednictvím kyslíkových atomů CO_2 . Uhlíkový atom CO_2 může rovněž interagovat s povrchovými kyslíkovými atomy oxidu. V případě nestechiometrických oxidů $\text{MO}_x[\text{O}]_z$ na povrchové vakantní pozice (vakance O_2) může být naadsorbován uhlíkový nebo kyslíkový atom CO_2 . Stejně tak u nestechiometrických oxidů $\text{MO}_x[\text{M}]_z$ na povrchové vakantní pozice (vakance kovu) může být naadsorbován uhlíkový nebo kyslíkový atom CO_2 . V případě hydroxidů MO_xOH_y nebo $\text{MO}_x\text{OH}_y[\text{O}]_z$ se CO_2 může vázat na povrch a vytvořit karbonát příp. bikarbonát. Všechny výše zmíněné mechanismy jsou znázorněny na obr. 10. Mechanismus a síla adsorpce závisí na prvkovém složení oxidu a jeho struktuře a defektech. Míra interakce může být slabá fyzikální až silná chemická.^{4,52}

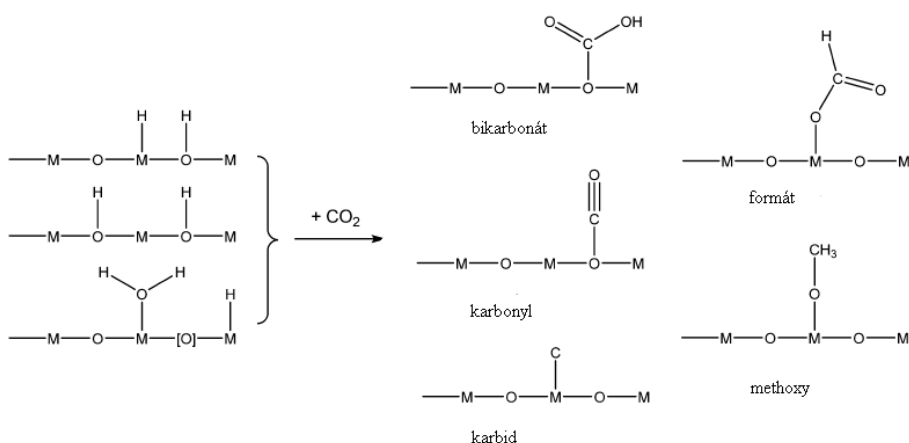
H_2 vlivem kovových oxidů disociuje heterolyticky na proton a hydridový anion nebo homolyticky na dva protony. Oba mechanismy jsou znázorněny na obr. 11. Dochází tak k aktivaci H_2 , který může následně reagovat s CO_2 . Mohou vznikat různé meziprodukty – bikarbonát, karbonyl, formát, karbid nebo methoxy sloučenina, které jsou znázorněny na obr. 12. Meziprodukty dále reagují a desorbují jako produkty katalytické hydrogenace CO_2 , kterými mohou být kyselina mravenčí, formaldehyd, methanol, oxid uhelnatý a methan.⁵²



Obr. 10: Možné mechanismy absorpce CO_2 na povrch oxidů kovů.⁴



Obr. 11: Aktivace H_2 oxidy kovů, shora dolů: heterolytická, homolytická, heterolytická disociace H_2 .⁴



Obr. 12: Možné produkty katalytické hydrogenace CO_2 , které vznikají reakcí CO_2 na povrchu oxidů kovů.⁴

2.3.2. Produkce methanu

Methan je hlavní složkou zemního plynu a významný zdroj uhlíku C1. Hydrogenace CO₂ a CO za vzniku CH₄ a vody probíhá dle rovnic:²



CO₂ i CH₄ jsou poměrně levné plyny vzhledem k jejich výskytu v přírodě. CH₄ se katalyticky přeměňuje na syntézní plyn, který využívá se k další přeměně na energeticky hodnotnější produkty.⁴¹

V současné době je syntéza plynu, který obsahuje převážně methan jednou z nejpokročilejších *technologií* tzv. „Power-to-Gas“.⁴⁹ Jde o reakci H₂ a CO₂, za vzniku plynu bohatého na CH₄ (> 95 obj. %), tzv. syntetického zemního plynu SNG (= syntetic natural gas → „Power-to-SNG“).⁴⁶ CH₄ se získává rovněž tzv. Sabatierovou reakcí, která probíhá dle rovnice (12), potřebný H₂ se získává elektrolýzou vody. Zemní plyn se v chemickém průmyslu využívá převážně jako výchozí surovina pro produkci syntézního plynu (směs CO a H₂) metodou SMR (viz. kapitola produkce syntézního plynu). Největší výtěžek Sabatierovy reakce je při 250 °C. Vzniklý SNG obsahuje také vodu, H₂ a CO₂. Po odstranění vody může být SNG přiváděn do sítě zemního plynu.

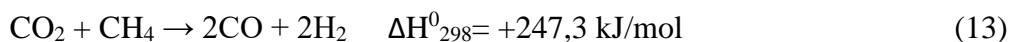
Pro hydrogenaci CO₂ za vzniku methanu byla navržena řada katalyzátorů.⁴⁶ Nejvhodnější jsou katalyzátory obsahující Ni – např. Ni/Ce/HNaUSY zeolit je vysoce selektivní a aktivní, aktivita roste se zvyšujícím se množstvím Ni.⁴⁷ Ni a Ru nebo Rh katalyzátory s nosičem Al₂O₃ nebo Al₂O₃ modifikované Cr/Zr představují další typy katalyzátorů, s jejichž pomocí lze dosáhnout výtěžek methanu kolem 70 % při teplotách 367-427 K.⁴⁸ Oxidy kovů Al₂O₃, MgO, TiO₂, ZrO₂, CeO₂ aj. nebo molekulární síta MCM-41, SBA-15 aj. ve spojení s Ni vykazují také velmi dobrou katalytickou aktivitu. Problém výše zmíněných katalyzátorů je nedokonalé rozptýlení částic Ni a také spékání částic při vyšších teplotách. Byl navržen katalyzátor Ni-Al LDH, který těmto problémům předchází. Jde o dvoudimenzionální LDHs („layered double hydroxides“) se strukturou [M^{II}_(1-x)M^{III}_x(OH)₂]^{x+}[A_{x/n}ⁿ⁻]_mH₂O, kde M^{II} představuje dvojmocný kation (Mg, Ni aj.), M^{III} představuje trojmocný kation (Al, Fe aj.) a Aⁿ⁻ anion.⁵⁰ Ni-Al LDH katalyzátory jsou

vhodné a velmi účinné jak pro konverzi CO₂ na CH₄, tak také pro následnou konverzi CH₄ na syntézní plyn.⁵¹

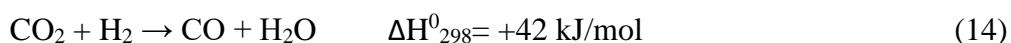
2.3.3. Produkce syntézního plynu

Syntézní plyn vzniká tradičně oxidací uhlíkatých surovin jako je zemní plyn, ropné zbytky, biomasa nebo uhlí. Jedná se o směs H₂ a CO. Syntézní plyn se dále zpracovává na hodnotnější chemikálie a paliva tzv. Fisher-Tropschovým procesem (viz dříve).¹⁵ CO₂ lze rovněž využít k produkci syntézního plynu, a to reakcí s methanem. Existuje řada technologií, jejichž výběr pak ovlivňuje konečné složení produktů. Technologie, které se nejčastěji používají, jsou: SMR („steam-methane reforming“), DMR („dry-methane reforming“), ATR („auto-thermal reforming“) a POX („partial oxidation“). Přeměnou CO₂ vzniká syntézní plyn s poměrem H₂ a CO 2:1, což je pro Fisher-Tropschovu syntézu optimální poměr. Vedlejším produktem je často voda.²

Při částečné oxidaci CH₄ na Rh katalyzátoru dochází k více než 77% konverzi CO₂ na CO a poměr H₂ a CO je 1-2 v závislosti na molárním poměru O₂/CH₄ a CO₂/O₂.⁴² Oxidace probíhá zjednodušeně dle rovnice:⁴¹



Katalyzátory In₂O₃ a Ga₂O₃ byly studovány pro přeměnu CO₂ na CO prostřednictvím tzv. zpětné reakce produkce vodíku („reverse water-gas shift reaction“, rWGS)³⁹, dle rovnice:³⁴

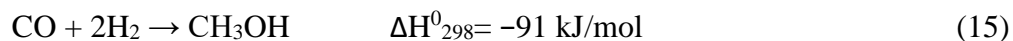


Katalyzátor In₂O₃ byl v tomto případě aktivnější, přeměna CO₂ byla asi 35 %.⁴³ Další vhodné katalyzátory jsou Pt/Ni, aktivní uhlí, LaNi_{0,95}Ru_{0,05}O₃²⁹ nebo vysoce aktivní Cu-Ni/γ-Al₂O₃ (přeměna CO₂ až 56 %).⁴⁴ Výsledky ukazují, že využití CO₂ pro produkci kapalných paliv a chemikálií je možné.²

2.3.4. Produkce methanolu

Methanol je využíván v medicíně, farmacii, barvivech, plastech apod. Methanol je také výchozí látka pro výrobu dimethyletheru a dimethylkarbonátu, dalších energeticky významných sloučenin. Průmyslově je vyráběn přeměnou syntézního plynu (především

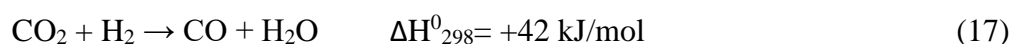
CO a H₂) za přítomnosti např. Cu-Zn katalyzátoru při 5-10 MPa a 200-300 °C, dle rovnice:³



V poslední době je výzkum spíše zaměřen na výrobu methanolu z CO₂ (katalytická hydrogenace CO₂), dle rovnice:³



Jde však o velkou výzvu z důvodu vysoké aktivační energie CO₂, reakce navíc může být doprovázená zpětnou reakcí za vzniku vody („reverse water-gas-shift reaction“, rWGS), dle rovnice:³⁴



Z termodynamiky vyplývá, že množství vzniklého methanolu roste s klesající teplotou, protože vznik methanolu je exotermní děj, zatímco zpětná reakce je endotermní. Nicméně až teplota vyšší než 240 °C způsobí aktivaci CO₂ k produkci methanolu, díky jeho inertním vlastnostem a nízké reaktivitě. Při vysoké teplotách je však upřednostněna syntéza vedlejších produktů, jako jsou další alkoholy a uhlovodíky, zároveň klesá selektivita.

Pouze vysoce efektivní katalýza může zvýšit produkci methanolu, a naopak zabránit vzniku vedlejších produktů. Vznik vody při zpětné reakci snižuje produkci methanolu, vznikající voda totiž působí jako inhibitor. Katalyzátory využívané pro katalytickou hydrogenaci CO₂ jsou převážně modifikací katalyzátorů využívaných pro hydrogenaci CO. Katalytická aktivita hydrogenace CO₂ závisí na: struktuře kovu a katalyzátoru, monodisperzitě kovových částic katalyzátoru, distribuci kovu na nosiči, růstu částic během reakce, ploše povrchu katalyzátoru, aktivních místech na katalyzátoru, stabilitě a životnosti katalyzátoru, typech promoteru a nosiče.³⁴

Významným katalyzátorem pro hydrogenaci CO₂ za vzniku methanolu je Cu/ZnO/Al₂O₃ připravený koprecipitací. Měď se využívá z důvodu její cenové dostupnosti, Cu⁺ a Cu⁰ navíc představují vysoce aktivní a selektivní katalytická místa. Měď samotná však není dostačující. Al₂O₃ vystupuje jako strukturní promoter, zvyšuje celkovou plochu povrchu, distribuci Cu na povrchu, mechanickou stabilitu kompozitu a zabraňuje sliňování Cu částic.³⁵ Al₂O₃ je však hydrofilní a projevuje se zde negativní

efekt vznikající vody.³⁶ ZnO se využívá v optimálním poměru 30:70 (ZnO/Cu), vyplňuje místa mezi Cu částicemi a usnadňuje jejich rozptýlení.³ Některé výzkumy uvádějí, že ZnO přenáší OH skupiny k Cu částicím během syntézy methanolu.³⁷ Jiné zas, že ZnO vystupuje jako nosič a disperzní činidlo, které kontroluje poměr Cu^+/Cu^0 a stabilizuje Cu^+ , aniž by měnil strukturu Cu.³⁸ Kromě ZnO se používá také ZrO_2 , CeO_2 a Ga_2O_3 . CuO/ZrO_2 má dokonce lepší katalytické vlastnosti než Cu/ZnO .³² Ga_2O_3 je slibný promoter z hlediska jeho redoxních vlastností, může indukovat silnou interakci mezi kovem a povrchem Ga_2O_3 , která usnadňuje přenos elektronů a zvyšuje aktivitu při produkci methanolu.³⁹ Systémy $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$, $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a vícesložkové systémy jsou rovněž vhodné pro hydrogenaci CO_2 za vzniku methanolu.⁴⁰ Dalšími vhodnými kandidáty jsou katalyzátory obsahující paladium – $\text{Pd}/\text{ZnO}/\text{MWCNTs}$ (vícestěnné uhlíkové nanotrubičky), $\text{Pd}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nebo $\text{Pd}/\text{SiO}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.^{40,41} Nedávné studie poukazují na katalyzátory In_2O_3 , které vykazují unikátní katalytickou aktivitu a vysokou CH_3OH selektivitu bez vedlejšího produktu CO .⁵³ Kromě čistého In_2O_3 , je aktivní i $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ a také $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.^{54,55,56} Poslední zkoumané katalyzátory pro hydrogenaci CO_2 jsou „core-shell“ $\text{CuIn}@/\text{SiO}_2$ struktury, které vykazují obzvláště vysokou CH_3OH selektivitu.⁹

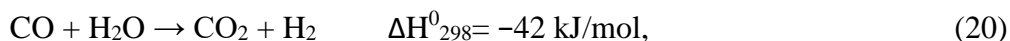
Produkce methanolu prostřednictvím konverze CO_2 se již v dnešní době využívá v průmyslovém měřítku. Nizozemská firma BioMCN již od roku 2010 produkuje biomethanol z biomasy, roční produkce je asi 800 000 tun. Nevyužívají přímo CO_2 , ale surový glycerol, který vzniká jako vedlejší produkt při výrobě bio-dieselu, ten je přeměněn na biomethanol BioMCN procesem dle následujících rovnic:



Společnost Mitsui Chemical Inc. v Japonsku vyprodukuje 100 tun methanolu ročně, pro přímou konverzi CO_2 vyvinuli svůj vlastní katalyzátor. Na Islandu, Carbon Recycling International (CRI), využívá CO_2 ze spalin a elektřiny z geotermálních elektráren k výrobě methanolu pro automobily. H_2 generují elektrolýzou vody za využití elektřiny z elektrárny. Roční produkce methanolu je asi 4000 tun.³ Společnost Fanaravan Petrochemical v Íránu vyprodukuje 1 milion tun methanolu ročně konverzí CO_2 . Odebírají 610 kT zemního plynu a 268 kT CO_2 ročně od dvou petrochemických společností.²

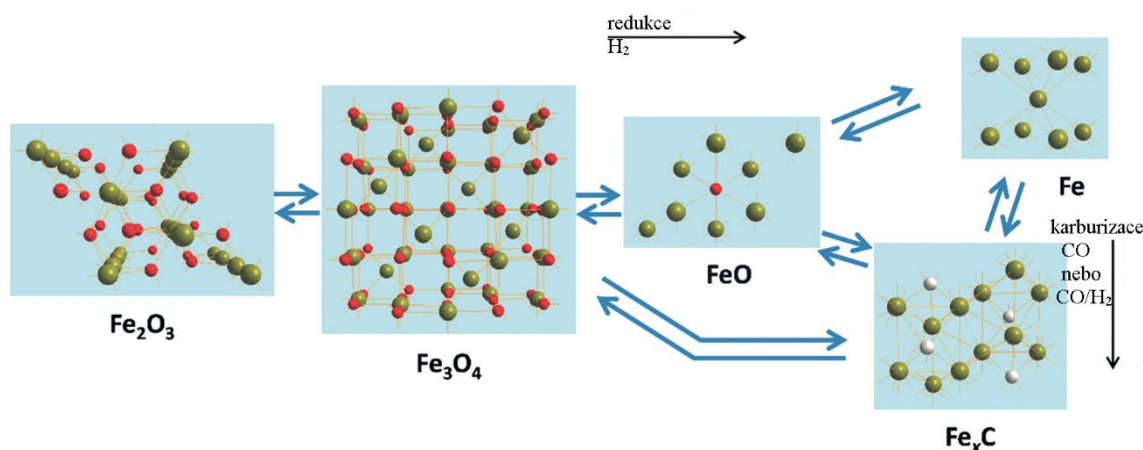
2.3.5. Železo – katalyzátor pro hydrogenaci CO₂

Železo je po kobaltu nejvíce studovaným katalytickým kovem pro Fischer-Tropschův a CO₂ hydrogenační proces. Katalyzátory obsahující železo podporují reakci vody s CO za produkce vodíku (water gas-shift reaction“, WGS) dle rovnice:



což je žádoucí v případech, kdy je upřednostňován rovnovážný stav CO a CO₂. Tedy v případě hydrogenace syntézního plynu bohatého na CO (Fischer-Tropschův proces) nebo přímé hydrogenace CO₂.⁷ Katalyzátory obsahující železo mají schopnost adsorbovat a aktivovat CO₂, což je rozhodující.⁸ Fe^{III} je redukován prostřednictvím H₂ na Fe^{II}. Ve struktuře oxidu tak vznikají vakance kyslíkových atomů, které se stávají aktivními místy pro CO₂.⁵⁷

Příprava katalyzátorů obsahujících železo často zahrnuje proces kalcinace, při níž vznikají oxidy železa. Přednostně vzniká oxid železitý ve formě α-Fe₂O₃ (hematitu). Při redukci za přítomnosti H₂ atmosféry a vysokých teplot dochází ke vzniku Fe₃O₄ (magnetitu), FeO (wustitu) a Fe⁰, což je znázorněno na obr. 13. Transformace oxidů železa na karbidy probíhá za přítomnosti CO nebo CO/H₂.⁷



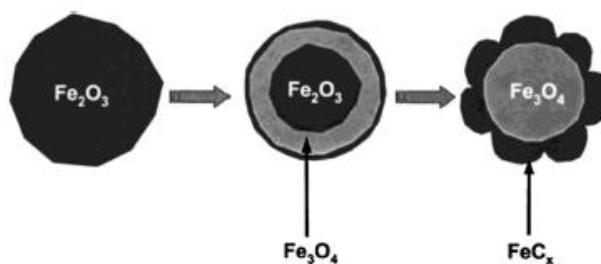
Obr. 13: Různé formy sloučenin železa, které mohou vznikat v průběhu Fischer-Tropschova procesu nebo CO₂ hydrogenace.⁷

Klíčovým parametrem katalyzátoru je i velikost částic aktivní fáze. Velikost částic závisí především na předúpravě a syntéze katalyzátoru. Vyšší katalytickou aktivitu typicky vykazují (nano)částice s větší plochou povrchu, a tedy i větším množstvím katalytických míst. V případě katalyzátorů obsahujících železo není tento problém zcela

jasný a je zde zaznamenán i opačný trend. Se snižující velikosti nanočástic může dojít i ke snížení katalytické aktivity, což je dáno vznikem neaktivní smíšené oxidové fáze - křemičitanů nebo hlinitanů v případě použití nosiče SiO_2 nebo Al_2O_3 nosiče, které se typicky používají v kombinaci s katalyzátory obsahujícími železo.⁷

Magnetit je považován za značně aktivní katalyzátor pro rWGS reakci.⁵⁷ Jiné studie však uvádějí, že aktivní je především amorfní FeO_x .⁸ Vysoká účinnost hydrogenace je zaznamenána při použití alkalického promotoru, který stabilizuje redukované formy oxidu železitého před re-oxidací při kontaktu se vznikající vodou během hydrogenace. Nicméně už přítomnost oxidů železa je často dostatečná k efektivní katalýze.⁵⁸

Oxidy železa jsou často označovány spíše jako prekurzory sloučenin, které vykazují katalytickou aktivitu. Aktivní složky (převážně karbidy) vznikají při podmínkách hydrogenačního procesu na povrchu pravděpodobně neaktivního jádra oxidu železa. Vzniká tzv. core-shell $\text{FeO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$ struktura (obr. 14).⁷



Obr. 14: Schématické znázornění core-shell struktury $\text{FeO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$, která se tvoří v průběhu hydrogenačního procesu.⁷

III. Experimentální část

Experimentální část této diplomové práce je věnována studiu katalytické hydrogenace CO₂. Jsou studovány čtyři různé katalyzátory obsahující oxidy železa, jejich vlastnosti, a především jejich katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO₂.

3.1. Chemikálie

V následující tabulce (tab. 2) jsou uvedeny všechny použité chemikálie, jejich molekulová hmotnost, výrobce a čistota.

Tab. 2: Použité chemikálie, jejich molekulová hmotnost, výrobce a čistota

Chemikálie	Molekulová hmotnost (g/mol)	Výrobce	Čistota
Helium	4,00	SIAD	99,998 %
Chlorid železnatý	126,75	Sigma-Aldrich	98 %
Kalibrační směs (5 % CO ₂ , 5 % H ₂ , 2 % CO, 2 % CH ₄ , 1 % ethan, 1 % ethen, 1 % propan v He)	-	SIAD	99,99 %
Kyselina šťavelová dihydrát	90,03	Penta	p. a.
N, N – dimethylacetamid (DMA)	87,12	Merck	99 %
Oxid hlinitý	101,96	Sigma-Aldrich	98 %
Oxid křemičitý	60,08	Penta	p. a.
Oxid uhličitý	44,01	SIAD	99,998 %
Oxid železitý	159,69	Sigma-Aldrich	99 %
Vodík	1,01	SIAD	99,8 %

3.2. Přístrojové vybavení

Infračervená spektra byla měřena na **iS50 FT-IR spektrometru** od firmy Nicolet. Tento spektrometr je vysoce flexibilní, lze na něm měřit v módech FT-IR, ATR i Raman. Rozsah měření je od vzdálené IR oblasti až po viditelnou oblast.⁵⁹ Vzorky oxidů železa byly měřeny technikou ATR.

Ramanova spektra byla měřena na **DXR Ramanově spektroskopu** od firmy Thermo Scientific. Přístroj využívá excitační lasery 633 nm a 780 nm.⁶⁰

Sorpce plynu byla měřena na přístroji **3Flex Surface Characterization** od firmy Micromeritics. Adsorpční-desorpční izotermy byly měřeny při 77,3 K až do saturačního tlaku N₂. Pro výpočet specifické plochy povrchu materiálů byl použit klasický BET (Brunauer–Emmett–Teller) model. Pro vyjádření porozity byl použit model „N₂-cylindrické póry-povrch oxidů“.⁶¹

Mikroskopické snímky vzorků byly pořízeny na **skenovacím elektronovém mikroskopu HITACHI SU 6600** (SEM), který poskytuje rozlišení až 1,3 nm a zvětšení 60 – 600 000x.⁶² Pro **transmisní elektronovou mikroskopii** byl použit přístroj **Jeol 2100** (TEM), který poskytuje rozlišení až 0,19 nm a zvětšení 1000 – 800 000x.⁶³

Termické vlastnosti vzorků byly měřeny na přístroji **Thermal Analyzer SDT650** od firmy TA Instruments. Zařízení umožňuje simultánně měřit tepelný tok (DSC) a váhové změny během analýzy (TGA).⁶⁴ DSC/TGA křivky byly měřeny v teplotním rozsahu 70 - 800 °C v atmosféře N₂, teplotní rampa byla 10 °C/min.

Fázové složení vzorků bylo stanoveno na **RTG práškovém difraktometru Empyrean** od firmy Malvern Panalytical. Pro oxidy železa před katalýzou byla navíc měřena vysokoteplotní XRD analýza při teplotách 25 - 375 °C ve dvou po sobě jdoucích cyklech, teplotní rampa byla 50 °C. Díky realizaci těchto experimentů v atmosféře vodíku bylo možné sledovat průběh redukce těchto oxidů v závislosti na teplotě.

Fázové složení oxidů železa bylo určeno měřením na **Mössbauerově spektrometru** vyvinutém na pracovišti Katedry experimentální fyziky UP. Kromě fázového složení lze analýzou určit valenční a spinové stavy atomů Fe, rozlišit strukturální pozice atomů Fe nebo určit jejich magnetické stavy.⁶⁵

Vzorky byly po katalytické reakci uchovávány v **rukavicovém boxu** od firmy GS Systemtechnik GmbH. V boxu je dusíková atmosféra, která zabraňuje reoxidaci vzorků.

Katalytická aktivita byla měřena na přístroji **Microactivity EFFI** od firmy PID Eng&Tech, který je zobrazen na obr. 15. Jedná se pravděpodobně o nejpokrokovější komerčně dostupný mikroreaktor, který umožňuje studovat katalytické reakce v plynné fázi v širokém rozsahu teplot a tlaků s gramovými množstvími katalyzátoru..⁶⁶



Obr. 15: Mikroreaktor Microactivity EFFI (vlevo)⁶⁶.

Kvalitativní i kvantitativní analýza produktů katalytických reakcí byla provedena na **hmotnostním spektrometru Agilent 5977B MSD**, který je napojený na **plynový chromatograf Agilent 7890B**. Byly použity dvě kolony, Shin Carbon 100/120 (2 m; 1 mm) od firmy RESTEK a Pora BOND QPT (25 m; 0,32 mm; 5 μ m) od firmy Agilent Technologies pro analýzu plyných a těžavějších produktů. Pro kvantitativní analýzu byla použita speciální kalibrační směs. Analýza produktů probíhala v hodinových intervalech.

3.3. Pracovní postupy

V rámci této diplomové práce byl dvoustupňovou syntézou připraven mesoporézní oxid železitý ve čtyřech odlišných formách. Prvním krokem syntézy byla příprava dihydrátu šťavelanu železnatého, který byl ve druhém kroku rozložen na vzduchu při 175 °C. Následně byla studována katalytická aktivita jednotlivých oxidů v reakci hydrogenace CO₂ pomocí vodíku.

3.3.1. Příprava mesoporézního oxidu železitého

Příprava oxidu železitého byla dvoustupňová. V prvním kroku byl připraven dihydrát šťavelanu železnatého, který byl připraven čtyřmi různými způsoby z hlediska využitých mechanických operací. Mesoporézní oxid železitý byl připraven v druhém kroku termální dekompozicí šťavelanu železnatého na vzduchu při 175 °C.⁶⁷

Dihydrát šťavelanu železnatého (FeC₂O₄·2H₂O) byl připraven čtyřmi odlišnými postupy:

1. K roztoku 1,579 g dihydrátu kyseliny šťavelové ve 100 ml DMA byl za stálého míchání najednou přidán roztok 1,587 g tetrahydrátu chloridu železnatého ve 100 ml vody.⁶⁷
2. K roztoku 1,579 g dihydrátu kyseliny šťavelové ve 100 ml DMA byl za stálého míchání postupně přidáván roztok 1,587 g tetrahydrátu chloridu železnatého ve 100 ml vody (2 ml/min). Výsledný čas reakce byl 50 minut.
3. K roztoku 1,579 g dihydrátu kyseliny šťavelové ve 100 ml DMA byl za stálého míchání postupně přidáván roztok 1,587 g tetrahydrátu chloridu železnatého ve 100 ml vody (0,5 ml/30s). Výsledný čas reakce byl 100 minut.
4. K roztoku 1,587 g tetrahydrátu chloridu železnatého ve 100 ml vody byl za stálého míchání najednou přidán roztok 1,579 g dihydrátu kyseliny šťavelové ve 100 ml DMA.

Vzniklá sraženina byla odstředěna na centrifuze po dobu 10 min při 6000 ot/min a následně vysušena při 333 K (60 °C) ve vakuové sušárně po dobu 12 h. Termální dekompozicí připraveného dihydrátu šťavelanu železnatého na vzduchu při 448 K (175 °C) po dobu 12 h vznikl **mesoporézní oxid železitý** (Fe₂O₃).⁶⁷

Připravené vzorky dihydrátu šťavelanu železnatého byly charakterizovány využitím technik: IR a Ramanovy spektroskopie, termické analýzy (DSC/TGA) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Připravené vzorky oxidu železitého byly charakterizovány využitím technik: IR a Ramanovy spektroskopie, skenovací (SEM) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM), termické analýzy (DSC/TGA), Mössbauerovy spektroskopie a vysokoteplotní rentgenové difrakce (XRD). Velikost povrchu a porozita oxidů byla určena technikou BET (Brunauer–Emmett–Teller). Stejnými technikami je charakterizován i komerční oxid železitý, který slouží jako reference.

3.3.2. Měření katalytické aktivity oxidů železa při hydrogenační reakci CO_2

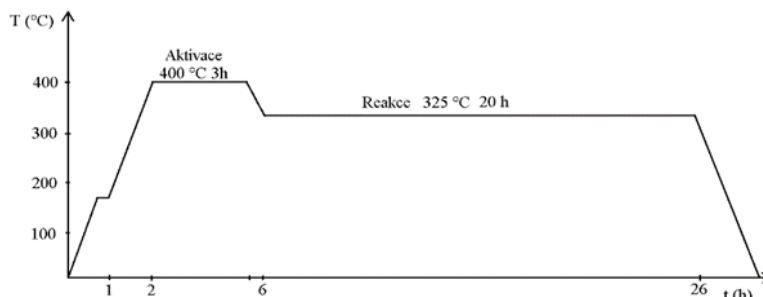
Katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO_2 byla měřena a stanovena pro všechny připravené vzorky oxidů železa i pro referenci. Hydrogenace CO_2 probíhala v plynné fázi v mikroreaktoru. Reaktorem byla ocelová kapilára o průměru 9,1 mm, v němž je umístěn katalyzátor – připravené oxidy železa. Katalyzátor byl smíchán s nosičem, kterým je SiO_2 , v poměru 1:1 (w/w). Tato směs byla navrstvena v objemu 2 ml na 1 ml sloupec Al_2O_3 oddělený skelnou vatou. Kapilára byla opatřena “wax trapem“ pro záchyt vyšších uhlovodíků. Ocelová kapilára byla uložena do pícky uvnitř “hot boxu“, což je zobrazeno na obr. 16. SiO_2 a Al_2O_3 byly před reakcí vysušeny při 150 °C v sušárně.



Obr. 16: Fotografie ocelové kapiláry v pícku uvnitř „hot-boxu“.

Před samotnou katalytickou reakcí probíhala po dobu 3 h aktivace katalyzátoru při teplotě 400 °C, během které došlo ke změnám fázového složení vzorků. Po aktivaci probíhala samotná reakce po dobu 20 h, reakční teplota byla 325 °C. Plyny H_2 a CO_2 byly

dodávány do reaktoru po celou dobu v reakčním poměru 3:1 (mol/mol), nosným plynem bylo He. Tlak byl po celou dobu reakce 1 bar. Teplotní schéma celého procesu je znázorněno na obr. 17. Produkty reakce byly analyzovány pomocí plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektroskopií (GC/MS).



Obr. 17: Schématické znázornění teplotního průběhu katalytické reakce včetně aktivace.

Pro jednotlivé vzorky byla spočítána konverze CO_2 , selektivita CH_4 , selektivita CO a STY (“space-time-yield“) pro hlavní produkty, což představuje molární množství vznikající látky za jednotku času vztahené na jednotku hmotnosti katalyzátoru [$\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]. Konverze CO_2 byla vyjádřena vztahem:

$$x_{\text{CO}_2} (\%) = \left(1 - \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]+[\text{CO}]+[\text{CH}_4]}\right) \times 100, \quad (21)$$

selektivita CH_4 :

$$s_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]+[\text{CO}]} \times 100, \quad (22)$$

selektivita CO :

$$s_{\text{CO}} (\%) = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CH}_4]+[\text{CO}]} \times 100, \quad (23)$$

a STY (“space-time-yield“):

$$\text{STY}_x = \frac{F_{\text{CO}_2} x_{\text{CO}_2} s_x}{m_{\text{kat}}} \quad (24)$$

kde $[\text{CO}_2]$ vyjadřuje koncentraci CO_2 , F_{CO_2} průtok CO_2 a m_{kat} hmotnost katalyzátoru.⁹

Během procesu aktivace i samotné reakce došlo ke změně fázového složení katalyzátoru. Jednotlivé **vzorky byly po katalýze charakterizovány** využitím technik: IR a Ramanovy spektroskopie, skenovací elektronové (SEM) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a rentgenové difrakce (XRD). Vzorky byly po katalýze uchovávány v rukavicovém boxu (atm. N_2), aby nedošlo k jejich reoxidaci na vzduchu.

IV. Výsledky

V rámci této práce byla studována příprava mesoporézních oxidů železitých, které byly připraveny dvoustupňovou syntézou ve čtyřech odlišných formách. Studována byla pak především jejich katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO_2 , která byla srovnána s aktivitou komerčního Fe_2O_3 . Pro vzorky byla stanovena konverze CO_2 , selektivita CH_4 , selektivita CO a STY (“space-time-yield“). Hodnota STY představuje molární množství vznikající látky za hodinu vztažené na jednotku hmotnosti katalyzátoru.

4.1. Charakterizace dihydrátu šťavelanu železnatého

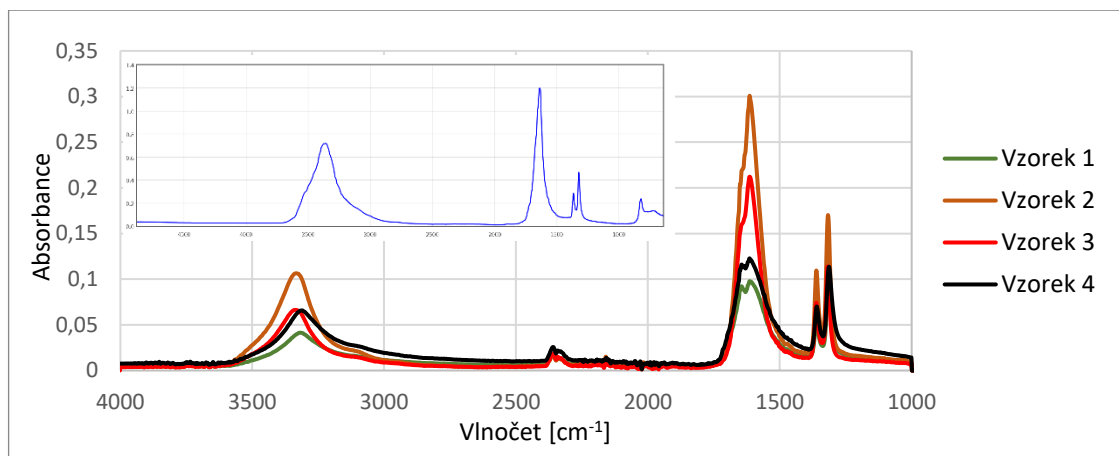
Srážením chloridu železnatého a kyseliny šťavelové byly připraveny čtyři vzorky šťavelanu železnatého. Připraveny byly čtyřmi různými způsoby z hlediska využitých mechanických operací. Jejich odlišnost je na první pohled zřejmá z obr. 18.



Obr. 18: Fotografie vzorků 1-4 a reference.

4.1.1. IR spektroskopie

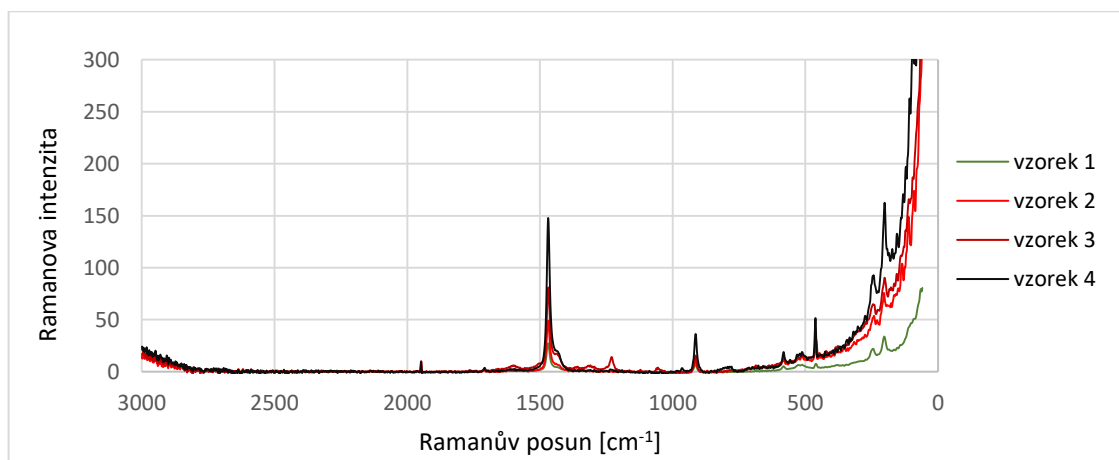
Infračervená spektroskopie potvrdila vznikající šťavelan železnatý, všechny význačné pásy ve spektru ($1320, 1360, 1610, 1630$ a 3310 cm^{-1}) se shodují s pásy spektra šťavelanu železnatého z knihovny spekter NIST (obr. 19). Vyskytují se zde navíc dva méně intenzivní peaky při vlnočtech přibližně 2400 cm^{-1} , které odpovídají molekule CO_2 , což je způsobeno hygroskopicitou vzorků. IR spektra vzorků jsou zobrazena na obr. 19.



Obr. 19: Infračervená spektra šťavelanu železnatého vzorků 1-4 a spektrum šťavelanu železnatého z knihovny spekter NIST (vlevo nahoře).⁶⁸

4.1.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie také potvrdila vznikající šťavelan železnatý. Ve spektrech se objevují všechny význačné pásy (1470, 915 a pásy okolo 1500 cm^{-1}) charakteristické pro strukturu šťavelanu železnatého (obr. 20).

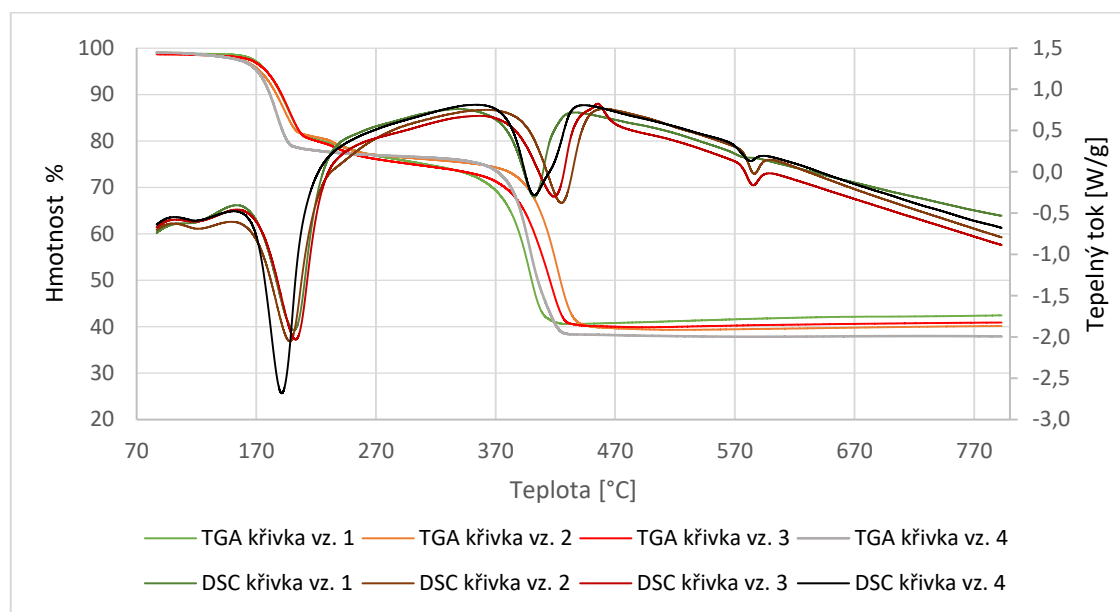


Obr. 20: Ramanova spektra šťavelanu železnatého vzorků 1-4.

4.1.3. Termická analýza

Pro vzorky dihydrátu šťavelanu železnatého byly změřeny DSC a TGA křivky. Jejich průběh je zobrazen na obr. 21. Z DSC křivek je zřejmé, že zde došlo ke třem endoeftům, které odpovídají minimům na DSC křivce. Teoreticky při 160 $^{\circ}\text{C}$ dochází k dehydrataci, teoretický hmotnostní úbytek je 20,0 % (1. děj). Termická stabilita šťavelanu železnatého je 350 $^{\circ}\text{C}$. V případě vzniku pouze hematitu je teoretický hmotnostní úbytek 55,6 % (2. děj). Vznikají zde i jiné produkty, kterými mohou být

magnetit, wüstit či karbidy. ⁶⁹ V rámci posledního děje dochází k finální přeměně produktů při teplotách asi 580 °C (3. děj), hmotnostní úbytky zde byly minimální - okolo 1 %. Hmotnostní úbytky a teploty dějů pro jednotlivé vzorky jsou shrnuty v tab. 3.



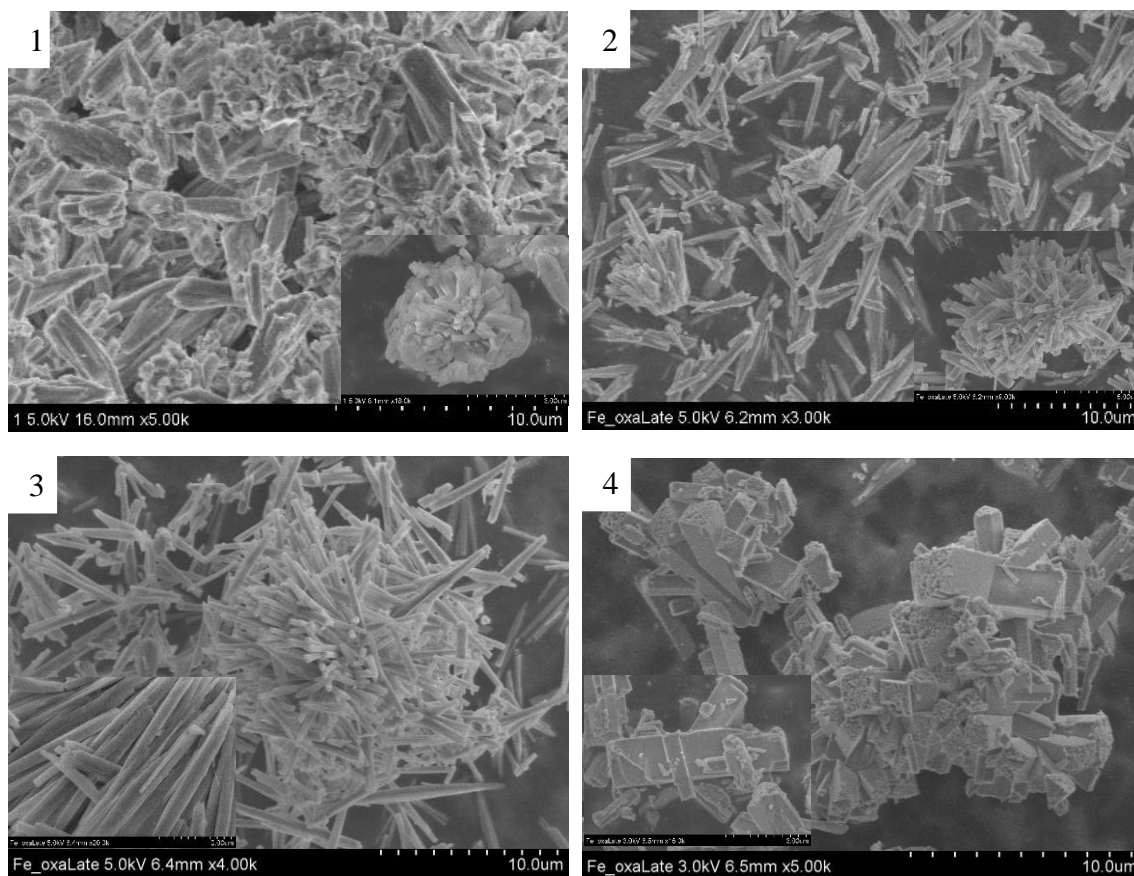
Obr. 21: DSC a TGA křivky pro vzorky šřavelanu železnatého

Tab. 3: Hmotnostní úbytky a teploty dějů pro vzorky šřavelanu železnatého při DSC/TGA analýze

		Teoreticky	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4
Hmotnostní úbytek a teplota děje	1	20,0 %	18,3 %	16,8 %	18,3 %	20,6 %
		160 °C	164 °C	165 °C	166 °C	167 °C
	2	55,6 %	58,2 %	59,1 %	59,1 %	61,1 %
		350 °C	357 °C	384 °C	380 °C	372 °C
	3		58,4 %	60,5 %	59,7 %	62,2 %
			580 °C	590 °C	584 °C	582 °C

4.1.4. SEM

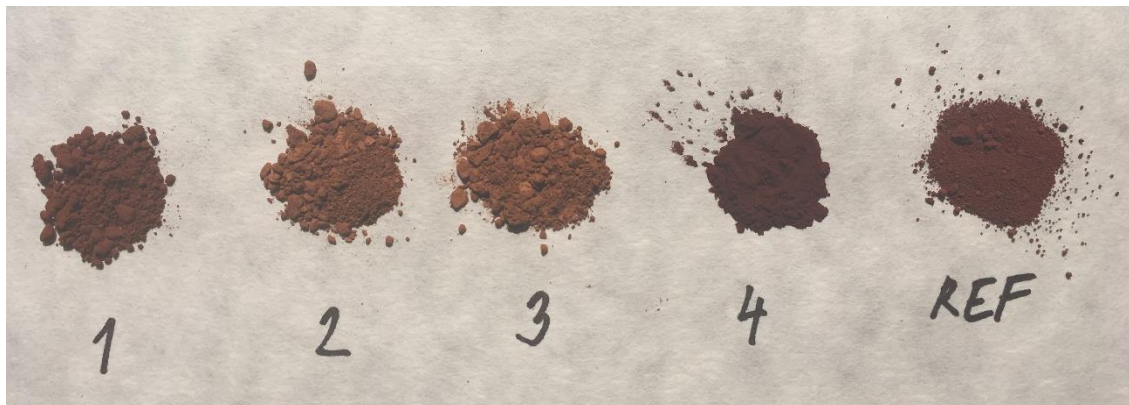
Snímky skenovací elektronové mikroskopie ukázaly rozdílnou morfologii pro jednotlivé vzorky. Všechny vzorky však tvoří hranolky různých délek a šířek, které se mají tendenci shlukovat do tvaru květů. Snímky jednotlivých vzorků jsou zobrazeny na obr. 22.



Obr. 22: SEM snímky šťavelanu železnatého pro vzorky 1-4, měřítko 10 µm, v nich menší snímky s měřítkem 3, 5, 2 a 3 µm (v pořadí pro vzorky 1-4).

4.2. Charakterizace oxidu železitého

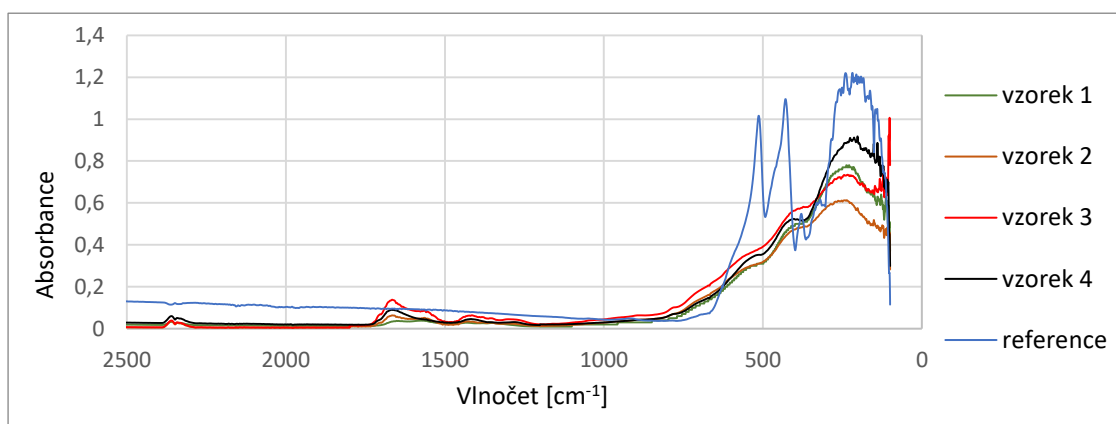
Termální dekompozicí vzorků šřavelanu železnatého byly připraveny 4 rozdílné vzorky oxidu železitého. Jejich odlišnost je na první pohled zřejmá z obr. 23. Vlastnosti jednotlivých vzorků jsou srovnávány s komerčním Fe_2O_3 (REF).



Obr. 23: Fotografie vzorků 1-4 a reference.

4.2.1. IR spektroskopie

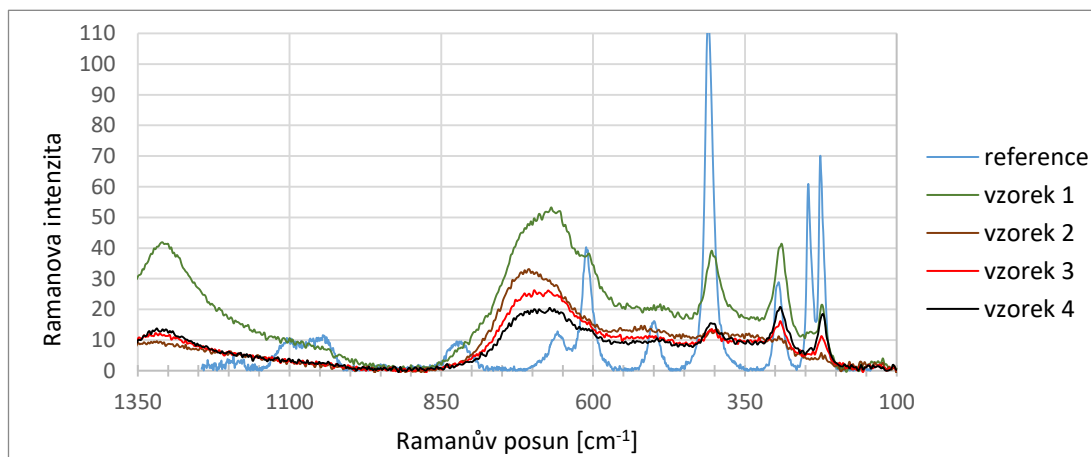
Infračervená spektra připravených oxidů železitých (vzorky 1-4) se shodují s referencí ve všech třech význačných pásích 190 , 420 a 510 cm^{-1} , které odpovídají valenčním Fe-O vibracím. Intenzita pásů referenčního vzorku je však vyšší než intenzita pásů mesoporézních vzorků. V případě připravených vzorků se zde stejně jako v případě vzorků šřavelanu železnatého objevují dva málo intenzivní pásy okolo 2400 cm^{-1} odpovídající CO_2 . Objevují se zde navíc málo intenzivní pásy ne zcela zreagovaného šřavelanu železnatého v oblasti okolo 1300 a 1600 cm^{-1} . IR spektra oxidů železitých jsou zobrazena na obr. 24.



Obr. 24: Infračervená spektra oxidů železitých vzorků 1-4 a reference.

4.2.2. Ramanova spektroskopie

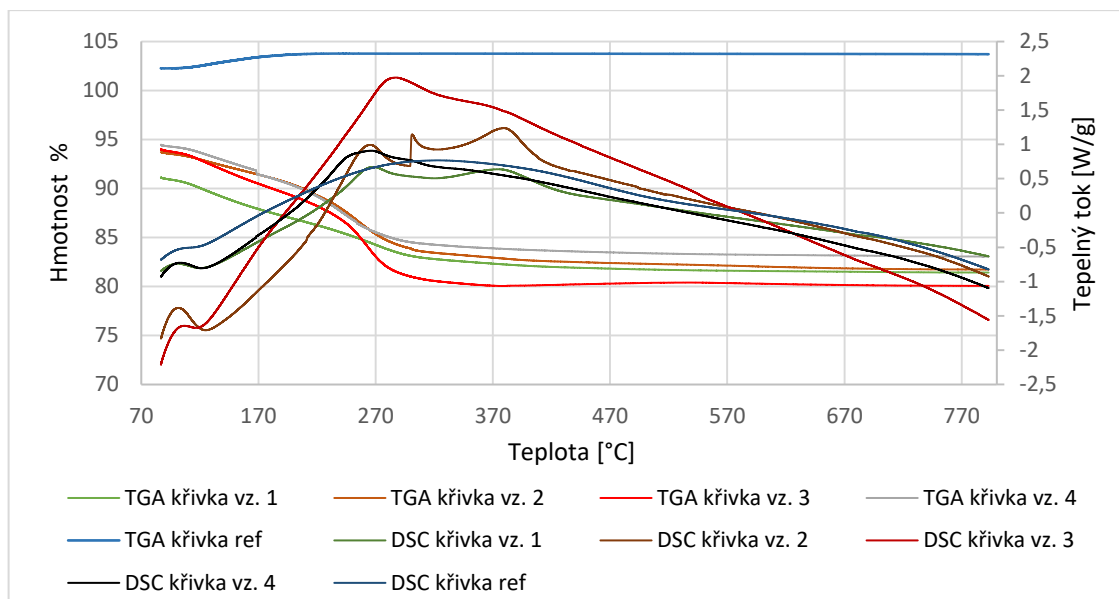
Ramanova spektra oxidů železa vzorků 1-4 se shodují téměř ve všech význačných pásích ve spektru s referencí. Pásky v oblasti $650 - 850 \text{ cm}^{-1}$ mají jiný poměr intenzit pásů u vzorků 1-4 ve srovnání s referencí. Ramanova spektra jsou zobrazena na obr. 25.



Obr. 25: Ramanova spektra oxidů železitých vzorků 1-4 a reference.

4.2.3. Termická analýza

Pro vzorky oxidů železa byly změřeny DSC a TGA křivky. Jejich průběh je zobrazen na obr. 26. Z TGA křivek vzorků 1-4 je zřejmé, že zde došlo ke snížení hmotnosti, což je zřejmě způsobeno přeměnou v kalcinačním kroku nerozloženého šťavelanu železnatého, dehydratací a také zde může docházet k rekrystalizaci oxidů železa. Hmotnost reference naopak během analýzy vzrostla. Z DSC křivek je jasné, že zde došlo k různému počtu exoeftů u jednotlivých vzorků. Detailnější informace o produktech při redukci vzorků vodíkem poskytla vysokoteplotní XRD (viz. dále).



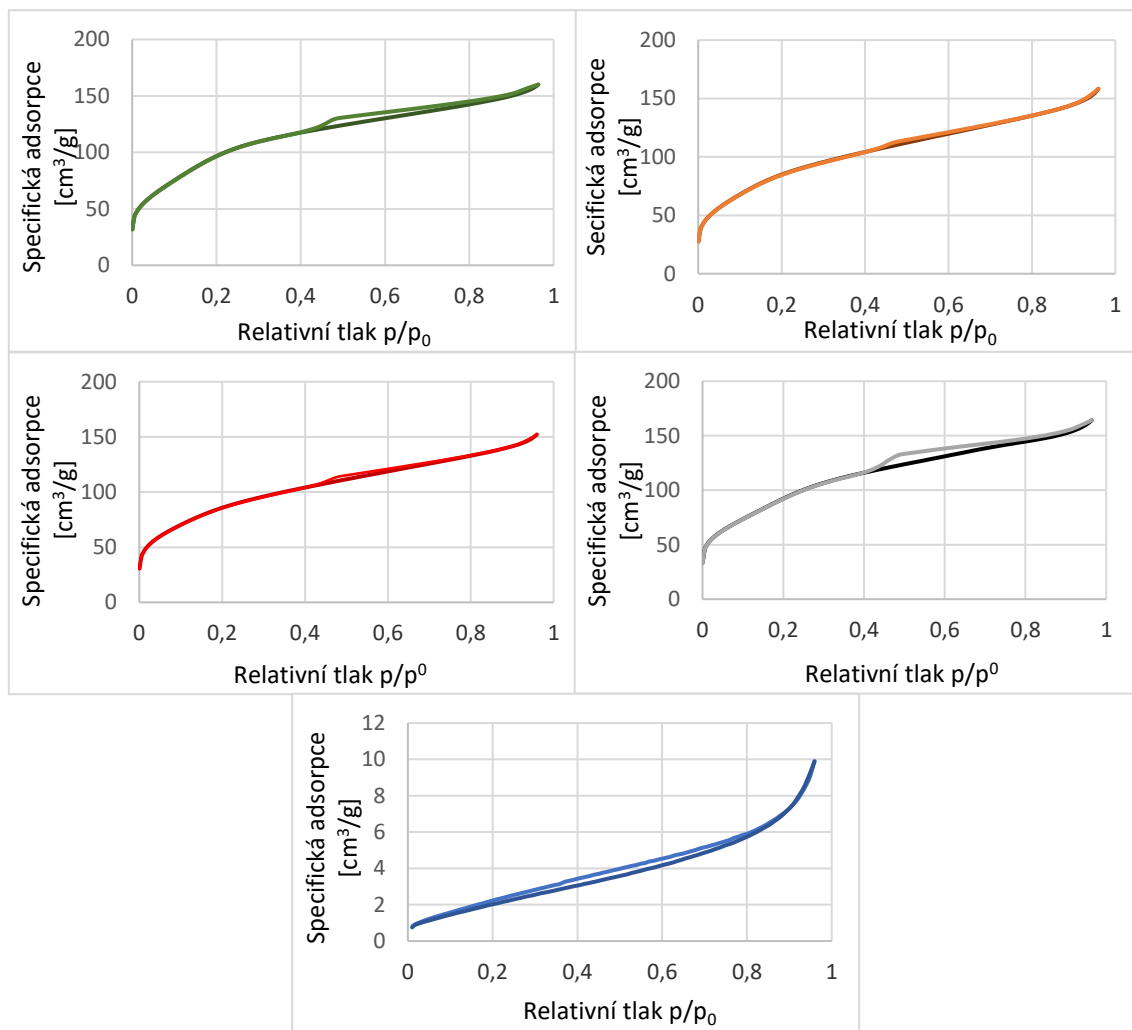
Obr. 26: TGA a DSC křivky oxidů železa pro vzorky 1-4 a referenci

4.2.4. Měrný povrch na základě sorpce plynu (N₂)

Pro vzorky oxidů železitých byla změřena **fyzisorpce N₂**. Adsorpční a desorpční izotermy pro jednotlivé vzorky jsou zobrazeny na obr. 27. Z hystereze na křivkách je zřejmé, že připravené materiály jsou porézní. Z velikosti pórů zase, že jde o mesoporézní materiály. Připravené vzorky mají specifickou plochu povrchu více než 30x větší než referentní Fe₂O₃, což je pro efektivní katalyzátory významný parametr. Velikost pórů a plochy povrchů jsou uvedeny v tabulce 4, podtržené hodnoty velikosti pórů jsou póry s největším zastoupením ve vzorku.

Tab. 4: Specifická plocha povrchů a velikost pórů jednotlivých oxidů železitých

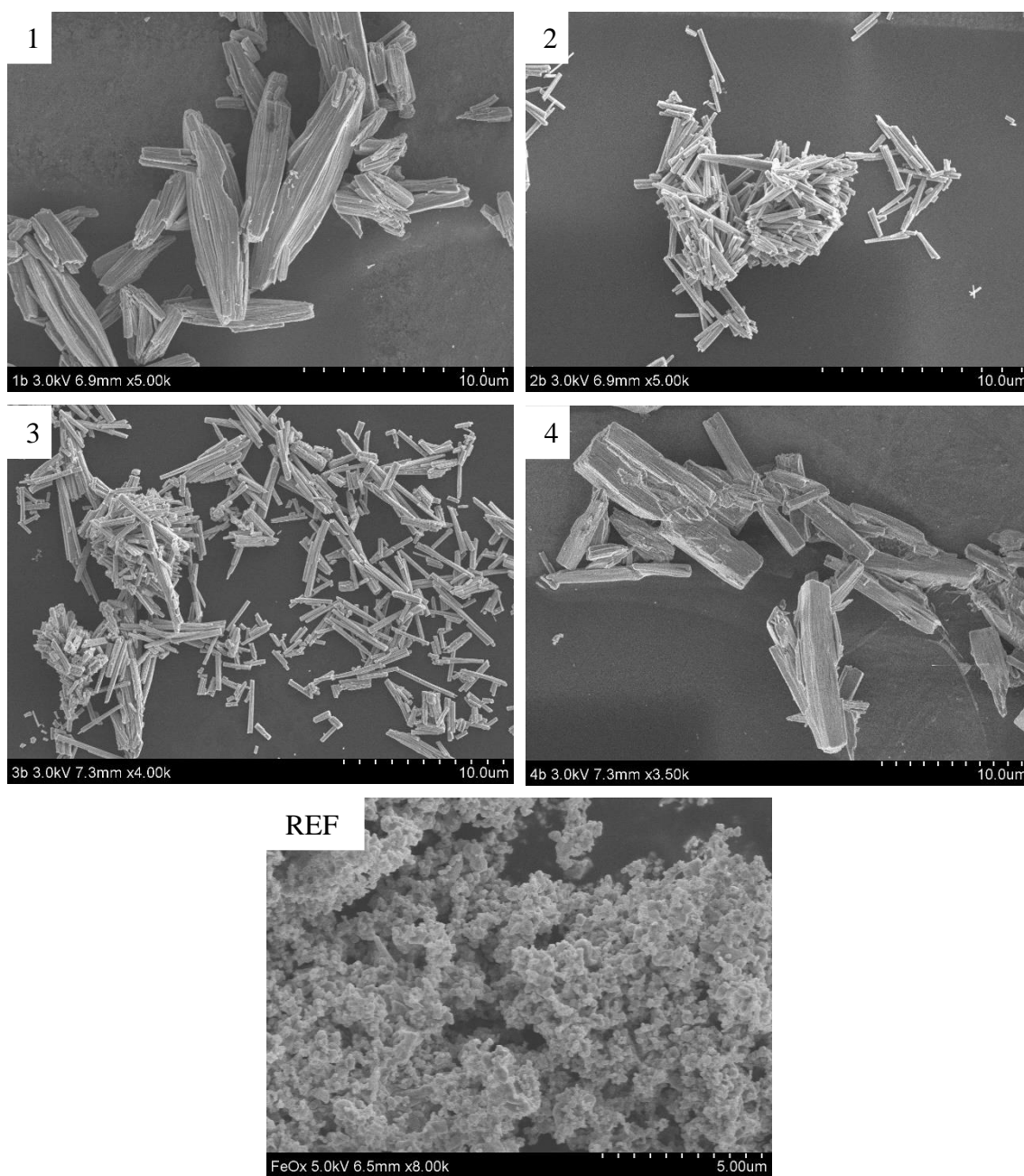
Specifická plocha povrchu [m ² /g]	1	2	3	4	REF
	383,9	327,6	324,0	358,8	10,1
Velikost pórů [nm]	<u>2,2</u> - 10	<u>2,3</u> - 9	<u>2,5</u> - 11	<u>2,5</u> - 20	<u>4</u> - 10



Obr. 27: Adsorpční a desorpční izotermy oxidu železitého pro vzorky 1-4 a referenci (v daném pořadí).

4.2.5. SEM

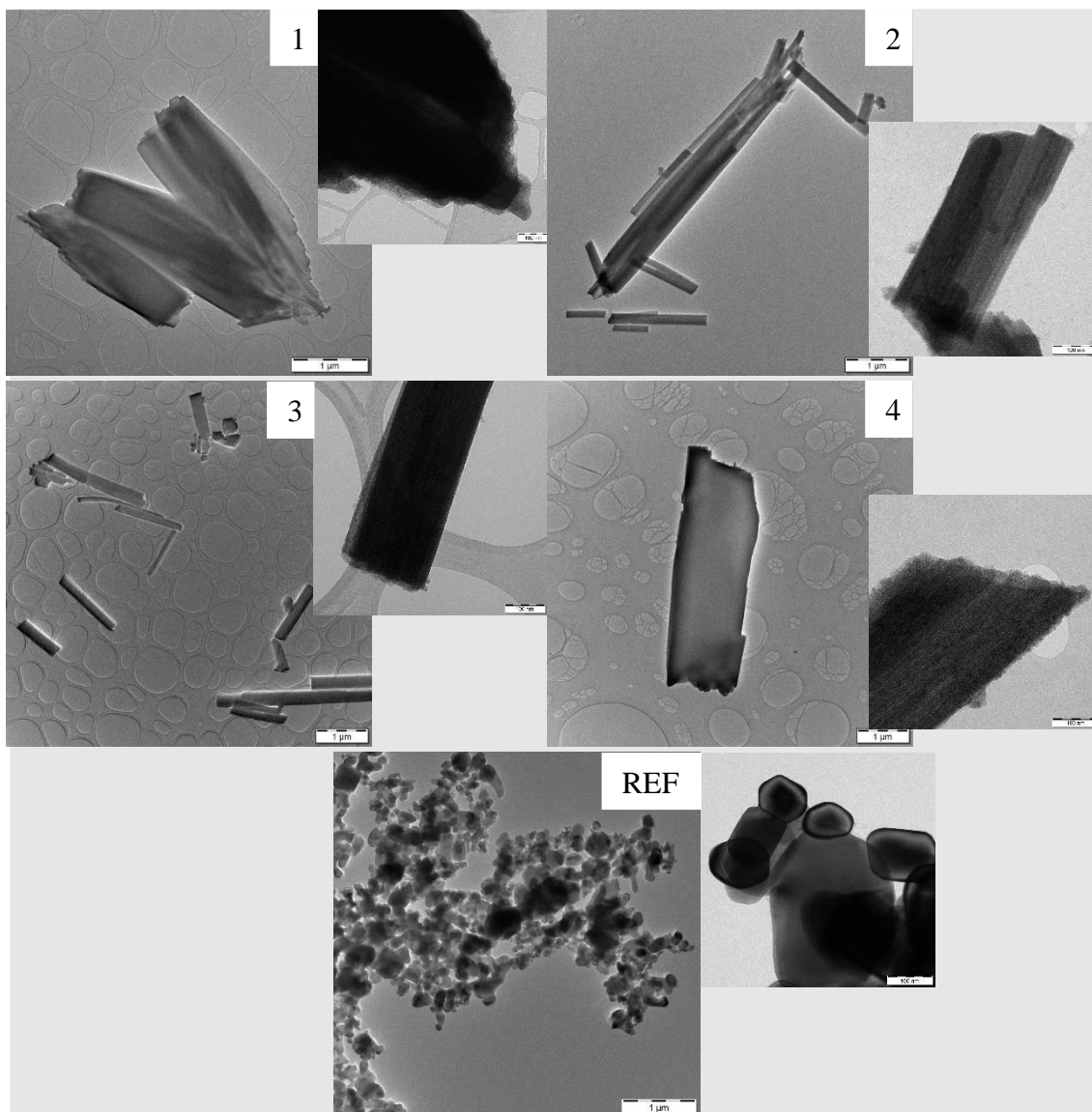
Ze snímků skenovací elektronové mikroskopie je zřejmé, že morfologie jednotlivých vzorků je odlišná, ale shodná s příslušnými prekurzory (vzorky šřavelanu železnatého). Vzorky 1-4 tvoří hranolky různých délek a šířek. Morfologie referentního vzorku je zcela odlišná, částice jsou kulovité a tvoří shluky. Snímky jednotlivých vzorků jsou zobrazeny na obr. 28.



Obr. 28: SEM snímky vzorků oxidů železa pro vzorky 1-4 (měřítko 10 μm) a referenci (měřítko 5 μm).

4.2.6. TEM

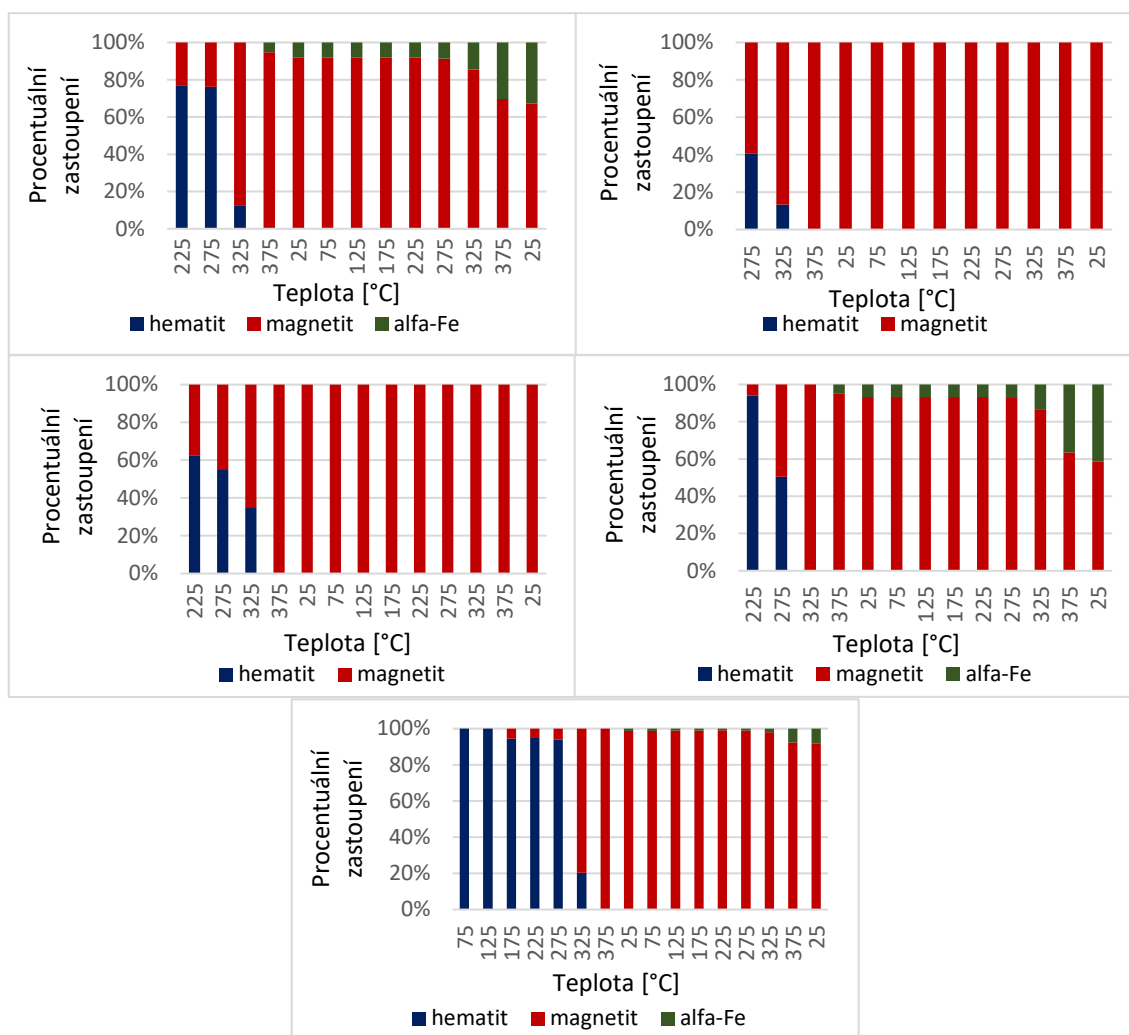
Snímky z transmisní elektronové mikroskopie poskytují detailnější pohled na jednotlivé vrstvy ve struktuře vzorků oxidů železa. TEM snímky oxidů železa jsou zobrazeny na obr. 29.



Obr. 29: TEM snímky oxidů železa vzorků 1-4 a referenci (větší snímky měřítko 1 μm, menší snímky měřítko 100 nm).

4.2.7. Vysokoteplotní XRD

Pro vzorky oxidů železa byla změřena vysokoteplotní rentgenová difrakce, z níž jde vidět rozdílné chování vzorků v redukční atmosféře H_2 . Zatímco u vzorků 1, 4 a referencie probíhá redukce na magnetit, poté až na kovové železo, vzorky 2 a 3 se redukují na pouze na magnetit. Z tohoto odlišného chování lze předpokládat i rozdílná aktivita vzorků při hydrogenační reakci. Redukce probíhá ve dvou cyklech, zastoupení jednotlivých fází je zobrazeno na obr. 30. Krystalická forma hematitu a případně magnetitu se u vzorků formuje až při vyšších teplotách v 1. cyklu, což je důvod, proč při nižších teplotách ve vzorku nebyla identifikována žádná krystalická fáze.



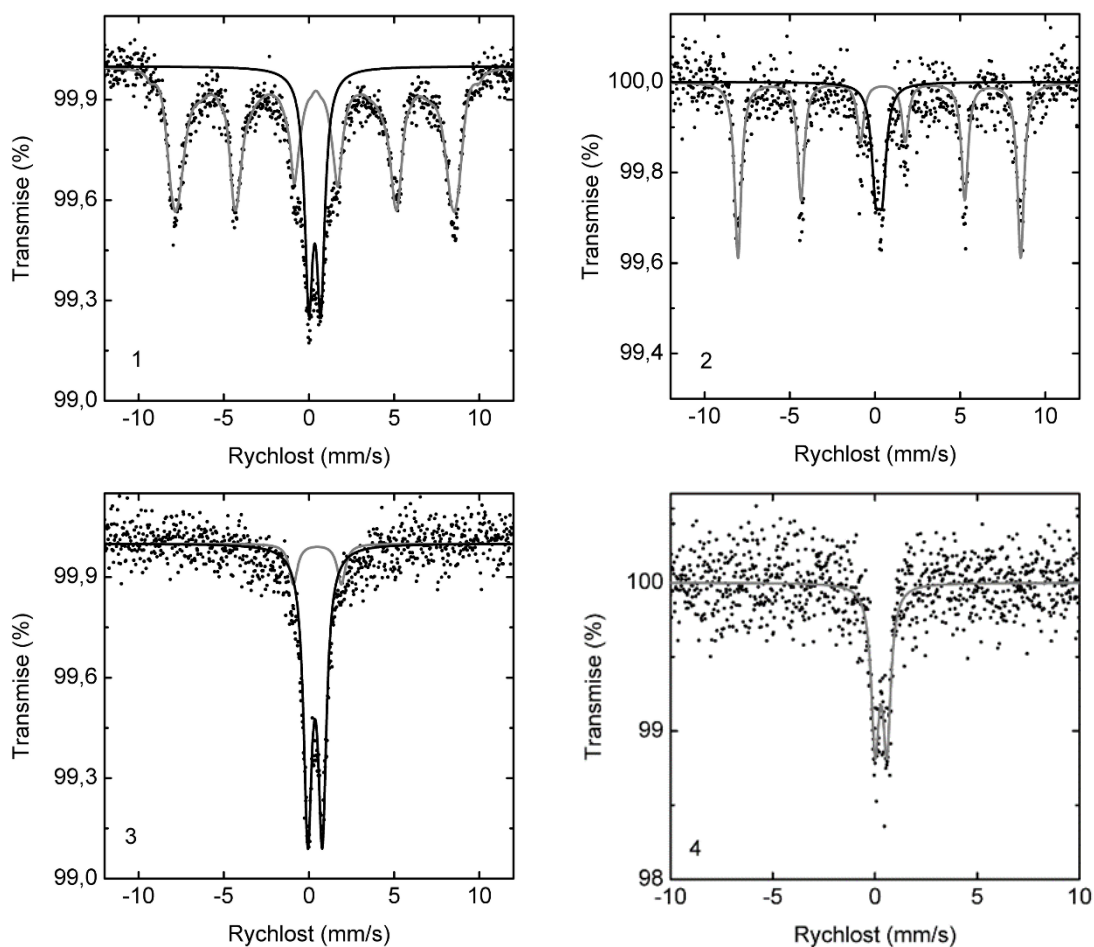
Obr. 30: Grafy průběhu vysokoteplotního XRD v redukční atmosféře vodíku. Zastoupení hematitu, maghemitu a kovového železa v jednotlivých vzorcích při různých teplotách.

4.2.8. Mössbauerova spektroskopie

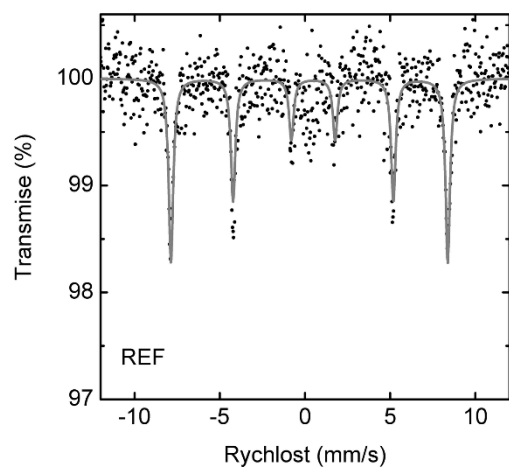
Pro jednotlivé vzorky oxidů železa byla změřena Mössbauerova spektra (obr. 31 a 32) za účelem identifikace fázového složení vzorků. Zatímco v referenčním vzorku a vzorku 2 byl dominantní fází hematit ze 100 % a 76 % (sextet ve spektrech), ve vzorcích 1, 3 a 4 se železo vyskytuje v superparamagnetickém Fe^{3+} stavu (dublet ve spektru), což je zřejmě jeho přechodová forma. V takové formě bývají částice amorfní. U vzorku 1 se už pravděpodobně začal formovat hematit. Hyperjenné parametry pro jednotlivé vzorky jsou shrnuty v tab. 5.

Tab. 5: Mössbauerovy hyperjemné parametry pro vzorky 1-4 a referenci, kde δ je izomerní posun, ΔE_g kvadrupólové štěpení, B_{hf} hyperjemné mag. pole, Γ šířka spektrální čáry.

Vzorek	Komponenta %		δ [mm/s]	ΔE_g [mm/s]	B_{hf} [T]	Γ [mm/s]
1	dublet	25,27	0,34001	0,71075	-	0,58200
	mix M + Q	74,73	0,37560	-0,06592	43,83056	0,55560
2	dublet	24,29	0,23482	0,38339	-	0,58200
	mix M + Q	75,71	0,35972	-0,20733	51,57514	0,47000
3	dublet	87,24	0,35415	0,85325	-	0,58200
	dublet	12,76	0,49024	2,81400	-	0,58200
4	dublet	100,00	0,29399	0,57228	-	0,46358
REF	mix M + Q	100,00	0,37007	-0,22755	50,49425	0,31627



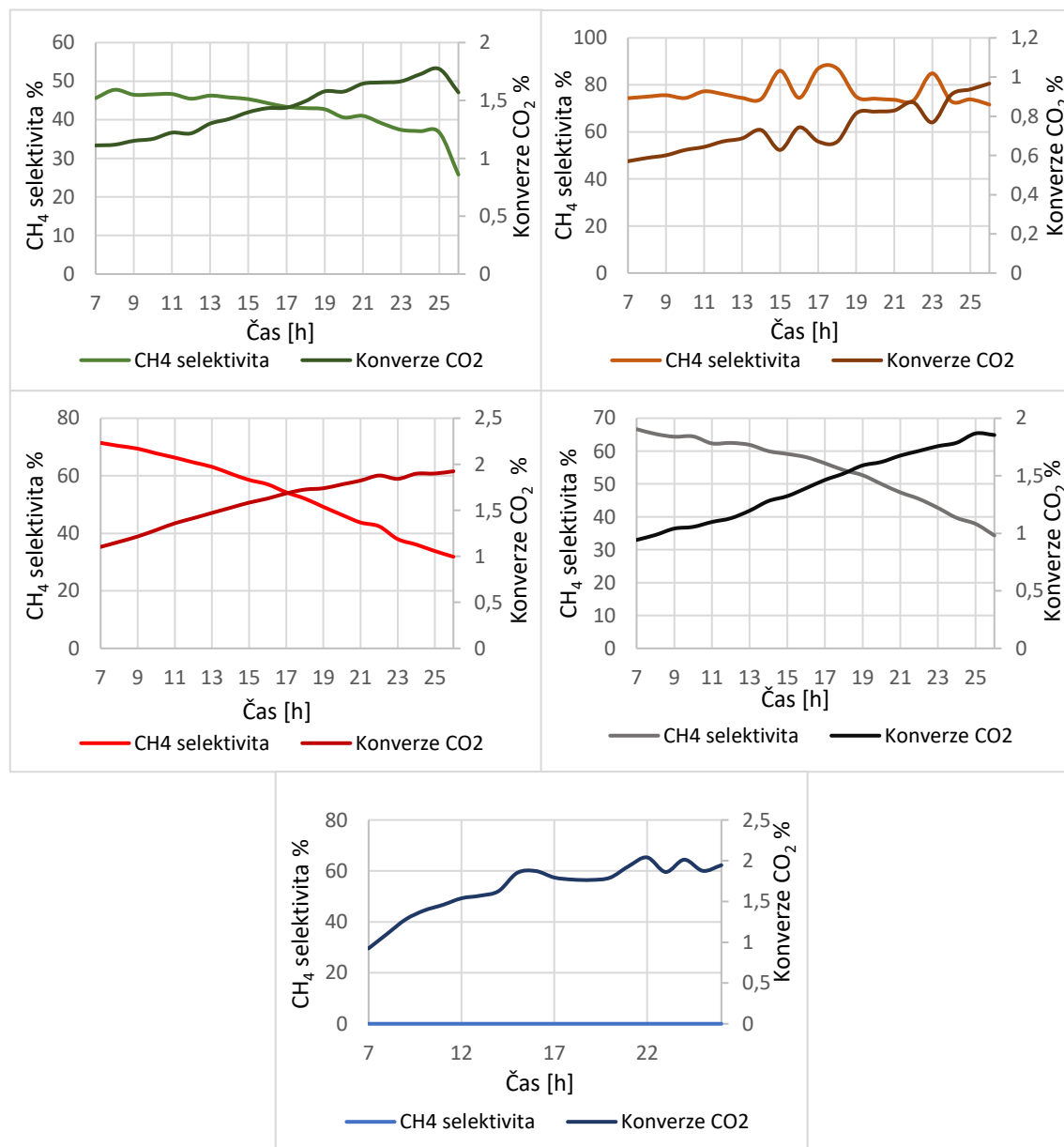
Obr. 31: Mössbauerova spektra oxidů železa vzorků 1-4.



Obr. 32: Mössbauerovo spektrum oxidu železitého - referenčního vzorku.

4.3. Katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO₂

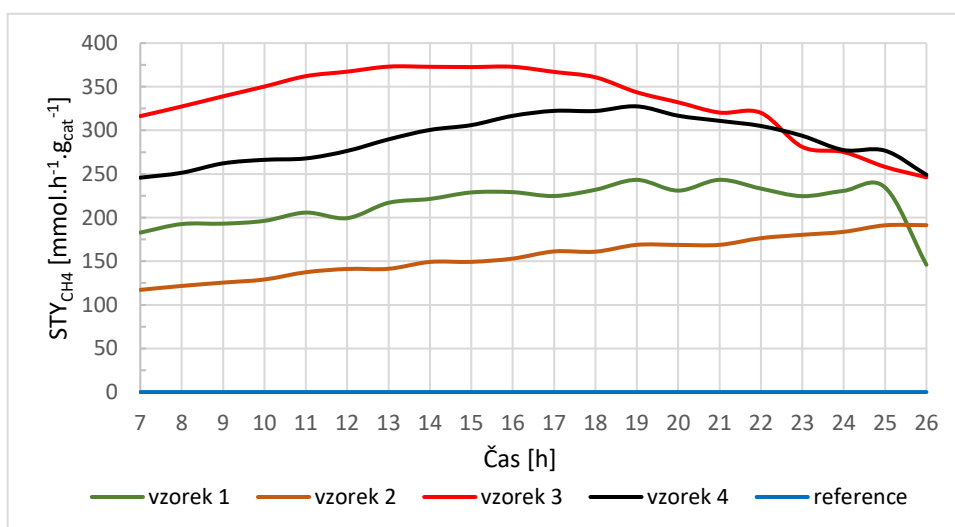
Produkty katalytické hydrogenace CO₂ za katalýzy sloučeninami železa jsou převážně methan, oxid uhelnatý a voda. Jako katalyzátory byly použity připravené mesoporézní oxidy železité a jejich aktivita je srovnávána s referencí - komerční oxid železitý. Žádoucím produktem v případě této reakce je zejména CH₄. Konverze CO₂ a selektivita CH₄ v průběhu studované katalytické reakce jsou pro jednotlivé vzorky znázorněny graficky na obr. 33.



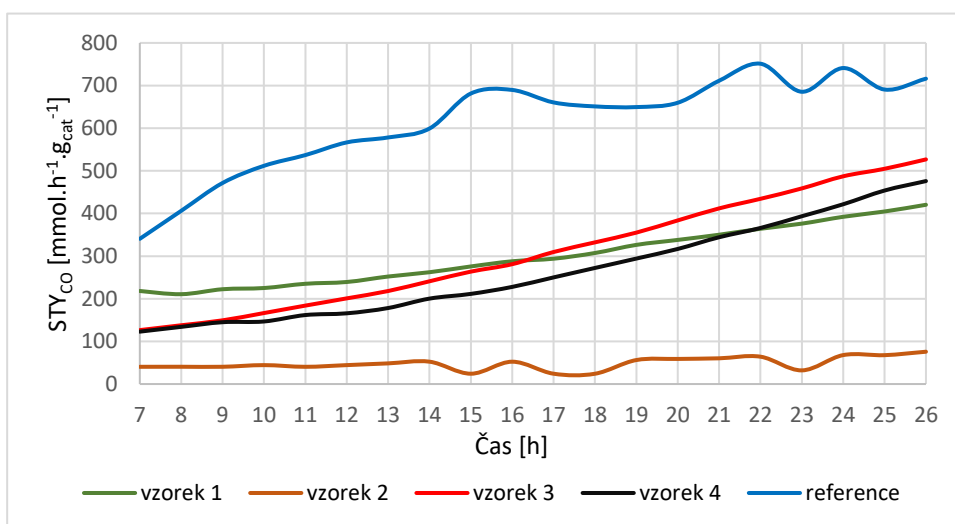
Obr. 33: Grafické znázornění konverze CO₂ a selektivity CH₄ v průběhu katalýzy pro vzorky 1-4 a referenci (v tomto pořadí).

Z grafů na obr. 33 je zřejmé, že při použití připravených oxidů železitých (vzorky 1-4) jako katalyzátoru při hydrogenační reakci CO₂ vzniká CO i CH₄, zatímco při použití

referenčního oxidu železitého vzniká pouze CO. U vzorků 1, 3 a 4 obecně platí, že konverze CO₂ v průběhu reakce roste, selektivita CH₄ ale naopak klesá. V případě vzorku 2 je selektivita CH₄ nejvyšší a v průběhu reakce významně neklesá. Konverze CO₂ je pro vzorek 2 ale nejnižší. Konverze CO₂ pro vzorky 1, 3, 4 a referenci je obecně velmi podobná. Pro jednotlivé vzorky a referenci bylo stanoveno množství vznikajícího CH₄ a CO (STY, viz. kapitola 3.3.2.) v průběhu reakce. STY_{CH₄} a STY_{CO} je pro jednotlivé vzorky znázorněno graficky na obr. 34 a 35. Množství vznikajícího CH₄ v průběhu reakce je nejvyšší pro vzorek 3, naopak nejnižší pro vzorek 2. Vznikající množství CH₄ a CO jsou pak pro každý vzorek a referenci v průběhu reakce vypsány v tabulce č. 6.



Obr. 34: STY_{CH₄} pro vzorky 1-4 a referenci v průběhu reakce.



Obr. 35: STY_{CO} pro vzorky 1-4 a referenci v průběhu reakce.

Tab. 6: Množství produktů pro jednotlivé katalyzátory v průběhu reakce.

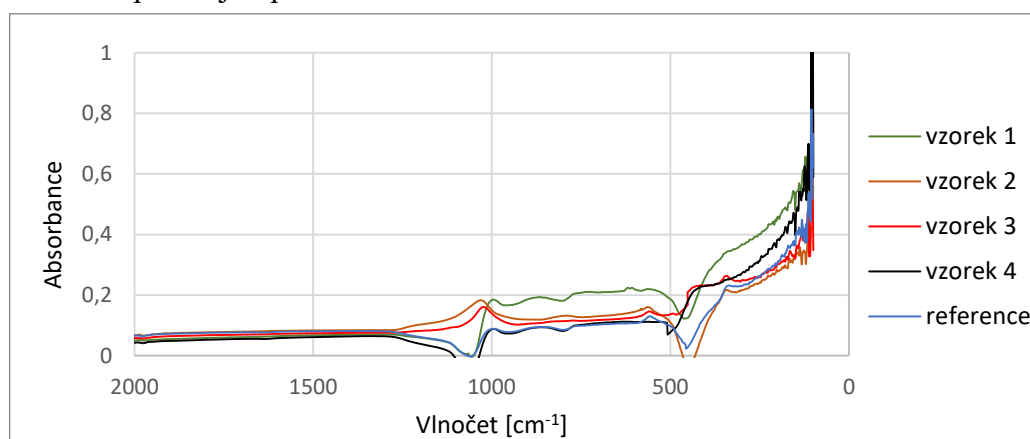
Čas reakce [h]	Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3		Vzorek 4		Reference	
	STY [mmol.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹]									
	CH ₄	CO	CH ₄	CO	CH ₄	CO	CH ₄	CO	CH ₄	CO
1.	182,8	218,2	117,2	40,4	316,3	126,5	245,8	122,9		340,6
2.	192,6	210,7	121,7	40,6	327,4	137,8	251,4	134,1		406,2
3.	193,1	222,3	125,5	40,5	339,0	149,4	262,2	145,0		471,5
4.	196,3	225,1	129,1	44,4	350,2	166,5	266,2	146,7		511,8
5.	205,7	235,1	137,4	40,4	362,1	183,9	267,8	161,8		536,9
6.	199,4	239,3	141,2	44,4	367,3	200,9	276,4	165,9		566,6
7.	217,0	252,2	141,3	48,5	373,1	218,1	289,7	178,3		578,3
8.	221,4	262,2	149,2	52,4	372,9	240,9	300,5	200,3		599,1
9.	228,8	275,8	149,3	24,2	372,6	263,7	306,0	211,4		681,3
10.	229,2	287,9	153,0	52,3	372,9	281,1	316,6	227,8		689,7
11.	224,8	293,9	161,2	24,2	367,0	309,6	322,3	250,1		660,4
12.	231,9	307,3	161,0	24,1	360,8	332,2	322,2	272,2		651,1
13.	243,3	326,3	168,8	56,3	343,6	355,1	327,5	294,2		649,5
14.	230,9	337,9	168,7	58,8	332,1	383,7	316,8	316,8		659,6
15.	243,3	350,2	168,8	60,3	320,4	411,9	310,9	344,2		711,3
16.	233,3	364,1	176,4	64,2	320,1	434,4	305,0	366,0		751,2
17.	224,6	376,2	180,3	32,1	281,0	458,8	293,8	393,5		685,4
18.	230,7	392,2	183,7	67,9	275,1	487,2	277,4	421,6		741,1
19.	234,6	404,7	191,2	67,7	258,1	504,8	276,7	453,9		690,6
20.	146,0	420,4	191,3	75,7	246,2	526,8	249,1	476,0		716,1

4.4. Charakterizace katalyzátorů po reakci

Vzorky oxidů železitých, které byly použity jako katalyzátory při hydrogenaci CO_2 , mění své fázové složení během aktivačního procesu i samotné reakce. Vzorky jsou v přítomnosti plynné směsi H_2/CO_2 při nadbytku H_2 redukovány. Redukcí může vznikat magnetit, wüstit, kovové železo a v přítomnosti CO_2 mohou vznikat navíc karbidy železa.

4.4.1. IR spektroskopie

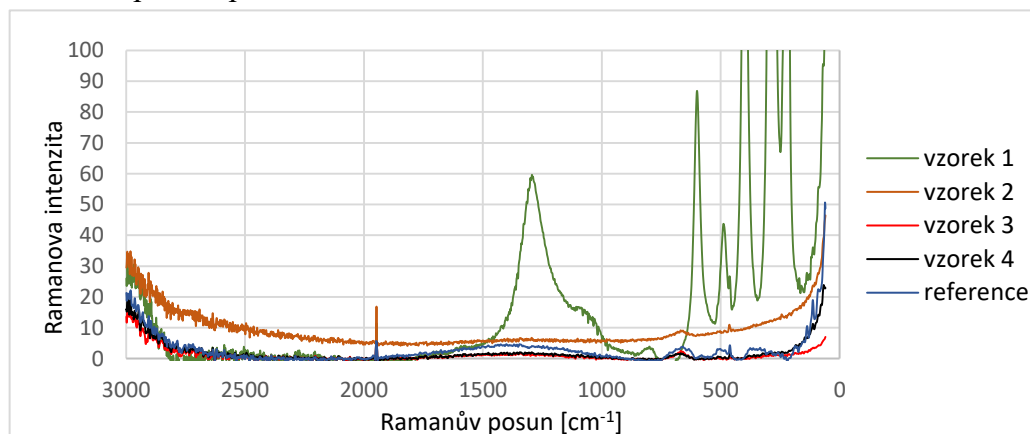
Infračervená spektra pro jednotlivé vzorky jsou velmi podobná, spektra jsou zobrazena na obr. 36. Téměř lineární průběh křivky v oblasti $2000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ a pásy v oblasti 1200 a 500 cm^{-1} napovídají o přítomnosti Fe_3O_4 .



Obr. 36: Infračervená spektra katalyzátorů po reakci pro vzorky 1-4 a referenci.

4.4.2. Ramanova spektroskopie

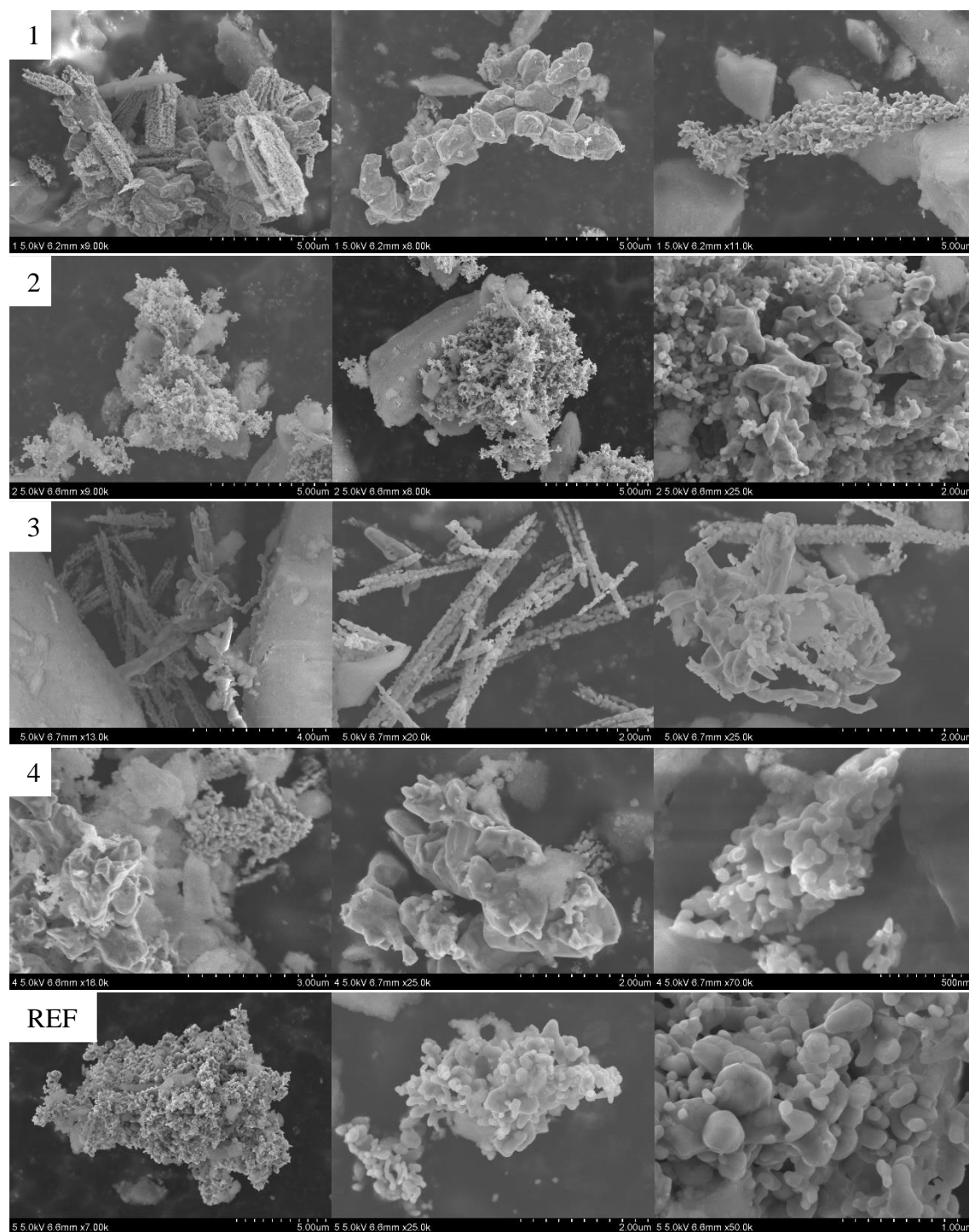
Ramanova spektra pro jednotlivé vzorky jsou zobrazena na obr. 37. Z přítomnosti pásů při 1500 a 300 cm^{-1} lze usuzovat na přítomnost Fe_3C . Přítomnost pásů přibližně při 300 , 600 a 700 cm^{-1} napovídá na přítomnost Fe_3O_4 .



Obr. 37: Ramanova spektra katalyzátorů po reakci pro vzorky 1-4 a referenci.

4.4.3. SEM

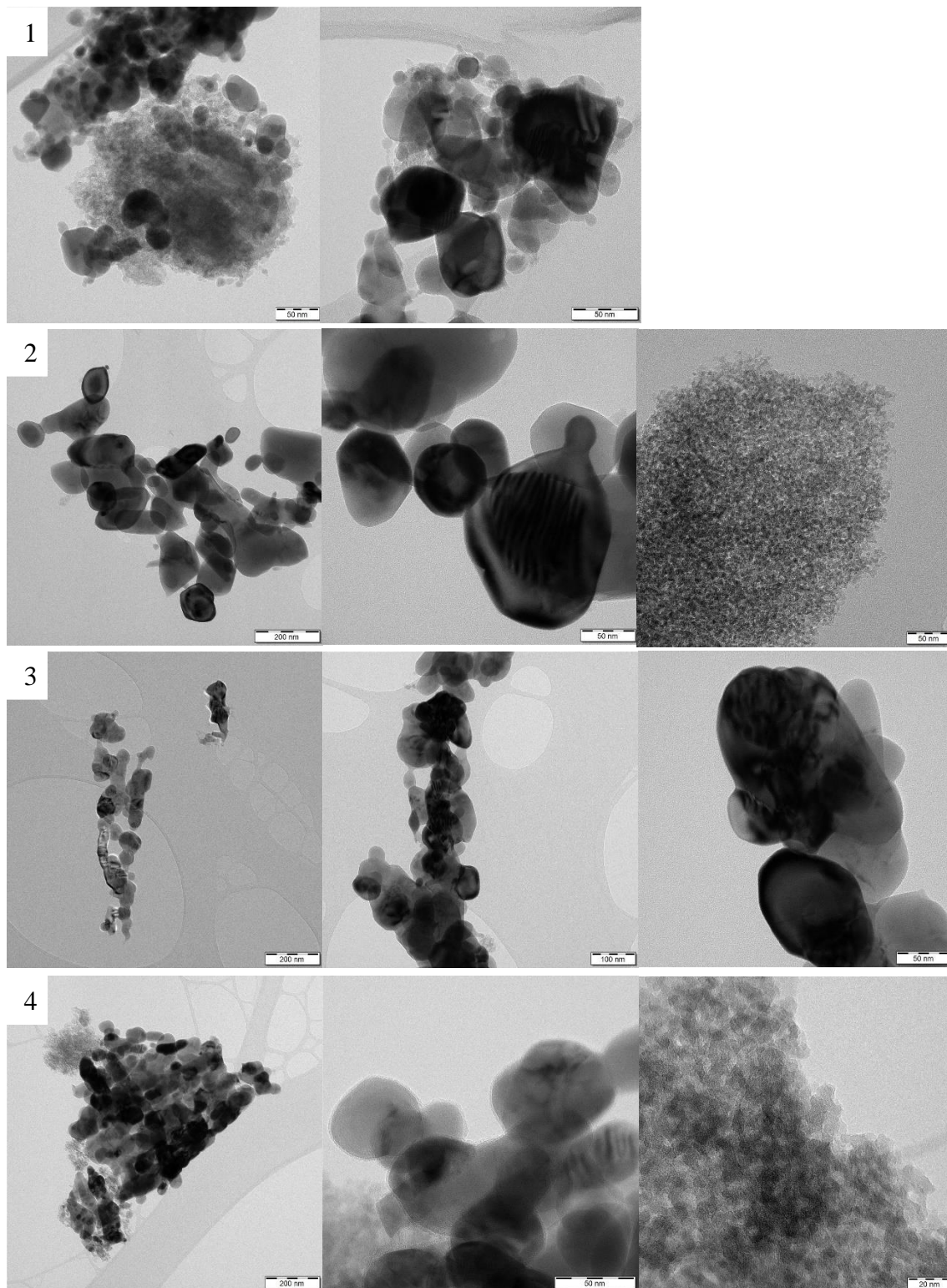
Snímky skenovací elektronové mikroskopie (obr. 38) ukazují rozdílnou morfologii částic pro jednotlivé vzorky. Částice se shlukují a vytvářejí větší útvary s velkou plochou povrchu – hranolky, tyčinky, kulovité nebo jiné objemové útvary. Největší útvary (~10 - 20 μm) představují částice SiO_2 .



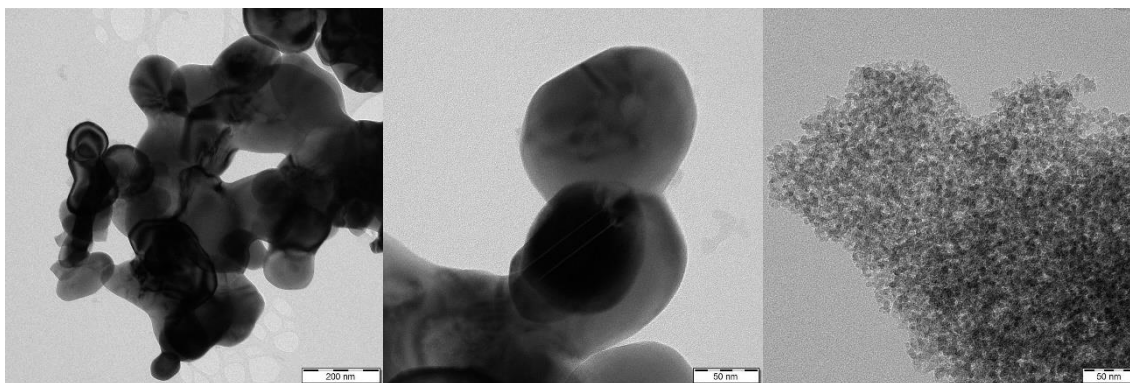
Obr. 38: SEM snímky vzorků katalyzátorů po reakci.

4.4.4. TEM

Na snímcích transmisní elektronové mikroskopie je vidět vnitřní struktura vzorků po reakci. Jedná se zřejmě o Fe_3O_4 jádra obalená karbidy (obr. 39 a 40).



Obr. 39: TEM snímky vzorků katalyzátorů po reakci (vzorky 1-4).



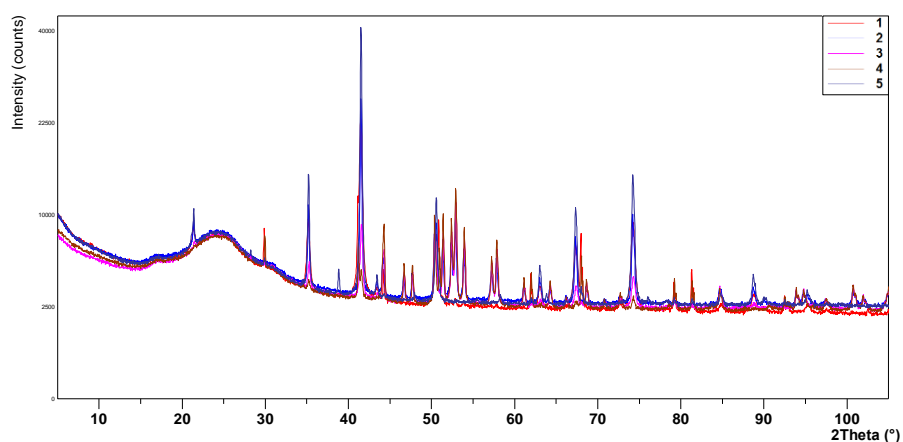
Obr. 40: TEM snímky katalyzátoru po reakci (reference).

4.4.5. XRD

Rentgenovou práškovou difrakcí bylo určeno fázové složení vzorků po katalytické reakci. U vzorků 1-4 došlo k transformaci původního katalyzátoru na cementit (Fe_3C) a magnetit (Fe_3O_4) v různých poměrech. Referentní vzorek byl transformován pouze na magnetit. Ve vzorcích se objevila i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fáze, která se do vzorku dostala zřejmě při vysypání vzorku z reaktoru. Fázové složení vzorků po reakci a procentuální zastoupení jsou shrnuty v tab. 7, difrakční záznamy jsou zobrazeny na obr. 41.

Tab. 7: Procentuální zastoupení fází v jednotlivých vzorcích po katalýze.

Fáze/vzorek	1	2	3	4	REF
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	3,5 %
Fe_3O_4	67,8 %	57,7 %	26,9 %	4,7 %	94,3 %
Fe_3C	1,6 %	42,3 %	73,1 %	70,1 %	-
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	30,6 %	-	-	25,2 %	2,2 %



Obr. 41: Difrakční záznamy vzorků po katalýze.

V. Diskuze

Předmětem studia této diplomové práce byla katalytická hydrogenace CO_2 na katalyzátorech založených na oxidech železa. Studována byla rovněž dvoukroková příprava katalyzátorů - mesoporézních oxidů železa. V prvním kroku byl čtyřmi různými způsoby z hlediska použitých mechanických operací připraven dihydrát šťavelanu železnatého. V druhém kroku přípravy byly vzorky šťavelanu termicky rozloženy na vzduchu při teplotě pouze 175 °C. Takto připravené vzorky šťavelanů i oxidů byly různě barevné a měly odlišnou strukturu. Částice vzorků měly tvar hranolků různých délek a šířek, které se mají tendenci shlukovat do tvaru květu. Morfologie oxidů železa je shodná s příslušnými vzorky šťavelanů železnatých. Mössbauerova spektroskopie odhalila, že syntézou nevzniká oxid železitý přímo, ale vzniká fáze obsahující Fe^{3+} paramagnetické ionty v amorfním stavu, kterou můžeme označit za přechodovou. Pouze u vzorku 2 převažovala krystalická fáze hematit. Vysokoteplotní XRD prokázala, že hematit krystalizuje až při vyšších teplotách.

Hlavním cílem této práce bylo studium katalytické aktivity připravených vzorků oxidů železa při hydrogenační reakci CO_2 . Vzorky byly srovnávány s komerčním Fe_2O_3 od Sigmy-Aldrich. Připravené oxidy železa jsou mesoporézní a mají velkou specifickou plochu povrchu ($> 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), což je pro efektivní katalyzátor významný parametr. Pro vzorky oxidů železa byla před reakcí změřena vysokoteplotní XRD, která odhalila rozdílné chování vzorků v redukční atmosféře vodíku, z čehož lze předpokládat i rozdílná katalytická aktivita vzorků při hydrogenační reakci CO_2 . Při aktivačním kroku i při samotné hydrogenační reakci CO_2 totiž dochází k fázové přeměně katalyzátorů. Oxid železitý v této reakci není považován za aktivní formu katalyzátoru, označuje se spíše jako prekurzor. Za aktivní formy jsou označovány sloučeniny vznikající jeho redukcí v přítomnosti vodíku a to především karbidy.

Zatímco produkty reakce na komerčním katalyzátoru byly jen CO a H_2O , v případě vzorků mesoporézních oxidů železa vznikal i CH_4 . Nejaktivnějším katalyzátorem pro tuto reakci byl vzorek 3, největší výtěžek tohoto katalyzátoru byl v 7. hodině reakce – $373,1 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Průměrné výtěžky CH_4 pro jednotlivé katalyzátory jsou shrnuty v tab. 8. Karbidy, aktivní formy katalyzátorů, ve vzorcích 1-4 po katalytické reakci potvrdila XRD. Vzorky oxidů železa byly transformovány na magnetit a cementit (Fe_3C) v různých poměrech. Referenční katalyzátor se během

hydrogenace transformuje z 96,4 % pouze na magnetit, což je zřejmě důvod, proč na tomto katalyzátoru nevzniká žádný CH₄.

Tab. 8: Průměrné hodnoty STY_{CH_4} pro jednotlivé vzorky.

	1	2	3	4
STY_{CH₄} [mmol.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹]	215,4 ± 19	155,8 ± 19	332,9 ± 32	289,2 ± 23

Získané výsledky ukazují, že přítomnost karbidu železa v katalyzátoru je nezbytnou podmínkou pro redukci CO₂ za vzniku uhlovodíků. To, jestli bude karbid tvořen během aktivace z výchozího oxidu železitého, evidentně souvisí s jeho morfologií a velikostí částic. Na druhou stranu evidentně existuje optimální poměr karbidu a oxidu v aktivované formě katalyzátoru pro jeho maximální selektivitu pro tvorbu uhlovodíků, který se ale liší od optimálního poměru pro dosažení maximální konverze CO₂.

VI. Závěr

Hlavním cílem práce bylo studium katalytické hydrogenace CO_2 v plynné fázi na katalyzátorech založených na oxidech železa. Dvoustupňovou syntézou byly připraveny celkem čtyři katalyzátory – mesoporézní oxidy železité v odlišných formách. Prvním krokem syntézy byla příprava dihydrátu šťavelanu železnatého čtyřmi různými způsoby z hlediska využitých mechanických operací. U jednotlivých vzorků šťavelanů železnatých byl na první pohled vidět rozdíl jak v barevnosti, tak struktuře. Rozdílnost morfologie potvrdily SEM snímky. Částice vzorků jsou ve tvaru hranolků, avšak různých velikostí, které se mají tendenci shlukovat do tvaru květů.

Druhým krokem syntézy byla termální dekompozice šťavelanu železnatého na vzduchu při $175\text{ }^\circ\text{C}$. Produkty byly vzorky mesoporézních oxidů železa s velkou plochou povrchu, která dosahuje více než 30ti násobku ($> 300\text{ m}^2/\text{g}$) plochy povrchu komerčního Fe_2O_3 od firmy Sigma-Aldrich. Barevnost a morfologie jednotlivých vzorků byla opět rozdílná, morfologie však odpovídala příslušným prekurzorům. Mössbauerova spektroskopie ukázala, že syntézou nevzniká oxid železitý přímo, ale vzniká fáze obsahující Fe^{3+} paramagnetické ionty v amorfním stavu. Vysokoteplotní XRD prokázala, že hematit krystalizuje až při vyšších teplotách a také rozdílné chování vzorků v redukční atmosféře H_2 , což bylo v souladu s rozdílnou katalytickou aktivitou jednotlivých vzorků při redukci CO_2 vodíkem.

Následně byla srovnávána katalytická aktivita jednotlivých vzorků oxidů železa v reakci hydrogenace CO_2 pomocí vodíku. Před samotnou reakcí byly katalyzátory aktivovány při $400\text{ }^\circ\text{C}$, kdy došlo k jejich redukci. Vznikly z něj aktivní formy pro hydrogenační reakci CO_2 , které byly magnetit a cementit. Samotná reakce probíhala při teplotě $325\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 20 h. Katalytická aktivita vzorků byla srovnávána s komerčním Fe_2O_3 . Zatímco produkty reakce na komerčním katalyzátoru byly jen CO a H_2O , v případě mesoporézního Fe_2O_3 vzniká i CH_4 , který je pro další využití zásadní. V současné době je syntéza plynu, který obsahuje převážně methan jednou z nejpokročilejších technologií tzv. „Power-to-Gas“. Jde o reakci H_2 a CO_2 , za vzniku plynu bohatého na CH_4 (> 95 obj. %), tzv. syntetického zemního plynu SNG (= syntetic natural gas \rightarrow „Power-to-SNG“).⁴⁹

Nejaktivnějším katalyzátorem ve smyslu vzniku CH_4 byl vzorek č. 3, jehož plocha povrchu je $324,0\text{ m}^2/\text{g}$. Částice katalyzátoru i příslušného prekurzoru tvoří nejužší

a zároveň nejdelší hranolky. V případě aktivní formy katalyzátoru (po reakci) částice tvoří dlouhé tenké tyčinky vytvořené spojením menších částic. Výtěžek CH₄ byl nejvyšší v 7. hodině reakce, STY byl 373,1 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹. Průměrný výtěžek na tomto katalyzátoru byl 332,9 ± 32 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹.

VII. Summary

The main goal of this thesis was a study of catalytic hydrogenation of CO₂ on catalysts which are based on iron oxides in gas phase. Four different catalysts were prepared by two-step synthesis – mesoporous ferric oxides in different forms. The first step of the synthesis was preparation of iron(II) oxalate in four different ways in terms of mechanical operations. Each sample of iron(II) oxalate showed difference in colouring and in structure as well. The difference in morphology was confirmed by SEM images. The sample particles are in the shape of prisms however in different sizes which are tend to cluster into flower-shaped morphology.

The second step of the synthesis was thermal decomposition of iron(II) oxalate in the air at a temperature of 175 °C. The products were samples of mesoporous iron oxides with a large surface area that exceeds 30 times higher (> 300 m²/g) than commercial Fe₂O₃ from the Sigma-Aldrich company in surface area. The colouring and the morphology of the samples were different again but the morphology corresponded to appropriate precursors. Mössbauer spectroscopy has shown that ferric oxide was not produced directly by the synthesis although a phase which contains Fe³⁺ paramagnetic ion was produced in an amorphous state. The high-temperature XRD proved that hematite crystallizes at higher temperatures as well as different behaviour of the samples in the reducing atmosphere of H₂ which is in accordance with the different catalytic activity of each sample in reduction reaction of CO₂ with H₂.

Then there was a comparison of each iron oxide sample of the catalytic activity in the hydrogenation reaction of CO₂. Before a reaction the catalysts were activated at the temperature of 400 °C. It has produced active forms for the hydrogenation reaction of CO₂. The active forms were magnetite and cementite. The reaction was carried out at 325 °C for 20 h. The catalytic activity of the samples was compared with commercial Fe₂O₃. In the case of mesoporous Fe₂O₃ there was also produced CH₄ which is essential for further use whereas the products of the reaction were only CO and H₂O on the commercial catalyst. Nowadays, the gas synthesis is one of the most advanced Power-to-Gas technologies which consists predominantly of methane. It is a reaction of H₂ and CO₂ which produces a gas that is rich in CH₄ (> 95 obj. %) and is called synthetic natural gas (SNG).

The most active catalyst for the formation of CH₄ was the sample No. 3, whose surface area is 324,0 m²/g. The particles of this catalyst and the appropriate precursor form the narrowest and the longest prisms. After the reaction the particles of the active form construct long thin rods formed by clustering of smaller particles. The highest yield of CH₄ is in the 7th hour of the reaction, STY was 373,1 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹. The average yield on this catalyst was 332,9 ± 32 mmol.h⁻¹.g_{cat}⁻¹.

VIII. Literatura

1. M. Áresta, A. Dibenedetto, Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock, *Dalton Trans.*, **2007**, 28, 2975.
2. A. Rafiee, R. Khalilpour, D. Milani, M. Panahi, Trends in CO₂ conversion and utilization: A review from process systems perspective, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 5771.
3. C.-S.T. Chih-Hung Huang, T. Chung-Sung, A review: CO₂ utilization, *Aerosol Air Qual. Res.*, **2014**, 14, 480.
4. J. Jia, C. Qian, Y. Dong, H. Wang, M. Ghossoub, Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: perfecting imperfection, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 4631.
5. L. K. Rihko-Struckmann, A. Peschel, R. H.-Rauschenbach, K. Sundmacher, Assessment of methanol synthesis utilizing exhaust CO₂ for chemical storage of electrical energy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 11073.
6. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, **1996**.
7. A. V. Puga, On the nature of active phases and sites in CO and CO₂ hydrogenation catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 5681.
8. T. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K.-W. Jun, Fischer-Tropsch on iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as synthesis gases: The episodes of formation of the Fischer-Tropsch regime and construction of the catalyst, *Top. Catal.*, **2003**, 26, 41.
9. Z. Shi, Q. Tan, D. Wu, A novel core-shell structured CuIn@SiO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol, *AIChE J.*, **2019**, 65, 1047.
10. O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Heterogenous catalysis and solid catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
11. Č. Gregor, Disertační práce: Vliv syntetických podmínek na katalytické vlastnosti oxidů železa připravených v pevné fázi, PŘF UP, Olomouc, **2012**.
12. G. Ertl et al., *Handbook of heterogenous catalysis*, Wiley-VCH, Verlag, **2008**.
13. P. Jirů, *Základy heterogenní katalýzy*, VŠCHT, Pardubice, **1967**.
14. G. E. Brown Jr., V. E. Henrich, W. H. Casey, D. Clark, C. Eggleston, Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 77.
15. P. W. Atkins, *Fyzikální chemie*, VŠCHT, Praha, **2009**.

16. CatalysisCourse.com | [online]. Copyright © [cit. 22.04.2019]. Dostupné z: http://www.catalysiscourse.com/downloads/HeterogeneousCatalysis3-Kinetics.pdf?fbclid=IwAR34azseYytmB1J_W8_0pLK73_bueKJE2sVQkqMTsBq52wz9An5OMkdAqy8K.
17. Kolasinski, Surface science: Foundations of catalysis and nanoscience, Willey, Serbiula, **2012**.
18. J. M. Modak, Haber Process for Ammonia Synthesis, *Resonance*, **2011**, 16, 1159.
19. D. Kubička, Fischer- Tropschova syntéza, *Chem. Listy*, **2012**, 106, 572.
20. L. Machala, R. Zbořil, A. Gedanken, Amorphous iron (III) oxide – a review, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4003.
21. J. Kameníček, Z. Šindelář, R. Pastorek, F. Kašpárek, Anorganická chemie, PŘF UP, Olomouc, **2009**.
22. R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, The role of intermediates in the process of red ferric pigment manufacture from $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 969.
23. A. Vertes, B. Zsoldos, Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **1970**, 65, 261.
24. P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar, R. Vijayaraghavan, Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe_2O_3 , *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1988**, 21, 2229.
25. C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catal. Today*, **1997**, 34, 281.
26. N. M. Deraz, Importance of catalyst preparation, *J. Ind. Environ. Chem.*, **2018**, 2, 16.
27. S. Grimm, M. Schultz, S. Barth, R. Muller, Flame pyrolysis – a preparation route for ultrafine pure $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders and the control of their particle size and properties, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 1083.
28. C. Pascal, J. L. Pascal, F. Favier, Electrochemical synthesis for the control of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle size. Morphology, microstructure, and magnetic behavior, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 141.
29. J. Pinkas, V. Reichlova, R. Zboril, Z. Moravec, Sonochemical synthesis of amorphous nanoscopic iron(III) oxide from $\text{Fe}(\text{acac})_3$, *Ultrason. Sonochem.*, **2008**, 15, 257.
30. H. Batis-Landoulsi, M. Boudeulle, Ch. Leclercq, P. Vergnon, Magnetic moment of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microcrystals: morphological and size effect, *J. Mater. Sci.*, **1983**, 18, 3399.

31. B. Martinez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins, Magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles obtained by vaporization condensation in a solar furnace, *J. Appl. Phys.*, **1996**, 79, 2580.
32. R. Zboril, L. Machala, M. Maschlan, J. Tucek, R. Muller, O. Schneeweiss, Magnetism of amorphous Fe₂O₃ nanopowders synthesized by solid-state reaction, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2004**, 1, 3710.
33. R. Schrader, New iron(III) oxid phase: ϵ -Fe₂O₃, *Anorg. Allg. Chem.*, **1963**, 320, 220.
34. N.A.M. Razali, K.T. Lee, S. Bhatia, A.R. Mohamed, Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: A review, *Renew Sustain Energy Rev*, **2012**, 16, 4951.
35. J.C. Bart, R.P.A. Sneeden, Copper-zinc oxide-alumina methanol catalysts revisited, *Catal. Today*, **1978**, 2, 1.
36. G. Bonura, F. Arena, L. Spadaro, G. Mezzate, C. Cannila, Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO₂-to-methanol hydrogenation reaction, *Catal. Today*, **2011**, 171, 251.
37. D. Duprez, Z. Ferhat-Hamida, M.M. Bettahar, Surface mobility and reactivity of oxygen species on a copper-zinc catalyst in methanol synthesis, *J. Catal.*, **1990**, 124, 1.
38. Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani, J. Nakamura, The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts: Morphology effect or active site model?, *Appl. Catal.*, **2001**, 208, 163.
39. X. Zhou, J. Qu, F. Xu, J. Hu, Shape selective plate-form Ga₂O₃ with Strong metal–support interaction to verlying Pd for hydrogenation of CO₂ to CH₃OH, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1747.
40. S. G. Jadhav, J.B. Joshi, Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2014**, 92, 2557.
41. J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, A short review of catalysis for CO₂ conversion, *Catal. Today*, **2009**, 148, 221.
42. W.-H. Chen, CO₂ conversion for syngas production in methane catalytic partial oxidation, *J. CO₂ Util.*, **2014**, 5, 1.
43. Q. Sun, J. Ye, Ch.-J. Liu, Q. Ge, In₂O₃ as a promising catalyst for CO₂ utilization: a case study with reverse water gas shift over In₂O₃, *Greenh. Gases Sci. Technol.*, **2014**, 4, 140.

44. A.-J. Zhang, A.-M. Zhu, J. Guo, Y. Xu, Conversion of greenhouse gases into syngas via combined effects of discharge activation and catalysis, *Chem. Eng. J.*, **2010**, 156, 601.
45. K. S. Sankaranarayanan, K. Srinivasan, Carbon dioxide – a potential raw material for the production of fuel, fuel additives and bio-derived chemicals, *Indian J.Chem.*, **2012**, 51, 1252.
46. A. Sternberg, A. Bardow, Life cycle assessment of power-to-Gas: syngas vs methane, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4, 4156.
47. I. Graça, L.V. González, C. Bacariza, A. Fernandes, CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites, *Appl. Catal. B*, **2014**, 147, 101.
48. I. G.-García, J.F. Cambra, Power-to-Gas: storing surplus electrical energy. Study of Al₂O₃ support modification, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 43, 19594.
49. M. Sterner, Ph.D. Thesis: Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems, University of Kassel, Kassel, Germany, **2009**.
50. Q. Wang, Y. Gao, Z. Zhang, L. Duan, Synthesis and characterization of high surface area flower-like Ca-containing layered double hydroxides Mg_{3-x}Ca_xAl₁-NO₃, *Sci. Adv. Mater.*, **2013**, 5, 411.
51. P. Li, F. Yu, N. Altaf, M. Zhu, J. Li, B. Dai, Q. Wang, Two-dimensional layered double hydroxides for reaction of methanation and methane reforming in C1 chemistry, *Materials*, **2018**, 11, 221.
52. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3703.
53. H. Lorenz, S. Penner, Novel methanol steam reforming activity and selectivity of pure In₂O₃, *Appl Catal Gen.*, **2008**, 347, 34.
54. K. H. Sun, Z. Fan, J. Ye, J. Yan, Q. Ge, Y. Li, W. He, W. Yang, Ch.-J. Liu, Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst, *J. CO₂ Util.*, **2015**, 12, 1.
55. O. Martín, J. Martín, C. Mondelli, S. Mitchel, T. F. Seqawa, Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 6261.
56. N. Rui, Z. Wang, K. Sun, J. Ye, Q. Ge, CH.-J. Liu, CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: effects of Pd and oxygen vacancy, *Appl. Catal. Environ.*, **2017**, 218, 488.

57. M. Amoyal, R. V.-Nehemya, M. V. Landau and M. Herskowitz, Effect of potassium on the active phases of Fe catalysts for carbon dioxide conversion to liquid fuels through hydrogenation, *J. Catal.*, **2017**, 348, 29.
58. S. Abelló, D. Montané, Exploring iron-based multifunctional catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: A review., *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1538.
59. Nicolet iS50 | Nicolet CZ s.r.o. - Thermo SCIENTIFIC / Nicolet CZ s.r.o. - Thermo SCIENTIFIC [online]. Copyright © [cit. 08.04.2019]. Dostupné z: <http://www.nicoletcz.cz/nicolet-is50>.
60. DXR Raman | Regional Centre of Advanced Technologies and Materials [online]. Copyright © [cit. 08.04.2019]. Dostupné z: https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp5_Katalog_RCPTM_dxr_en.pdf.
61. 3Flex - Surface Characterization Analyzer - Kunash Instruments. [online]. Copyright © 2017 [cit. 08.04.2019]. Dostupné z: <http://www.kunashinstruments.com/3flex-surface-characterization-analyzer/>.
62. SEM HITACHU SU 6600 | Regional Centre of Advanced Technologies and Materials [online]. Copyright © [cit. 08.04.2019]. Dostupné z: https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp2_Katalog_RCPTM_sem_cs.pdf.
63. TEM JEOL 2100 | Regional Centre of Advanced Technologies and Materials [online]. Copyright © [cit. 08.04.2019]. Dostupné z: https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp2_Katalog_RCPTM_tem_cs.pdf.
64. SDT 650 – TA Instruments | TA Instruments [online]. Copyright © 2019. TA Instruments. All rights reserved. [cit. 08.04.2019]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/sdt-650/>.
65. Mössbauerův spektrometr | Katedra experimentální fyziky. [online]. Copyright © [cit. 08.04.2019]. Dostupné z: <http://afnet.upol.cz/kef/node/42>.
66. Microactivity Effi PID Eng & Tech | PID Eng & Tech [online]. Copyright © [cit. 08.04.2019]. Dostupné z: <http://www.pidengtech.com/products-and-services/microactivity-effi>.
67. K. J. Datta, M. B. Gawande, K. K. R. Datta, V. Ranc, J. Pechousek, M. Krizek, J. Tucek, R. Kale, P. Pospisil, R. S. Varma, T. Asefa, G. Zoppellaro, R. Zboril, Micro-mesoporous iron oxides with record efficiency for the decomposition

of hydrogen peroxide: morphology driven catalysis for the degradation of organic contaminants, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 596.

68. Ferrous oxalate | Welcome to the NIST WebBook [online]. Copyright © [cit. 17.04.2019]. Dostupné z: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000061&Mask=80>.
69. M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss, Thermal behaviour of iron(II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 1273.