

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Diplomová práce

**Studium katalytické hydrogenace CO_2
na katalyzátorech typu Co_xO_y**

Autorka práce:

Bc. Zuzana Kovářová

Obor:

Nanomateriálová chemie

Vedoucí práce:

prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2023

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením prof. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a veškerá použitá literatura je řádně citována a uvedena v seznamu literatury.

V Olomouci dne

.....

Bc. Zuzana Kovářová

Poděkování

Mé poděkování patří především vedoucímu diplomové práce panu prof. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za veškerý čas věnovaný vedení této práce, za odbornost a cenné rady poskytnuté v rámci konzultací, za trpělivost a objasnění všech mých mnohdy komplikovaných dotazů. Dále děkuji Mgr. Martině Kajabové za instruktáž k měření, Mgr. Tomáši Stryšovskému za sílu poskytnutou na utahování závitů v reaktoru a Bc. Janu Stehlíkovi za cenné rady a připomínky. Další poděkování míří k paní laborantce Karle Slavičkové za ochotu a poskytnutí všech pomůcek potřebných pro vypracování experimentální části této práce. Děkuji též katedře fyzikální chemie, že mi umožnila práci realizovat ve svých prostorách a za finanční podporu děkuji internímu grantu Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého číslo IGA_PrF_2022_026. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině za podporu nejen na mé studijní cestě a mé přítelkyni Aničce za to, že je mou největší psychickou podporou a pomáhá mi zachovat chladnou hlavu ve chvíli, kdy já sama toho nejsem schopná. Na závěr bych chtěla poděkovat mé druhé rodině, především Kačí, Steli a Janči, za to, že jsem díky vám nikdy nepřestala věřit.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Zuzana Kovářová
Název práce:	Studium katalytické hydrogenace CO_2 na katalyzátorech typu Co_xO_y
Typ práce:	Diplomová práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Akademický rok:	2022/2023
Abstrakt:	Diplomová práce je věnována studiu katalytické aktivity katalyzátorů na bázi Co_xO_y při hydrogenační reakci CO_2 . Jednotlivé vzorky jsou připraveny ze dvou různých prekurzorů, všechny však po termické dekompozici odpovídají složením Co_3O_4 , liší se pouze morfologicky. Hlavními produkty jsou CO a CH_4 , objevují se však i vyšší uhlovodíky. Vzorky připravené z prekurzoru CoC_2O_4 poskytují nejvyšší konverzi a výtěžky produktů při teplotě reakce 300-350 °C. Vzorky připravené z prekurzoru $\text{Co}(\text{OH})_2$ dosahují nejvyšší konverze a výtěžků produktů při nejvyšší teplotě reakce 500 °C. Nejvyšší výtěžek methanu poskytnutý katalyzátorem $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$ činil $1212 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ odpovídající 42% výtěžnosti.
Klíčová slova:	kobalt, heterogenní katalýza, hydrogenace CO_2
Počet stran:	92
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname: Zuzana Kovářová

Title: Study of catalytic hydrogenation of CO₂ using Co_xO_y catalysts

Type of thesis: Diploma thesis

Department: Department of physical chemistry

Supervision: prof. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Academic year: 2022/2023

Abstract: The diploma thesis is dedicated to studying the catalytic activity of Co_xO_y-based catalysts in the CO₂ hydrogenation reaction. The individual samples are prepared from two different precursors, but after thermal decomposition, they all correspond to the composition of Co₃O₄ and they differ only morphologically. The main products are CO and CH₄, but higher hydrocarbons also appear. Samples prepared from the CoC₂O₄ precursor give the highest conversion and product yields at a reaction temperature of 300-350 °C. Samples prepared from the Co(OH)₂ precursor achieve the highest conversion and product yields at the highest reaction temperature of 500 °C. The highest yield of methane provided by the CoC₂O₄_175 catalyst was 1212 mmol·h⁻¹·g_{kat}⁻¹ corresponding to 42% yield.

Key words: cobalt, heterogenous catalysis, CO₂ hydrogenation

Number of pages: 92

Language: Czech

Obsah

Teoretická část	9
Úvod	10
1. Globální oteplování, jeho příčiny a možnosti řešení	11
1.1. Skleníkový efekt	11
1.2. Emise CO ₂ a jejich původci	12
1.3. Uhlíková stopa	14
1.4. Globální oteplování planety	15
1.5. Syntetický benzín	17
2. Kobalt jako prvek a jeho významné sloučeniny pro katalytické reakce	20
2.1. Sloučeniny v ox.stavu II	21
2.2. Sloučeniny v ox.stavu III	21
3. Oxid uhličitý	23
4. Katalýza	25
4.1. Fisher-Tropschova syntéza	28
4.1.1. Fe vs. Co	28
4.1.2. Železo v F-T syntéze a hydrogenační reakci CO ₂	29
4.1.3. Kobalt v F-T syntéze a hydrogenační reakci CO ₂	29
5. Katalytická hydrogenace CO ₂	31
5.1. Mechanismus katalytické hydrogenační reakce CO ₂	32
5.2. Aktivita a selektivita	35
5.2.1. Ovlivnění selektivity pro methanol	36
5.2.2. Deaktivace Co katalyzátorů	37

5.2.3.	Povrchové změny Co katalyzátorů – ovlivnění katalýzy	37
	Experimentální část	39
1.	Použité chemikálie	40
2.	Přístrojové vybavení	41
3.	Pracovní postupy	43
3.1.	Příprava koloidního hydroxidu kobaltnatého	43
3.2.	Příprava šťavelanu kobaltnatého	44
3.3.	Zpracování a charakterizace připravených vzorků	45
3.4.	Měření katalytické aktivity Co_xO_y při hydrogenační reakci CO_2	46
4.	Výsledky	50
4.1.	Charakterizace vzorků před hydrogenační reakcí	50
4.1.1.	Termická analýza.....	50
4.1.2.	SEM	53
4.1.3.	EDS	54
4.1.4.	XRD	56
4.1.5.	Stanovení měrného povrchu pomocí metody sorpce plynů	57
4.2.	Katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO_2	60
4.2.1.	Šťavelan kobaltnatý	60
4.2.2.	Hydroxid kobaltnatý	66
4.3.	Charakterizace vzorků po hydrogenační reakci CO_2	71
4.3.1.	SEM	71
4.3.2.	TEM.....	73
4.3.3.	XRD	75
5.	Diskuze.....	77
6.	Závěr	79

7.	Summary	81
	Použitá literatura	83
	Seznam obrázků	89
	Seznam tabulek	92

Teoretická část

Úvod

Neustále se zvyšující koncentrace CO_2 v atmosféře je dlouhodobým problémem, který má za následek globální oteplování planety. Oteplování planety s sebou nese poměrně drastické následky, které nemusí být znatelné v krátkodobém období, ale v delším časovém horizontu mohou být závažné. Patří mezi ně například zvyšování hladiny moří vlivem tání ledovců, a tím postupné mizení pevniny pod hladinu moře.

Hlavními původci emisí CO_2 jsou především průmysl a doprava. Proto by bylo nejvhodnější se zaměřit na tato odvětví, kde i malé snížení emisí může vést ke značnému rozdílu. Nejvíce se věda momentálně zaměřuje na dopravu, a to především na úpravu motorů a paliv do automobilů. Řešení se nabízí řada - elektromobily, automobily na vodíkový pohon, nebo syntetický benzín.

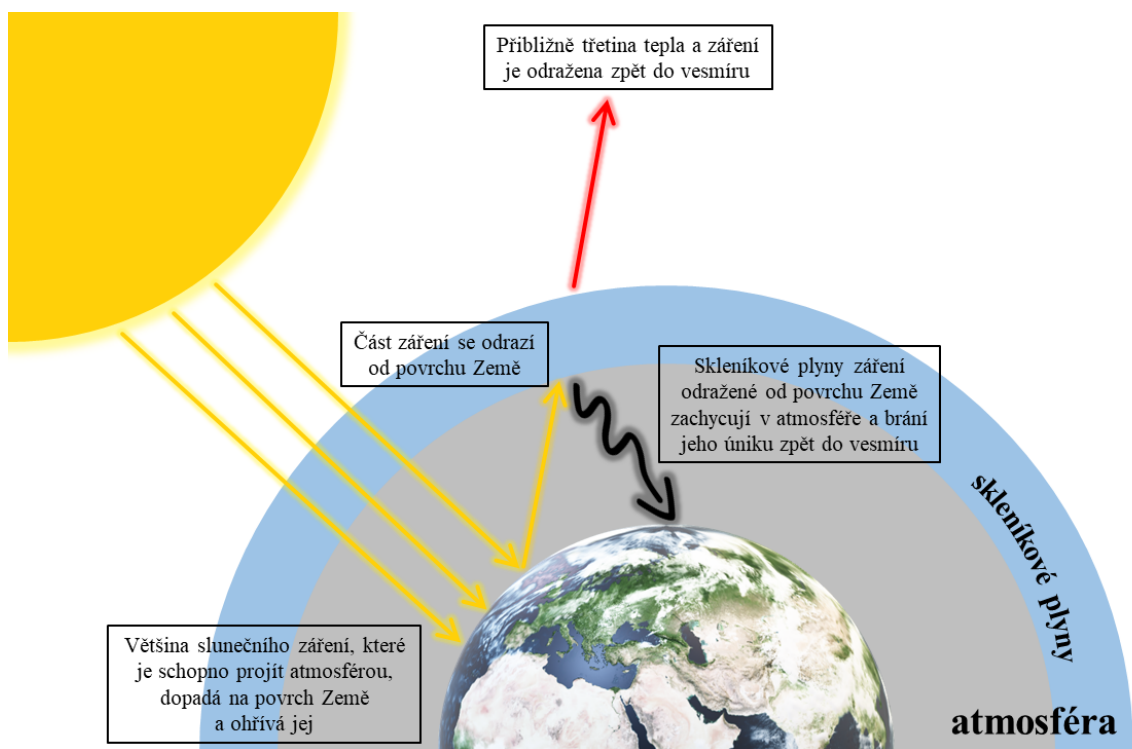
Katalytická hydrogenace CO_2 může poskytnout částečné řešení výše zmíněných problémů, proto tato oblast výzkumu zažívá v posledních letech velký rozmach. Použití heterogenních katalyzátorů v této oblasti nemusí být zpočátku zřejmé, ale v budoucnosti by mohly mít nezastupitelné místo v rámci zachování spalovacích motorů v automobilech. Hydrogenační reakcí CO_2 je možné za pomoci katalyzátoru vyrobit nespočet výhodných produktů, mezi které patří mimo základní metan, oxid uhelnatý a methanol i delší uhlovodíky, použitelné jako syntetický benzín. Tímto procesem by se tak mohl vytvořit cyklus s nulovými emisemi.

1. Globální oteplování, jeho příčiny a možnosti řešení

V této kapitole bude postupně rozebráno několik témat týkajících se globálního oteplování jako jsou skleníkový efekt, emise CO₂, uhlíková stopa a na závěr možnosti řešení globálního oteplování především v oblasti automobilového průmyslu.

1.1. Skleníkový efekt

Skleníkový efekt je celosvětově známý jev vysvětlující vznik globálního oteplování. Způsobuje jej několik plyných látek, z nichž největší zastoupení má oxid uhličitý. Tyto plyny vytváří okolo planety vrstvu, která částečně absorbuje sluneční záření a brání jeho zpětnému odrazu. Zachycením slunečního záření se ve vrstvě tvořené skleníkovými plyny hromadí energie, která způsobuje zvyšování teploty planety. Mezi tyto plyny nepatří jen oxid uhličitý, ale i vodní pára, ozon (3-7 %)¹, oxid dusný, chlor-fluorované uhlovodíky tzv. freony a methan, jehož koncentrace v atmosféře také pomalu vzrůstá, což by mohl být případně další problém následujících let.²



Obrázek 1: Schéma skleníkového efektu

1.2. Emise CO₂ a jejich původci

Koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře se od roku 2013 průměrně pohybuje okolo 0,040 %.³

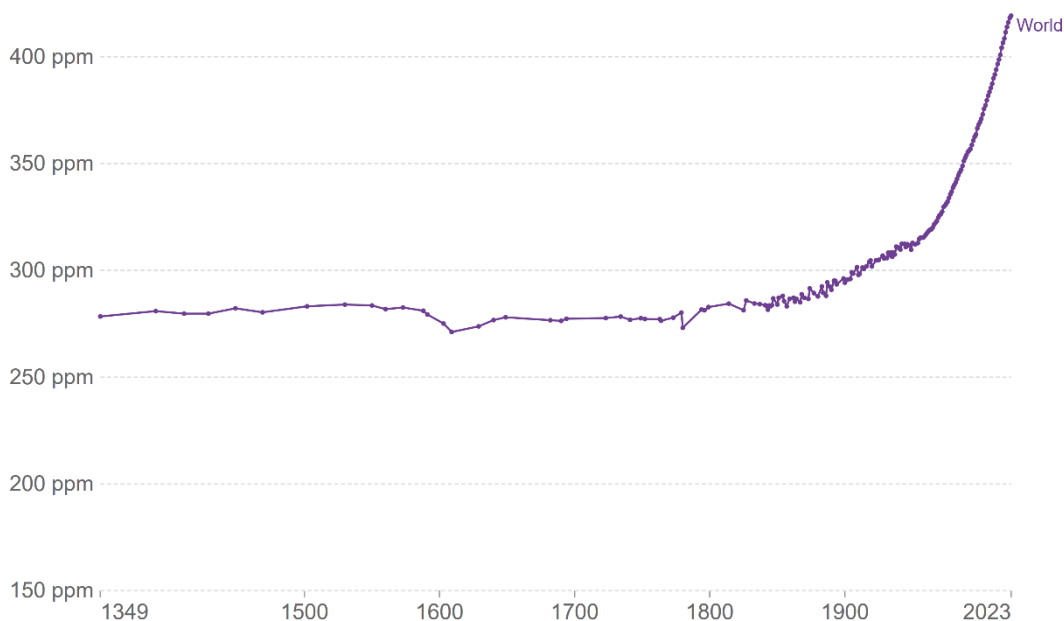
Před začátkem průmyslové revoluce se hladina koncentrace CO₂ pohybovala do hodnoty 300 ppm (parts per milion – částic na jeden milion). Po industrializaci však začala stoupat. V průběhu cca 60 let od roku 1958 do roku 2015 se zvýšila až na 401 ppm.⁴

Přelomovým dnem překročení hranice 400 ppm byl čtvrtek 9. 5. 2013, což odpovídá výše zmíněné hodnotě 0,04 % objemu celkové atmosféry.⁵

Během následujících let tak dochází k nepopiratelnému kontinuálnímu nárůstu koncentrace CO₂ v atmosféře (obrázek 2). Nejaktuálnější data ukazují překročení hranice 419 ppm pro rok 2023.⁶

Global atmospheric CO₂ concentration

Atmospheric carbon dioxide (CO₂) concentration is measured in parts per million (ppm). Long-term trends in CO₂ concentrations can be measured at high-resolution using preserved air samples from ice cores.



Source: National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)

CC BY

Obrázek 2: Graf popisující zvýšení koncentrace CO₂ od roku 1349 do současnosti⁶

Překračování limitů koncentrace CO₂ je převážně způsobeno spalováním fosilních paliv.

Za původce emisí lze považovat především člověka jako takového. Avšak emise CO₂ jsou produkovány i přirozeně v přírodě. Největšími producenty CO₂ z hlediska lidského faktoru jsou převážně průmysl, doprava a energetika. Z těch přírodních do tohoto problému spadá například sopečná činnost.

Při porovnání různých druhů dopravy je z hlediska vyprodukovaných emisí CO₂ nejvhodnější cyklistická doprava. Následuje prostá chůze, vlaková doprava, automobilová doprava a v neposlední řadě doprava letecká.⁷

Za zmínku stojí i lodní doprava, jelikož produkce emisí jedné výletní lodi za den je srovnatelná s emisemi, které vyprodukuje jeden milion automobilů. Vedle emisí CO₂ produkují i oxidy síry. Otázkou tedy je, zda nezaměřit výzkum i na tento problém.⁸

Byť sopečná činnost uvolňuje do ovzduší cca 1 % z celkových emisí CO₂, stále je množství CO₂ vyprodukované lidskou činností, jako například spalováním fosilních paliv, až stokrát větší než veškerá vulkanická činnost.⁹

1.3. Uhlíková stopa

Pojem uhlíková stopa je úzce spjat s tématem této práce. Nelze jej přesně definovat, avšak dá se vysvětlit za pomoci příkladů. Každý živý organismus na této planetě po sobě zanechává tzv. uhlíkovou stopu, tedy produkci a spotřebu přepočtenou na ekvivalent emisí CO₂ (CO₂e). To znamená, že každý se může podílet na snížení produkce oxidu uhličitého. Snížování produkce CO₂ je zásadním krokem k obnovení regenerace zdrojů dostupných v ekosystému, tzv. biokapacity. Největší měrou, tedy až třemi čtvrtinami, se na emisích CO₂ podílí spotřeba živočišných produktů. Veganská strava dokáže snížit toto množství emisí až o 60 %. Další část uhlíkové stopy zahrnuje odpady, přitom třídění odpadů s následným znovuzpracováním může emise výrazně snížit. V neposlední řadě se na tvorbě uhlíkové stopy podílí i doprava, a to poměrně značnou měrou. Proto se v této práci zaměřuji na srovnání potenciálních automobilů budoucnosti v rámci jejich výhod a nevýhod pro životní prostředí a především na možnost výroby syntetického benzínu, který se prozatím jeví jako nejekologičtější a nejvýhodnější zdroj paliva.¹⁰

Několik přepravních společností hlavně v oblasti vlakové dopravy, ale i zásilkových, již nabízí za příplatek vykompenzování emisí CO₂

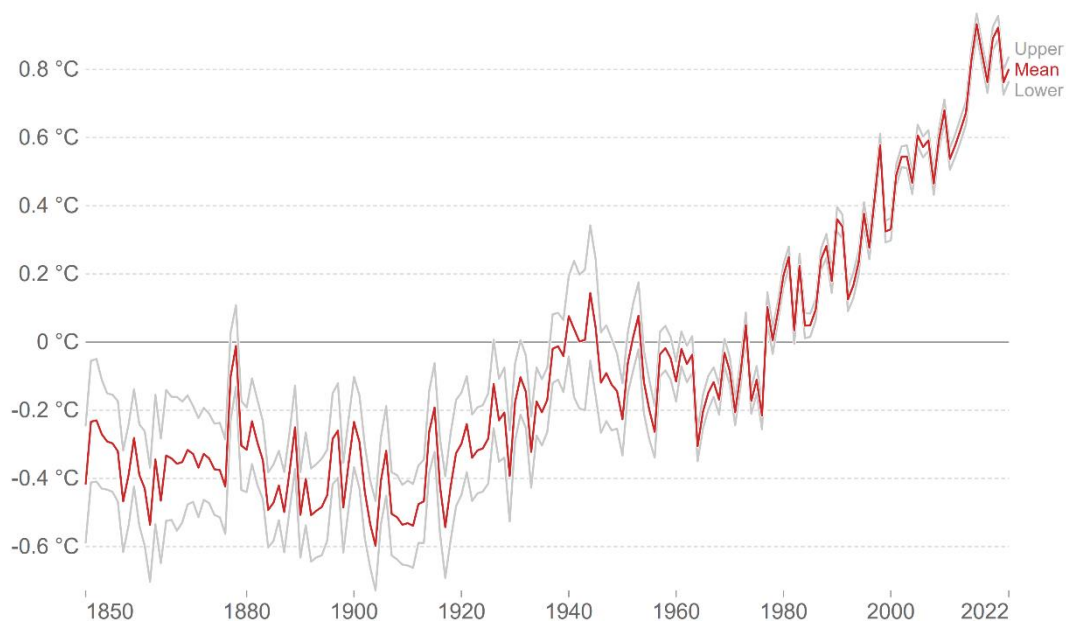
1.4. Globální oteplování planety

Oteplením planety se rozumí zvýšení průměrné roční teploty (obrázek 3). To s sebou může nést velké množství problémů. Některé z nich v menším rozsahu, ale mohou to být i problémy zasahující do existence života na planetě obecně.¹¹ Článek z UN climate report informuje, že pokud jako lidstvo během následujících 30 let (do roku 2050) nesnížíme emise CO₂ na nulu, nevyhneme se limitu oteplení planety o 1,5 °C. V horizontu tisíců let bude mít celkové zvýšení teploty fatální následky pro planetu.

Average temperature anomaly, Global

Global average land-sea temperature anomaly relative to the 1961-1990 average temperature.

Our World
in Data



Source: Met Office Hadley Centre (HadCRUT5)

OurWorldInData.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions • CC BY

Note: The gray lines represent the upper and lower bounds of the 95% confidence intervals.

Obrázek 3: Graf popisující zvýšení průměrné teploty od roku 1850 do současnosti¹²

Jedním z problémů je tání ledovců. Ledovec, jakožto pevné skupenství vody, existuje při určité teplotě. Jestliže se okolní teplota zvýší a dosáhne bodu tání, ledovec se začne rozpouštět. Tání ledovců jako takové není problém sám o sobě, samotným problémem jsou následky tohoto jevu. Dochází ke zvyšování hladin moří a oceánů, což má za následek postupné mizení pevniny pod hladinu moře. Ubývá tak suchozemské pevniny, která může sloužit jako obyvatelná oblast. V nejzazším případě může dojít až k potopení celých kontinentů pod hladinu moře, tudíž na planetě nebude obyvatelná suchozemská plocha.¹³

Jako další problém je samotné zvýšení teploty, což bude mít za následek dramatické navýšení teploty především okolo rovníku.¹⁴ V těchto oblastech jsou momentálně již poměrně nevhodné podmínky pro život. Pokud by se teplota zvýšila ještě více, nemohla by zde existovat voda, nebyly by vhodné podmínky pro pěstování plodin a obyvatelé by byli nuceni migrovat do oblastí vhodnějších pro život. Čímž se dostáváme k problému přelidnění. Obecně vzato, zvýšení teploty může mít za následek teplejší léta, ale i teplejší zimy. Postupně tento problém tak může dojít do stadia, kdy budoucí generace nebude vědět, co je to sníh a jak vypadá.

Mezi další problémy související s globálním oteplováním patří výčetem zmizení korálových útesů, vymírání živočišných druhů důsledkem nevhodných podmínek pro život a zvýšení rizika lesních požárů. V dnešní době se s lesními požáry nepotýká jen typicky Austrálie, ale i zbytek okolního světa včetně středozezemních zemí, jako je právě Česká republika.¹⁵

1.5. Syntetický benzín

Emise vypouštěné v rámci dopravy jsou tvořeny již zmíněným oxidem uhličitým, ale dále také oxidy dusíku, prachovými částicemi a dokonce i těžkými kovy. Doprava, ať už automobilová, nákladní, lodní nebo letecká, tvoří 14 % z celkových emisí skleníkových plynů. Proto se zavádí určitá opatření, aby se emise z tohoto sektoru snížily. V roce 2021 bylo množství CO₂ stanoveno na maximálně 95 g/km CO₂. Do roku 2030 se počítá s hranicí 60 g/km CO₂. Tento pokles za necelých deset let odpovídá celkovému snížení emisí oxidu uhličitého o 37,5 %.¹⁶

Zvyšování emisí a koncentrace CO₂ v atmosféře není jediným problémem týkajícím se tohoto tématu. Zásadním problémem je i fakt, že podle velmi optimistických predikcí dojde ropa, používaná především jako palivo, okolo roku 2080.¹⁷ Máme tedy necelých šedesát let na nalezení náhradního řešení. Mezi možná řešení patří elektromobily, automobily na vodíkový pohon a automobily na syntetický benzín se současným zachováním technologie spalovacího motoru. Každé z těchto řešení má své klady a zápory, které budou rozebrány v následujících odstavcích a shrnuje je tabulka umístěná za těmito odstavci (obrázek 4).






















Zásadní výhodou elektromobilů jsou bezesporu nulové provozní emise, ale emise vznikající při výrobě a likvidaci jsou mnohem vyšší než u spalovacích motorů. Navíc i zdroj elektřiny může být neekologický.^{16,18} Dojezdová vzdálenost na jedno nabití je srovnatelná s klasickým spalovacím motorem, stejně jako u vodíkového paliva. Nevýhodami pak mohou být vysoká pořizovací cena a vysoká cena elektřiny.¹⁹




Vodík jako palivo budoucnosti s sebou nese především výhodu rychlého tankování, stejně jako u automobilů se spalovacím motorem. Několik nevýhod by se dalo shrnout do skupiny financí, protože základním problémem jsou vysoké ceny spojené se zavedením automobilů na vodíkový pohon do běžného provozu.¹⁶ Patří mezi ně získávání a skladování vodíku a s tím spojená potřeba velkého množství elektřiny. Nelze opomenout celkovou neefektivitu procesu od výroby až po uvedení automobilů na vodíkový pohon do provozu a především další emise vznikající během dílčích částí tohoto procesu.¹⁹

Běžná paliva se vyrábí rafinací ropy, zatímco syntetická chemickou reakcí. Zásoby ropy se pomalu, ale jistě tenčí, a proto je potřeba ubírat se směrem výroby syntetického benzínu. Principem výroby je reakce molekuly vodíku s molekulou oxidu uhličitého. Samotná reakce však neposkytuje příliš výhodné produkty pro použití jako palivo, proto se hledají katalyzátory, které by vedly chemickou reakci k mnohem výhodnějším produktům, než jsou nejzákladnější produkty jako oxid uhelnatý a methan.

Syntetická paliva, též E-paliva obsahují 8-10 složek a jejich spalováním vznikají „čistější“ emise a reakce hlavně neposkytuje vedlejší produkty. Vydat se cestou syntetického benzínu oproti elektromobilům nebo vodíkovému pohonu se momentálně zdá jako nejschůdnější řešení, jelikož převažují výhody nad nevýhodami. Absolutně zásadní výhodu představuje již existence motorů pro tento typ paliva, u kterých by stačila částečná úprava pro daný typ syntetického paliva. Další důležitou výhodou je bezesporu fakt, že již existuje vybudovaná infrastruktura a síť čerpacích stanic. Ve větším měřítku by pak nevýhodu mohlo tvořit nákladné vybudování továren na výrobu a především výroba vodíku, jako je tomu v předchozím případě.²⁰

Kladný přístup k tomuto návrhu řešení emisí CO₂ má i automobilka Porsche. Používá zelenou elektřinu k výrobě vodíku elektrolýzou vody, a oxid uhličitý zachycují ze vzduchu. Spojením těchto reaktantů vzniká čistý methanol, který je použit jako základ syntetického paliva. Použitím takto vyrobeného syntetického benzínu se automobilce daří snížit emise až o 85 %.²⁰ Filtrace nebo zachycení CO₂ ze vzduchu není snadná disciplína. Studentům z Technické univerzity v Eindhovenu se však podařilo sestrojít automobil obsahující zmíněný filtr CO₂, který sice není výrazně účinný, ale základní koncept je funkční.²¹

	Emise při provozu	Emise při výrobě a likvidaci	Čerpací stanice	Továrny na výrobu paliva	Rychlost doplňování paliva	Finance
						
						
						

	Nulové zatížení; již existující zařízení; rychlé doplnění paliva		Střední zatížení; transformace již existujících zařízení		Vysoké zatížení; neexistence zařízení; pomalé doplnění paliva
---	--	---	--	---	---

Obrázek 4: Tabulka shrnující výhody a nevýhody elektrických automobilů, automobilů na vodíkový pohon a syntetického benzínu (ikony automobilů dostupné z: www.flaticon.com)

2. Kobalt jako prvek a jeho významné sloučeniny pro katalytické reakce

S odkazem na periodickou soustavu prvků (PSP) patří kobaltu pořadové číslo 27, což odpovídá počtu protonů v jádře i počtu elektronů v elektronovém obalu, pokud se kobalt nachází v elektroneutrálním stavu. V přírodě je v podstatě monoizotopním prvkem, protože jediným stabilním izotopem je ^{59}Co . Existuje i nespočet radioizotopů, jejichž poločasy rozpadu jsou poměrně krátké.²² V PSP kobalt obklopují z obou stran prvky s podobnými vlastnostmi - železo a nikl. Tyto tři prvky se nachází v jedné periodě, nikoli ve skupině jako ostatní prvky, a nazývají se triáda železa.

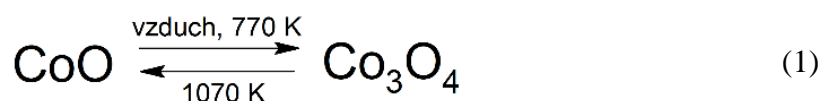
Ve srovnání se železem je kobalt méně reaktivnější. Mezi jeho neobvyklé vlastnosti patří pyroforický charakter, pokud je ve formě velmi jemných částic. Jeho rozpustnost ve zředěných kyselinách je podstatnou informací pro přípravu disperzí obsahujících kobalt, kvůli rozpustnosti vzniklých produktů. Koncentrovaná kyselina dusičná jej pasivuje a je též odolný vůči alkáliím. Běžné oxidační stavy kobaltu jsou 0, I, II, III, ale existuje i oxidační stav IV, který je zároveň nejvyšším oxidačním stupněm. Kobalt v oxidačním stavu Co^{IV} tvoří především komplexní sloučeniny a podvojně oxidy.^{3,22}

Níže zmíněné sloučeniny jsou použity v této práci jako výchozí látky pro syntézu katalyzátoru nebo vznikají v jakékoliv fázi přípravy, termické dekompozice nebo při samotné katalytické reakci.

2.1. Sloučeniny v ox.stavu II

Chlorid kobaltnatý CoCl_2 vzniká přímým slučováním z prvků a jeho tmavě růžový hexahydrát byl použit jako jedna z výchozích látek pro přípravu katalyzátoru z prekurzoru šřavelanu kobaltnatého.

Oxid kobaltnatý CoO je olivově zelená pevná látka se strukturou NaCl , nerozpustná ve vodě, vzniká při katalytické reakci za vyšších teplot a je také aktivním místem. Zahřátím na vzduchu na 770 K se mění na Co_3O_4 (rovnice 1).

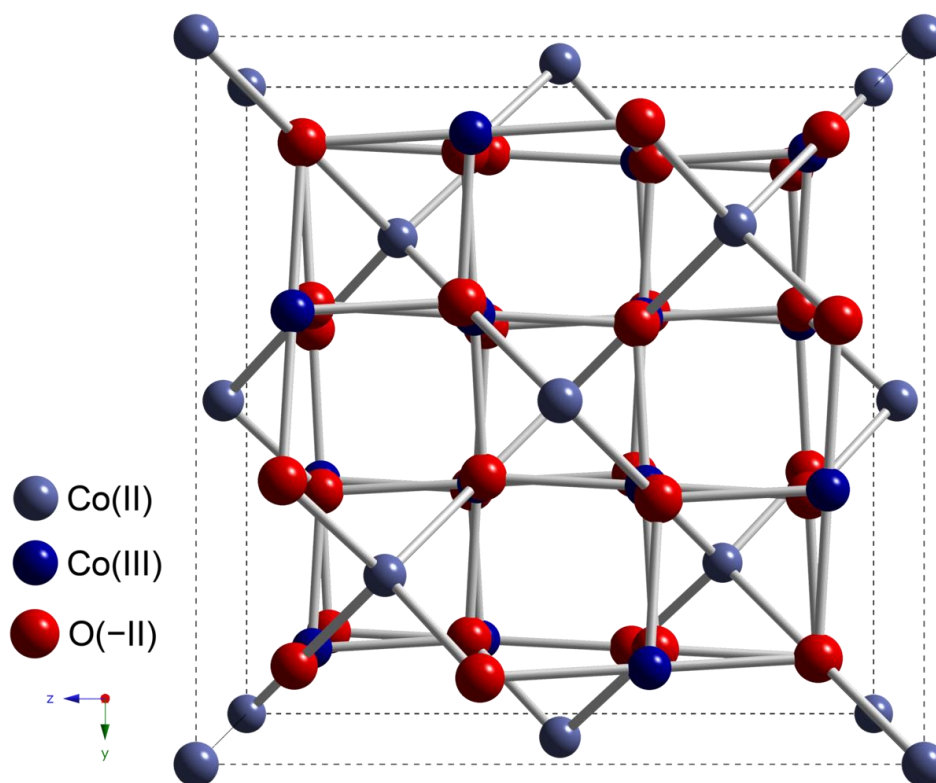


Hydroxid kobaltnatý $\text{Co}(\text{OH})_2$ je extrémně málo rozpustný ve vodě a byl hlavním prekurzorem pro přípravu účinného katalyzátoru.²² Existuje ve dvou odlišných barvách, modré a růžové, přičemž růžový je více stabilní a vzniká přeměnou stáním čerstvě vysráženého modrého hydroxidu. Změna barevnosti pravděpodobně souvisí se změnou koordinace atomu kobaltu. Existuje i v amfoterní formě, která se rozpouští v horkých koncentrovaných zásadách na soli se vzorcem $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$.³

2.2. Sloučeniny v ox.stavu III

Binárních sloučenin s kobaltem v oxidačním stavu +III existuje málo a ještě méně jich je komerčně dostupných. Nejdůležitější sloučeninou pro katalýzu je z tohoto odstavce oxid kobaltnato-kobaltitý Co_3O_4 . Jedná se o podvojný oxid konkrétního složení $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ s šedočernou barvou. Vzniká zahříváním kobaltu v atmosféře kyslíku a krystalizuje s normální spinelovou strukturou, přičemž atomy v oxidačním stavu II jsou umístěny v tetraedrických dutinách, zatímco v oxidačním stavu III v oktaedrických. Struktura je tedy v nízkospinovém uspořádání (obrázek 5). Oproti analogickému Fe_3O_4 je horším elektrickým vodičem. V hydratované formě vzniká srážením při reakci v nadbytku zásady s většinou sloučenin Co^{III} nebo oxidací vodných suspenzí hydroxidu kobaltnatého vzduchem. Lze jej termicky dekomponovat na oxid kobaltnatý zahřátím na 1070 K

(rovnice 1). Z optických vlastností nelze nezmínit vysokou absorpci slunečního záření a nízké vyzařování v IR oblasti.³



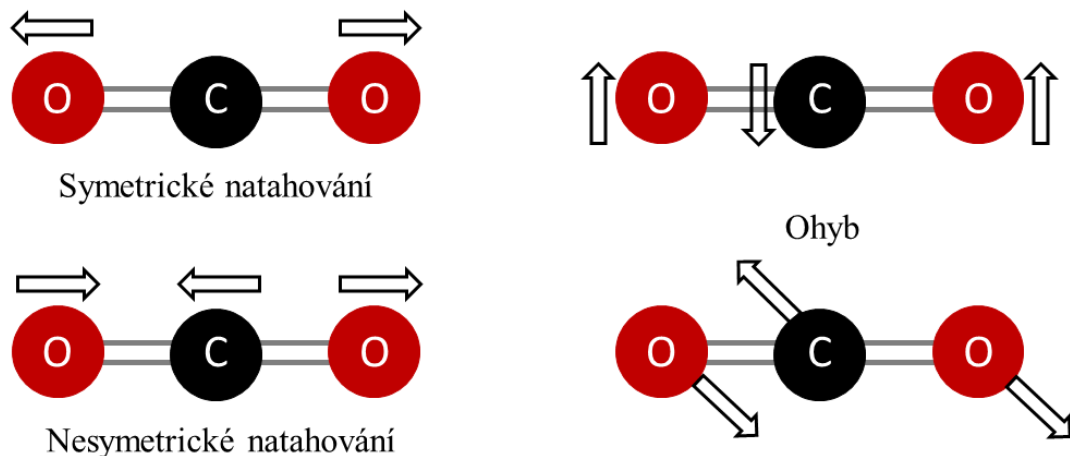
Obrázek 5: Struktura oxidu kobaltnato-kobaltitého²³

3. Oxid uhličitý

Oxid uhličitý (CO_2) tvoří společně s oxidem uhelnatým nejznámější zástupce oxidů uhlíku. Oxid uhličitý je nejstabilnějším oxidem uhlíku, což dokazují i standardní slučovací entalpie. Pro CO_2 $\Delta H = -393,51$ kJ/mol a pro CO $\Delta H = -110,53$ kJ/mol. Mezi další zástupce patří trioxid uhlíku (CO_3), suboxid uhlíku (C_3O_2) a dioxid pentauhlíku (C_5O_2).

Jedná se o tříatomovou lineární molekulu bez dipólového momentu, s délkou vazby C-O 116 pm, nesoucí však parciální kladný náboj na atomu uhlíku a parciální záporný náboj na obou atomech kyslíku. Z důvodu existence parciálních nábojů jsou základními reakcemi oxidu uhličitého reakce s nukleofily. Molekula CO_2 jakožto lineární molekula disponuje čtyřmi vibračními módy (obrázek 6). V základním stavu se CO_2 vyskytuje jako plynná látka bez barvy, chuti a zápachu. Z neobvyklých vlastností lze vybrat jeho hustotu, která je větší než hustota vzduchu, proto oxid uhličitý klesá k zemi. Existuje i v pevném skupenství jako tzv. suchý led.

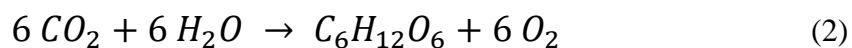
Vibrační módy molekuly CO_2



Obrázek 6: Vibrační módy molekuly oxidu uhličitého

Získ oxidu uhličitého mimo laboratorní chemické přípravy zahrnuje řadu možností. Za zmínku stojí vápenky, destilace a také samotný zisk z atmosféry, který však prozatím není ekonomicky výhodný.³

Mezi reakce typické pro CO_2 se řadí jeho reakce se silnými hydroxidy za vzniku uhličitanů a hydrogenuhličitanů. Za nejznámější reakci lze považovat fotosyntézu, probíhající v rostlinách za katalytického působení chlorofylu (rovnice 2).



4. Katalýza

Katalýza je proces, při kterém dochází ke zvýšení reakční rychlosti vlivem látky přítomné v systému, zvané katalyzátor, beze změny celkové standardní změny Gibbsovy energie v reakci. U reverzibilní reakce katalyzátor zajišťuje pouze ovlivnění rychlosti, jakou je dosažena rovnováha, nikoli změnu polohy rovnováhy. Jinak řečeno, při katalýze se mění pouze kinetika reakce, ne její termodynamická stránka. Katalyzátor zvyšuje rychlost reakce tím, že sníží aktivační energii reakce změnou reakční cesty. Rychlost reakce (rychlostní konstanta k_r) v závislosti na aktivační energii E_a popisuje Arrheniova rovnice, kde T je termodynamická teplota, R molární plynová konstanta a A je frekvenční faktor zahrnující veličiny Z a P (rovnice 3). Veličina Z popisuje počet srážek reagujících molekul v jednotkové koncentraci za jednotkový čas a veličina P je faktorem určujícím pravděpodobnost, že při srážce reakce proběhne.^{3,24}

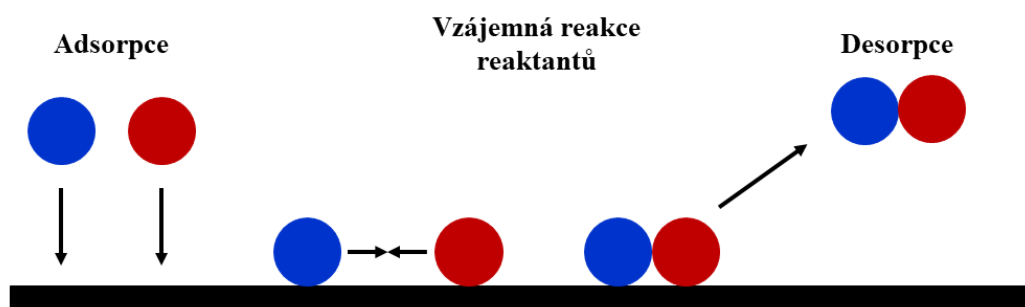
$$k_r = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} = PZe^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

Existují také látky, které naopak snižují rychlost reakce, což v určitých případech může být žádoucí. Takové látky se nazývají negativní katalyzátory nebo též inhibitory. V souvislosti se snižováním reakční rychlosti by se neměly používat výrazy katalýza a katalyzátor. Katalyzátor či inhibitor jsou látky, které se účastní chemické reakce, určitým způsobem ji ovlivňují, ale nedochází během reakce k jejich přeměně. Tedy tyto látky z reakce vystupují ve stejném stavu, v jakém do ní vstoupily.²⁴

Reakční cestu při působení katalyzátoru popisuje tzv. katalytický cyklus. Čím je doba života meziproductů kratší, tím je katalytický cyklus účinnější. U katalyzátoru můžeme popsat dvě základní charakteristiky – TOF a TON. Existuje i řada dalších, ale tyto dvě jsou pro popis katalyzátoru nejdůležitější. TOF (*catalytic turnover frequency*) se překládá jako výkonnost katalyzátoru. Udává počet opakování reakčních obrátů za určitý časový úsek, tedy jejich frekvenci. Vyjadřuje se jako látkové množství produktu vztažené na jednotku množství katalyzátoru. Druhou důležitou charakteristikou je TON (*catalytic turnover number*) udávající kapacitu katalyzátoru, tedy počet reakčních obrátů. Vyjadřuje

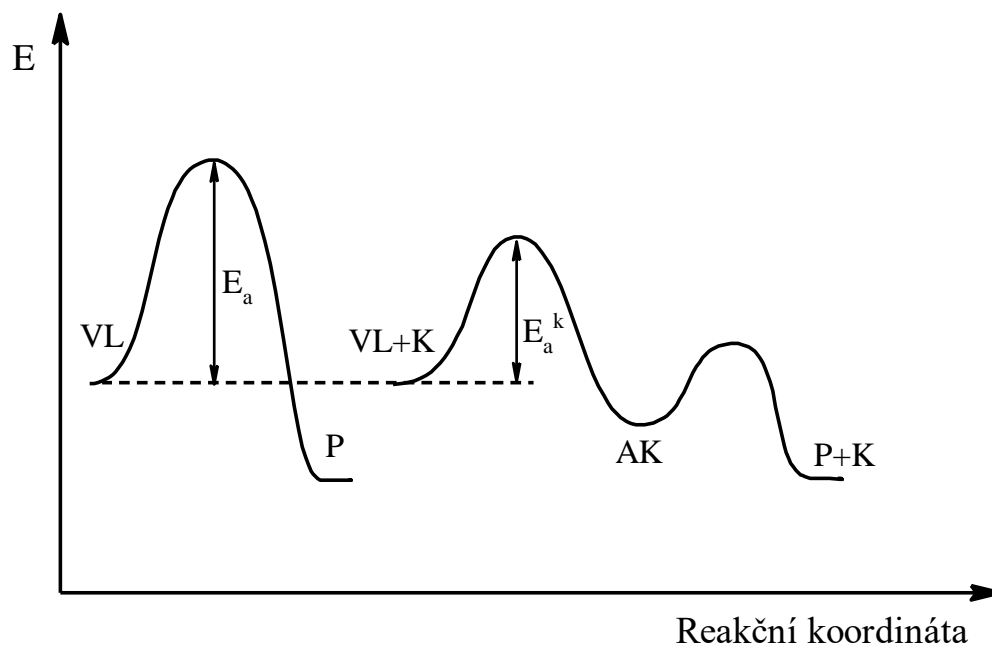
počet proběhlých katalytických cyklů v daném procesu, až do deaktivace katalyzátoru. Ideální katalyzátor by měl mít TON rovno nekonečnu.³

Katalytické reakce dělíme na několik základních typů. Patří mezi ně především katalýza homogenní a heterogenní, které jsou nejčastější. Dále pak katalýza enzymová, intramolekulární a autokatalýza. Homogenní katalýza probíhá pouze v jedné fázi (katalyzátor i reaktanty ve stejné fázi), na rozdíl od katalýzy heterogenní, při které k reakci dochází na rozhraní, nebo v jeho blízkosti, mezi více fázemi. Nejčastěji bývá katalyzátor pevný a reaktanty v plynné fázi, čehož se využívá v průmyslových procesech, protože odpadá problém separace katalyzátoru po reakci. Podstatným principem heterogenní katalýzy je adsorpce reaktantů na povrch, na kterém dochází k reakci. Adsorpce může být dvojího typu – fyzikální a chemická, přičemž chemisorpce je pro katalytické reakce důležitější. Dochází při ní k vytvoření silné interakce typu chemické vazby mezi adsorbentem a adsorbátem, bývá obvykle irreverzibilní a jednovrstvá. Základním mechanismem popisujícím adsorpci reaktantů na povrch katalyzátoru v rámci heterogenní katalýzy je tzv. mechanismus podle Langmuira-Hinshelwooda, který předpokládá nejprve adsorpci reaktantů na povrch katalyzátoru a následnou reakci mezi jednotlivými reaktanty zakončenou desorpcí produktu z povrchu (obrázek 7).²⁵



Obrázek 7: Mechanismus heterogenní katalýzy podle Langmuir-Hinshelwooda, inspirováno²⁶

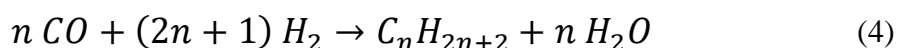
IUPAC popisuje autokatalýzu jako reakci, kdy je katalýza způsobená jedním z produktů reakce. Průběh nekatalyzované a katalyzované reakce podle reakční koordináty zachycuje (obrázek 8).^{3,24}



Obrázek 8: Reakční koordináta nekatalyzované (vlevo) a katalyzované reakce (vpravo). VL – výchozí látky, P – produkty, K – katalyzátor, AK – meziprodukt, E_a (E_a^k) – aktivační energie nekatalyzované (katalyzované) reakce

4.1. Fisher-Tropschova syntéza

Fischer-Tropschova syntéza (F-T syntéza) patří mezi jedny z nejvyužívanějších katalytických průmyslových reakcí. Jedná se o přeměnu směsi oxidu uhelnatého a vodíku, tzv. vodního plynu, za přítomnosti katalyzátorů. Nejčastěji se jako katalyzátory používají železo, kobalt, ruthenium, ale i další kovy. Původně reakce probíhá při nižších teplotách (220 °C) za vzniku dlouhých lineárních alkanů. Při vyšších teplotách reakce (350 °C) vznikají alkeny, alkoholy i aromáty. Vznik aromátů podporuje především přítomnost katalyzátoru na bázi železa. Podmínky typické pro F-T syntézu jsou teplota v rozmezí 450-580 K a tlak 20-40 bar. Symbolický zápis průběhu reakce zachycuje (rovnice 4).²⁷⁻²⁹



Důležitá je aktivace oxidu uhelnatého na začátku reakce, která ovlivňuje selektivitu a řídí rychlost reakce. To, jakým způsobem ovlivňují reakci jednotlivé katalyzátory, závisí na fázi, ve které v reakci vystupují.

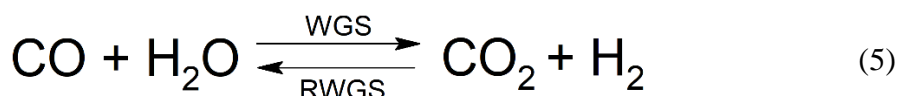
4.1.1. Fe vs. Co

Železo i kobalt jsou nejpoužívanějšími katalyzátory pro F-T syntézu. Jsou ovšem rozdílné v mechanismu katalytické reakce a dalších ohledech. Hlavní rozdíl mezi Fe a Co spočívá ve formě jednotlivých prvků, tedy ve fázi, ve které existují a účastní se reakce. Katalyzátory na bázi železa jsou více zkoumané pro katalyzovanou konverzi CO₂ a F-T syntézu. Články popisující konverzi CO₂ katalyzovanou katalyzátorem na bázi kobaltu na alkoholy, aromáty či vyšší uhlovodíky jsou spíše vzácné.²⁹ Porovnáním katalyzátorů na bázi železa a kobaltu se dá konstatovat, že kobalt je lepší volbou pro syntézu delších uhlovodíků než železo. Naopak železo je výhodnější použít k syntéze methanolu, případně vyšších alkoholů z vodního plynu.³⁰

4.1.2. Železo v F-T syntéze a hydrogenační reakci CO₂

Katalyzátory na bázi železa jsou aktivní ve „water gas shift“ (WGS) reakci i v opačném směru „reverse water gas shift“ (RWGS) (rovnice 5). Při reakci v rámci F-T syntézy přeměňují oxid uhelnatý na vyšší uhlovodíky.

Aktivita v těchto reakcích je způsobena tím, že železo existuje ve formě karbidu (Fe₃C), tvořící se při kontaktu s reaktanty, který je aktivním místem jak pro F-T syntézu, tak i pro WGS a RWGS.



4.1.3. Kobalt v F-T syntéze a hydrogenační reakci CO₂

Na rozdíl od železa má kobalt jako aktivní místa kovový kobalt Co⁰ a vlivem podmínek pro F-T syntézu velmi nízkou WGS aktivitu.³⁰ To souvisí i s faktem, že hydrogenační aktivita kovového kobaltu je tak vysoká, že dominantním produktem hydrogenace CO₂ je právě methan. Kobalt tedy slouží jako methanizační katalyzátor CO₂. Z tohoto důvodu je velmi žádoucí snižovat aktivitu kobaltu tak, aby mohly vznikat i vyšší uhlovodíky a další žádanější produkty než je methan. Vznik vyšších uhlovodíků podporuje tvorba oxidu uhelnatého nebo částečně hydrogenovaných meziproductů CO při reakci.^{29,30} Oxid uhličitý je při použití kobaltového katalyzátoru aktivnější než oxid uhelnatý.³¹

Kobalt je rovněž schopný vytvořit karbid (Co₂C) a s přidavkem sodných iontů je takto aktivní již v RWGS reakci, která je předstupněm konverze CO₂ s vysokou selektivitou pro alkoholy.^{29,30} Aktivními fázemi v hydrogenaci oxidu uhelnatého i uhličitého jsou jak kovový kobalt, tak i oxid kobaltnatý.³²

Popis reakční cesty a funkce katalyzátoru na bázi kobaltu je poměrně náročný a jedná se o stále málo prozkoumanou oblast. Základní fungování se však dá shrnout do několika vět. Samotný kovový kobalt je schopný aktivovat molekuly H₂ a také rozštěpit vazby uhlík-kyslík ve Fischer-Tropschových reakcích. Hydrogenace CO₂ může probíhat dvěma způsoby v závislosti na participujícím stavu kobaltu. Pokud se aktivace účastní kovový

kobalt, vydává se cestou RWGS reakce a chová se podobně, jak již bylo výše zmíněno, s výsledkem tvorby CH_4 nebo CO . Druhá reakční cesta, nazývaná formiátová, zahrnuje buď kobalt v oxidovaném stavu, nebo kyslík s volnou vakancí a kovový kobalt. Obě tyto cesty vedou ke tvorbě C_1 produktů, tedy produktů obsahujících jeden uhlík. Pro tvorbu delších uhlovodíků je potřeba podpořit vytvoření vazby uhlík-uhlík pomocí karbidů kobaltu nebo bimetalických karbidů obsahujících kobalt, například se železem.³³

5. Katalytická hydrogenace CO₂

Připravit víceuhlíkaté sloučeniny hydrogenací reakcí oxidu uhličitého je stále velká výzva, z důvodu, že CO₂ je poměrně inertní sloučenina a má relativně vysokou C-C coupling bariéru. Oxid uhličitý je termodynamicky nejstabilnější formou oxidovaného uhlíku.^{30,34,35}

Kobalt působí především jako methanizační katalyzátor CO₂.³⁶ Tato reakce se nazývá Sabatierův proces (rovnice 6) a byl popsán počátkem dvacátého století francouzským chemikem Paulem Sabatierem, původně za přítomnosti niklu jako katalyzátoru.³³ Přídavek dalších prvků nebo sloučenin do systému, případně vytvoření nové struktury s jinými prvky (např. core-shell nanočástice), může mít za následek výrazné zvýšení selektivity a aktivity heterogenních katalyzátorů na bázi kobaltu.



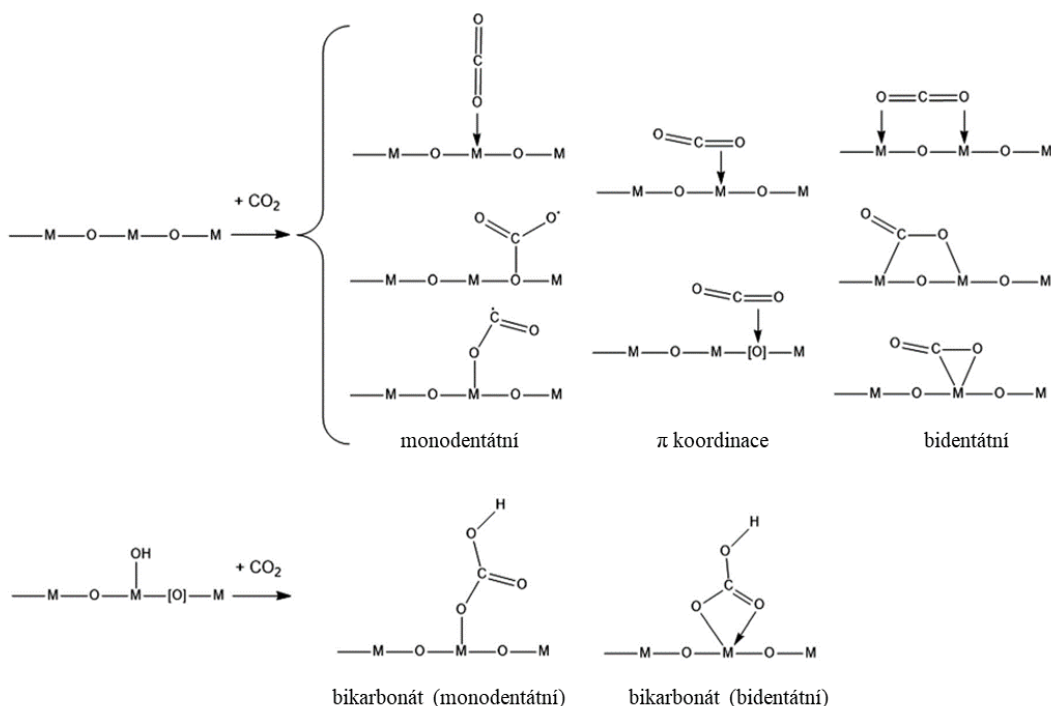
Aktivními místy katalyzátoru bývá CoO a kovový kobalt (Co⁰). Hydrogenace CO₂ na methan nebo oxid uhelnatý však probíhá různými reakčními cestami. Pro RWGS reakci je výhodnější mít jako aktivní místa CoO, jelikož oproti Co⁰ vykazují o více jak 50 % větší aktivitu. Naopak pro methanizační reakci se více hodí kovový kobalt. Zvýšení selektivity pro vznik methanu podporuje i silnější adsorpce CO a aktivních vodíků na kovový kobalt.³⁷

Při RWGS reakci je dominantním produktem CO za teploty nad 600 °C, proto je tato práce také zaměřena na reakce při nižších teplotách.³⁵

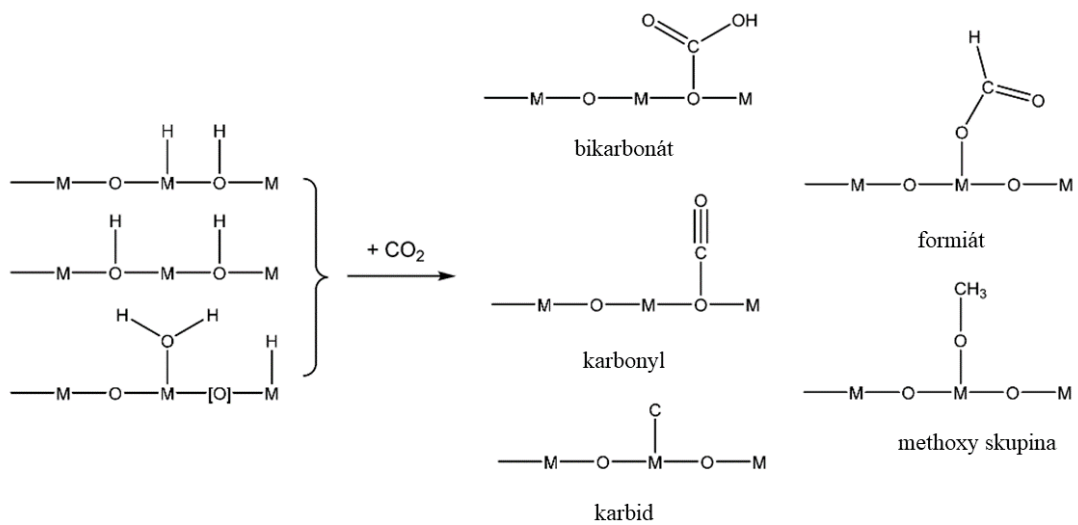
5.1. Mechanismus katalytické hydrogenační reakce CO₂

Pohledů na mechanismus katalytické hydrogenace je několik. V rámci methanizace (tvorby methanu jako produktu) jeden přístup zahrnuje tvorbu meziproductů, především CO, jiný naopak uvažuje přímou tvorbu methanu bez meziproductů reakce.³⁶

Poruchy a defekty v krystalové mříži zásadně ovlivňují vlastnosti pevných látek, tudíž mají vliv i na schopnost katalytické aktivity. Pomocí kontroly defektů lze optimalizovat vlastnosti kovových oxidů pro lepší katalytickou aktivitu. Co₃O₄ patří mezi stechiometrické oxidy obecného vzorce MO_x, ve kterých mohou vznikat drobné kyslíkové vakance. Síla adsorpce a způsob navázání CO₂ na povrch závisí na prvkovém složení, struktuře oxidu kovu a povaze defektů. U těchto stechiometrických oxidů dochází k adsorpci oxidu uhličitého na povrch koordinací s jedním nebo dvěma sousedními kovovými atomy přes koncové atomy kyslíku CO₂. Adsorpční možnosti CO₂ na povrch kovových oxidů shrnuje (obrázek 9).



Obrázek 9: Možné adsorpční mechanismy CO₂ na povrch oxidů kovů; překlad inspirovan^{38,39}



Obrázek 11: Struktura možných meziproductů hydrogenační reakce CO_2 pomocí oxidů kovů, překlad inspirován s drobnou úpravou^{38,39}

Jak optimalizovat podmínky pro vytvoření jednoho konkrétního produktu s maximální selektivitou a konverzí CO_2 bez případné deaktivace katalyzátoru pomocí kombinace výše zmíněných povrchových vlastností je stále velkou výzvou pro odborníky v oboru povrchové chemie a vědce zabývající se přímo katalytickou hydrogenací CO_2 .³⁹

5.2. Aktivita a selektivita

Kromě teploty reakce vyplývající z Arrheniovy rovnice (rovnice 3) závisí reakční rychlost mimo jiné na koncentraci reaktantů (Guldberg-Waagův zákon) a na použitém katalyzátoru. Co se týče kobaltu, vliv na selektivitu i aktivitu má velikost nanočástic výsledného katalyzátoru, oxidační stav, ve kterém se kobalt nachází a v neposlední řadě i podpůrný oxid, který je použit ke stabilizaci kovového kobaltu a pro zabránění otravy katalyzátoru.²⁸ V této práci je jako podpůrný oxid použit oxid křemičitý. Podmínky ovlivnění selektivity a aktivity popsané výše se dají aplikovat i obecně na jakýkoliv kovový katalyzátor.³² Na konverzi oxidu uhličitého má dále vliv několik faktorů, jako je například tlak. Vliv tlaku na konverzi CO₂ se dá poměrně dobře popsat lineární závislostí.⁴¹

Pokud se zaměříme na podpůrné oxidy pro kobalt, tak oxid křemičitý při optimalizaci poměru CoO a Co⁰ dokáže zvýšit selektivitu hydrogenační reakce CO₂ pro methanol. Naproti tomu oxid hlinitý je schopný, jakožto podpůrný oxid pro stabilizaci kobaltu, zvýšit selektivitu dokonce vůči ethanolu, a to právě díky koexistenci dvou fází kobaltu, oxidu kobaltnatého a kovového kobaltu.³²

Reakční cesta záleží na složení katalyzátoru. Například katalyzátor na bázi kobaltu s podpůrným oxidem hlinitým nejprve přeměňuje CO₂ na oxid uhelnatý pomocí RWGS reakce, a ten se následně hydrogenuje na delší uhlovodíky skrze modifikovanou F-T syntézu. Přídavek alkalických kovů značně ovlivňuje jak selektivitu, tak délku řetězce. Bylo prokázáno, že přídavek draselných iontů posunuje redukční reakci k vyšším teplotám, což může být následně průmyslově nežádoucí. Práce Phathutshedzo R. Khangale et al. potvrdila přímé propojení hydrogenace CO₂ s velikostí částic a selektivitou. Se zmenšujícím se rozměrem částic klesá produkce methanu a roste tvorba CO, naopak se zvětšující se velikostí částic roste tendence k tvorbě delších uhlovodíkových řetězců.⁴²

Velkou výhodou kobaltu je jeho schopnost hydrogenace CO₂ i při atmosférickém tlaku. Přídavek alkalických kationtů např. Na⁺ a K⁺ nebo vzácných kovů podporuje selektivitu vůči uhlovodíkům, jejichž řetězec je delší než pět uhlíků, snížením selektivity pro methan.²⁹ Sodík zvyšuje tvorbu karbidu kobaltu, čímž dochází k ovlivnění selektivity.

Důležitým faktorem je zachování konverze CO_2 při současném snížení selektivity určitého produktu. Kontrola selektivity může probíhat i přes aktivaci reaktantů, konkrétně CO nebo CO_2 . Pokud proběhne aktivace CO, kobalt je schopný zvýšit selektivitu alkoholů v reakci na úkor snížení selektivity pro methan. Tato schopnost je však žádoucí, jak již bylo popsáno výše.³⁰ Rama Achta Iloy a Kalala Jalama popisují i negativní vliv přídavku draslíku do těchto katalyzátorů. Katalyzátor s přídavkem draslíku sice zaznamenává určité zvýšení adsorpční kapacity CO_2 , je to však na úkor snížení redukčních schopností katalyzátoru, což přispívá k nižší aktivitě.⁴¹

Nikl patří mezi neušlechtilé kovy s jejichž pomocí se dá upravovat aktivita katalyzátoru na bázi Co. Vytvořením mezoporézního katalyzátoru $\text{Ni/Co}_3\text{O}_4$ roste aktivita katalyzátoru vůči methanizační reakci především v oblasti nižších teplot.³⁵

5.2.1. Ovlivnění selektivity pro methanol

Methanol je jedním ze zásadních produktů hydrogenační reakce CO_2 . Jeho selektivita se dá zvýšit především přidáním dalších prvků do katalytického systému. Netýká se to jen ušlechtilých kovů, ze kterých je nejčastěji používána měď, ale i neušlechtilých kovů, které jsou často též zkoumány jako katalyzátory pro tuto reakci. Výčtem je to například indium, nikl nebo železo.

Jelikož Co_3O_4 jako hydrogenační katalyzátor CO_2 má minimální selektivitu pro methanol, Longtai Li et al. se zaměřili na oxid inditý In_2O_3 , jehož selektivitu vůči methanolu nepodpořili mědí, jako nejpoužívanější příměsí, ale právě kobaltem, jakožto neušlechtilým kovem. Výtěžek takto vytvořených core-shell nanočástic při teplotě reakce $300\text{ }^\circ\text{C}$ byl pro methanol až pětkrát větší než při použití samotného oxidu inditého.⁴³ Značné zvýšení selektivity pro methanol přidáním kobaltu k oxidu inditému podporuje i článek od Pustovarenko et al.⁴⁴

Přidáním oxidu manganu do mezoporézního oxidu kobaltnato-kobaltitého lze zvýšit selektivitu pro methanol až na téměř 30 %. Takovouto selektivitu vykazuje vzorek, který popisuje Stangeland et al. jako Co_3O_4 , ve kterém je obsaženo 20 hmotnostních procent oxidu manganu (MnO_x). Zvýšení selektivity pro methanol probíhá za relativně nízké teploty ($250\text{ }^\circ\text{C}$), ale za stále vyššího tlaku (10 bar).⁴⁵

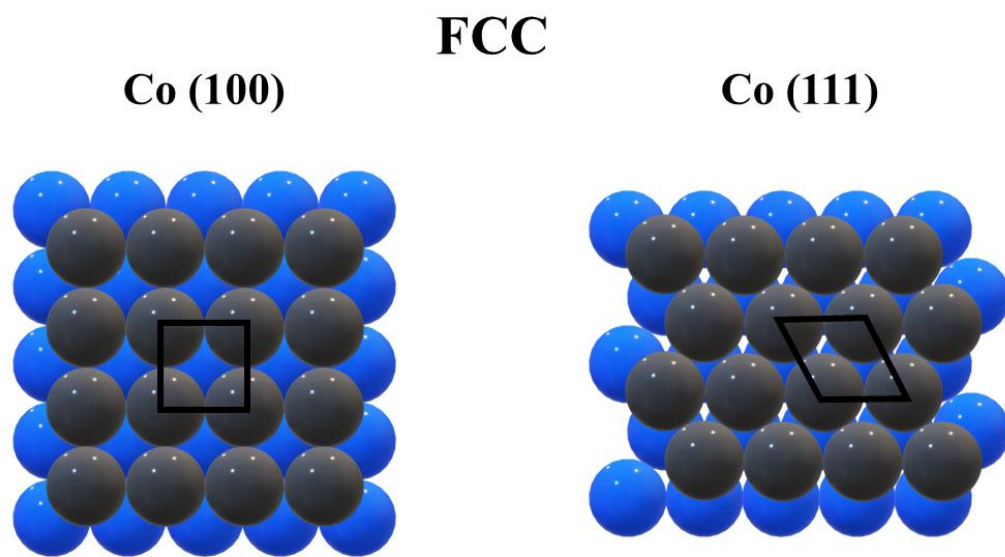
5.2.2. Deaktivace Co katalyzátorů

Aktivace či deaktivace reaktivních částic katalyzátoru může být způsobena adsorpcí reaktantů a meziproductů reakce vedoucí k povrchovým změnám na katalyzátoru. Ke změnám nedochází pouze na povrchu, ale změněn může být i „bulk“ stav materiálu. Příkladem je změna kovového železa na karbid při F-T syntéze. Tyto změny během reakce jsou ovlivněny strukturou i koncentrací aktivních míst a mohou snížit, ale naopak i kladně zvýšit aktivitu katalyzátoru a selektivitu pro žádané produkty. Postupem času k deaktivaci katalyzátoru dochází i přirozeně a rychlost deaktivace se může měnit. Příkladem deaktivace katalyzátoru jsou reakce, při kterých se tvoří uhlíkaté zbytky. Tyto uhlíkaté zbytky zablokují mikropóry nebo zakryjí aktivní místa, a tím katalyzátor „otraví“, tedy deaktivují.

Pokud F-T syntéza probíhá při vyšších tlacích, nastává problém tvorby karbonylů, které mohou být pro reakci nežádoucí. Jejich tvorba může vést ke slinování katalyzátoru a způsobit tak jeho deaktivaci. Vysoký tlak oxidu uhelnatého ještě v kombinaci s nízkými teplotami reakce stabilizují karbonyly $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Naopak při stejném tlaku, ale vyšších teplotách, je stabilní kovový kobalt, který tvoří aktivní místa pro reakci, tudíž jeho stabilita je pro správný průběh reakce zásadní.²⁸

5.2.3. Povrchové změny Co katalyzátorů – ovlivnění katalýzy

Význam povrchových změn v F-T syntéze katalyzované sloučeninami na bázi kobaltu je signifikantní. Změnami na povrchu vznikají stupňovitá místa nezbytná pro selektivní reakci. Příkladem takovéto změny může být transformace kobaltu z FCC struktury Co (111) na otevřenější Co (100) (obrázek 12). Se zvyšující se koncentrací naadsorbovaného uhlíku na povrch struktury se také zvětšuje síla odpudivých interakcí mezi jednotlivými místy, kde je uhlík naadsorbován. Silné vazby kov-kov, konkrétně Co-Co jsou oslabovány právě silnou interakcí C-C, a tím dochází ke zvětšování vzdáleností mezi jednotlivými atomy kovu, což vede ke tvorbě struktury Co (100) s nižší hustotou atomů kobaltu, která je otevřenější než struktura původní, protože je zde více prostoru mezi atomy, tedy menší zaplněnost struktury.²⁸



Obrázek 12: FCC struktura pro kobalt s mřížkovými parametry (100) vlevo a (111) vpravo

Experimentální část

1. Použité chemikálie

Veškeré použité chemikálie, jejich molekulová hmotnost, čistota a výrobce jsou uvedeny v souhrnné tabulce (tabulka 1).

Tabulka 1: Přehled použitých chemikálií, molekulová hmotnost, čistota a výrobce

Název chemikálie	Molekulová hmotnost [g·mol ⁻¹]	Čistota	Výrobce
Hydroxid sodný	40,00	p. a.	Lach-Ner
Dusičnan kobaltnatý hexahydrát	291,03	98 %	Sigma-Aldrich
Chlorid kobaltnatý hexahydrát	237,93	98 %	Sigma-Aldrich
Kyselina šťavelová dihydrát	126,07	p. a.	Penta
N,N-dimethylacetamid (DMA)	87,12	99 %	Merck
Kyselina polyakrylová (PAA)	250 000	35 wt. % v H ₂ O	Sigma-Aldrich
Silica gel pro chromatografii	-	-	Penta

2. Přístrojové vybavení

Termické chování vzorků bylo studováno na přístroji *Thermal Analyzer SDT650 (TA Instruments)*. Zařízení umožňuje paralelní měření termogravimetrické analýzy (TGA), která poskytuje informace o hmotnostním úbytku vzorku, a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) zajišťující sledování tepelného toku. Jednotlivé křivky byly změřeny do 1000 °C v atmosféře vzduchu s teplotní rampou 10 °C/min.

Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) byly pořízeny na přístroji *FE-SEM HITACHI SU6600* při napětí 3 a 5 kV. Rozlišení se liší u každého snímku. Snímkování bylo provedeno v laboratořích RCPTM (Dr. Eirini Ioannou).

EDS spektra byla změřena též na přístroji *FE-SEM HITACHI SU6600*. Spektra poskytují prvkové složení vzorku, zastoupení jednotlivých prvků a podávají informace o případných nečistotách obsažených ve vzorku.

Difrakční záznamy byly pořízeny na přístroji *X'Pert PRO MPD (PANalytical)*. Z těchto záznamů lze vyčíst informace o složení vzorku a obsahu krystalických fází. XRD analýza byla provedena v laboratořích RCPTM (Mgr. Josef Kašlík, Ph.D.).

Snímky z transmisního elektronového mikroskopu (TEM) byly pořízeny na přístroji *JEM 2010 (JEOL, Japan)*. Snímkování bylo provedeno v laboratořích RCPTM (Mgr. Jana Stráská).

Analýza pomocí adsorpce plynů, tzv. BET (Brunauer-Emmett-Teller) analýza byla provedena na přístroji *3Flex (Micromeritics)*. Pomocí této metody lze stanovit velikost povrchu jednotlivých vzorků. Analýza byla provedena v laboratořích katedry fyzikální chemie (Mgr. Alexandra Rancová).

Katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO₂ byla měřena pomocí přístroje *Microactivity EFFI* od výrobce *PID Eng&Tech* (obrázek 13). Reakce probíhala v teplotním rozsahu 200-500 °C. Analýzu produktů zajišťovalo spojení plynového chromatografu *Agilent 7890B* a hmotnostního spektrometru *Agilent 5977B (GC/MS)*.



Obrázek 13: Pohled dovnitř reaktoru Microactivity EFFI, na kterém byla měřena katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO_2 , v picce je umístěná křemenná kapilára

3. Pracovní postupy

Pro účely této diplomové práce byly dvěma odlišnými postupy připraveny dva typy prekurzorů (hydroxid kobaltnatý a šřavelan kobaltnatý) k následné transformaci na Co_3O_4 pro využití v samotné katalytické reakci.

3.1. Příprava koloidního hydroxidu kobaltnatého

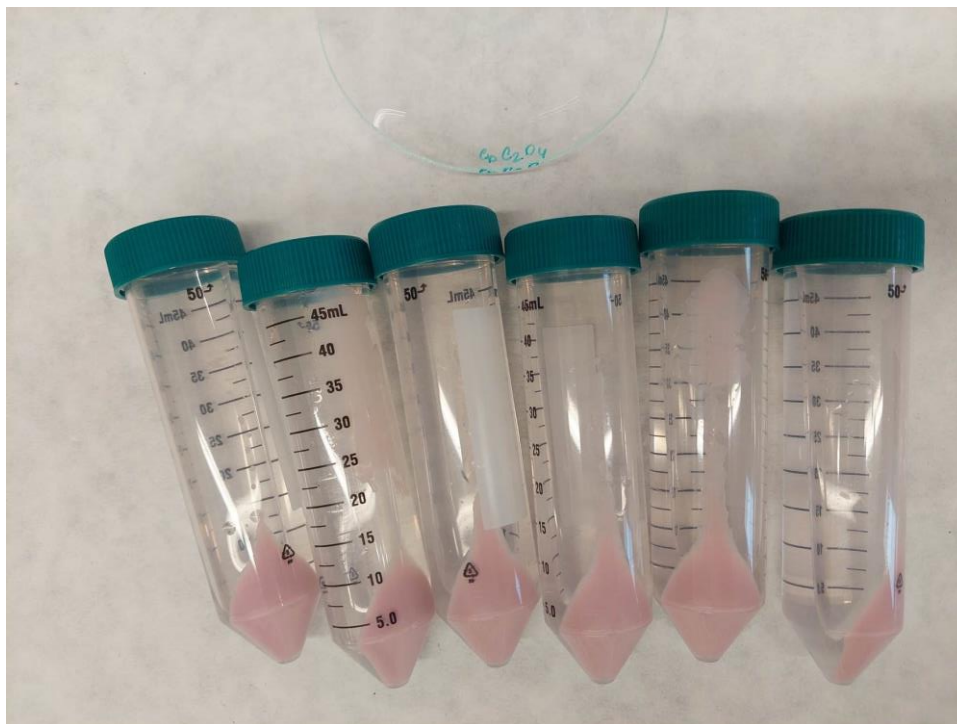
Do kádinky umístěné na magnetické míchačce bylo odměřeno 50 ml destilované vody. V tomto objemu bylo následně rozpuštěno 1,4551 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tak, aby vznikl 0,1 M roztok. Po zředění původně 35% roztoku kyseliny polyakrylové o molekulové hmotnosti 250 kDa na výslednou koncentraci 1 % byly do připraveného roztoku dusičnanu kobaltnatého odpipetovány 3 ml takto připraveného roztoku PAA. V posledním kroku bylo postupně přidáno 85 ml 0,1 M roztoku hydroxidu sodného. Za stálého míchání byl vzniklý roztok povařen po dobu 10 minut a poté byl ponechán bez míchání při pokojové teplotě. Po vychladnutí byl roztok odstředěn na centrifuze *2-16KL* (*Sigma*) při 12000 otáčkách (cca 2 gramy vzorku) po dobu 20 minut a po přenesení na hodinové sklíčko (obrázek 14) volně vysušen na vzduchu přes noc.



Obrázek 14: Produkt vzniklý vysušením hydroxidu kobaltnatého

3.2. Příprava šťavelanu kobaltnatého

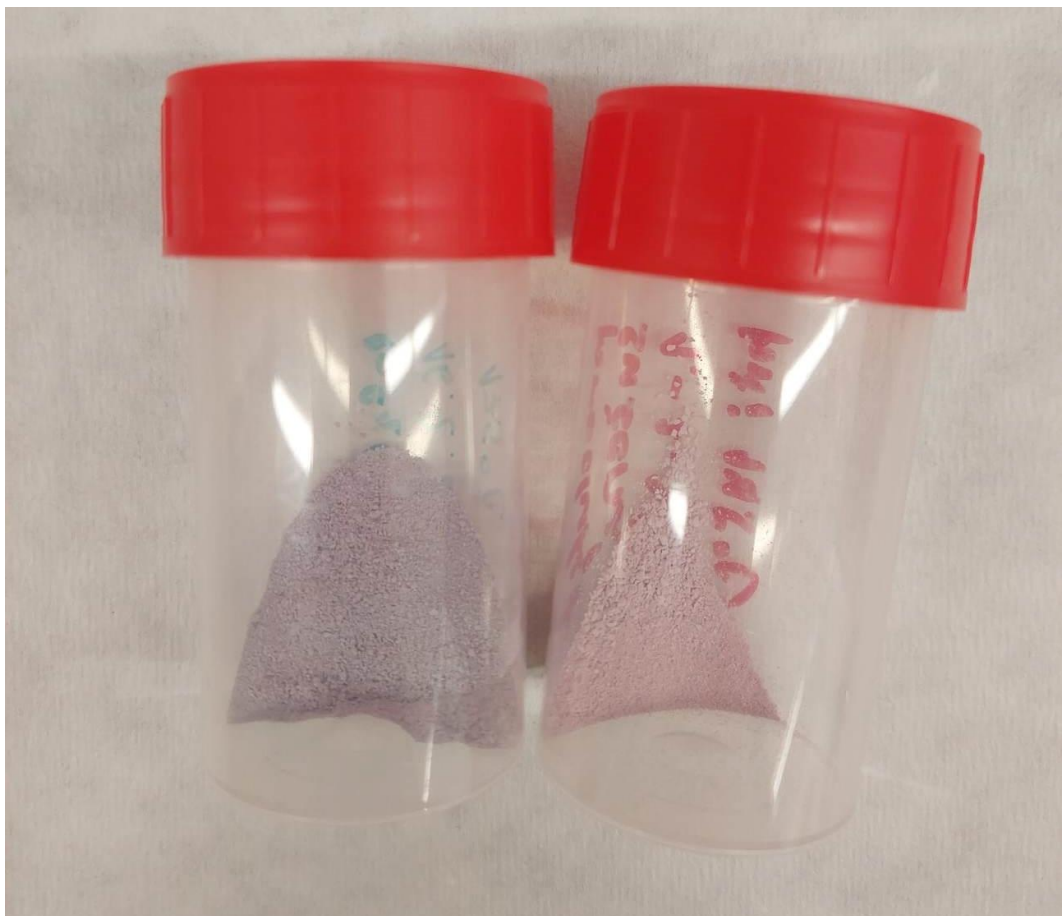
Do kádinky o objemu 400 ml umístěné na magnetické míchačce v digestoři bylo odměřeno 125 ml DMA. V tomto objemu bylo následně rozpuštěno 1,579 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ za vytvoření bezbarvého roztoku. K němu byl postupně přidán růžový roztok vzniklý rozpuštěním 2,980 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 150 ml destilované vody. Takto vzniklý roztok byl míchán po dobu 20 minut, zatímco se samovolně zahříval vzniklou chemickou reakcí. Následně byl ponechán při pokojové teplotě v klidu pro dosažení co nejlepší sedimentace a poté odstředěn na centrifuze při 8000 otáčkách po dobu 10 minut (obrázek 15). Po přenesení na hodinové sklíčko byl vzorek vysušen 12 hodin v sušárně při teplotě 175 °C.



Obrázek 15: Šťavelan kobaltnatý odstředěný na centrifuze při 8000 otáčkách

3.3. Zpracování a charakterizace připravených vzorků

Každý připravený vzorek byl po vysušení termicky dekomponován. V této práci jsou prezentovány čtyři vzorky. Vzorek připravený z prekursoru hydroxidu kobaltnatého ($\text{Co}(\text{OH})_2$), který byl dekomponován při teplotě $350\text{ }^\circ\text{C}$ a tři vzorky připravené z prekursoru šťavelanu kobaltnatého. Jeden pouze vysušený při $175\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$), tato teplota se však již dá považovat za termickou dekompozici, a zbylé dva, vysušené jak při $175\text{ }^\circ\text{C}$, tak následně termicky dekomponované při $350\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CoC}_2\text{O}_4_{350}$) a při $450\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$). Vzorek šťavelanu kobaltnatého byl připraven ve dvou sadách stejným postupem s časovým odstupem. Tyto dvě sady se však barevně lišily (obrázek 16) pravděpodobně vlivem vlhkosti okolí. Různé zbarvení je dáno různým stupněm hydratace. Pro všechny vzorky byla změřena před termickou dekompozicí termická analýza, podle které byly určeny teploty rozkladu.



Obrázek 16: Barevná odlišnost vzorků šťavelanu kobaltnatého připraveného stejným postupem ve dvou různých sadách

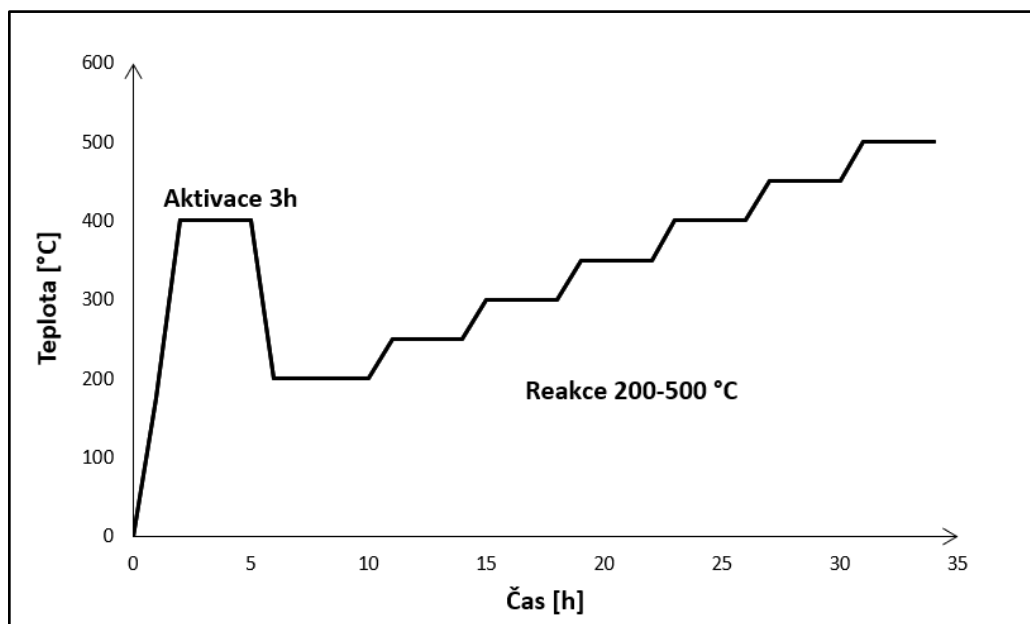
3.4. Měření katalytické aktivity Co_xO_y při hydrogenační reakci CO_2

Katalytická aktivita byla změřena pro všechny vzorky za stejných podmínek, vyjma reakce probíhající v křemenné kapiláře. Do ocelové kapiláry byl nasypán vzorek v poměru $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2 = 100/150$ mg. Kapilára byla poté vložena a upevněna do reaktoru. Po nastavení veškerých parametrů byla spuštěna reakce. Nejprve proběhla příprava reaktoru a následně aktivace katalyzátoru při $400\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu tří hodin v atmosféře helia. Po úpravě teploty na teplotu počáteční započala samotná hydrogenační reakce. Skrze katalyzátor umístěný v kapiláře byla vpuštěna směs plynů obsahující helium – průtok 36 ml/min , vodík – průtok 18 ml/min a oxid uhličitý – průtok 6 ml/min (tabulka 2).

Tabulka 2: Průtoky plynů nastavené pro měření katalytické hydrogenace CO₂

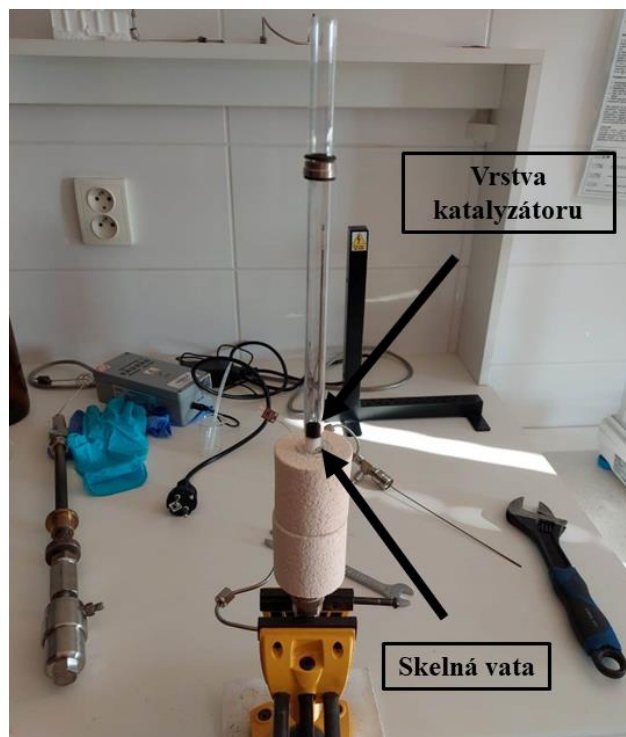
Plyn	Průtok [ml·min ⁻¹]
Helium (He)	36
Vodík (H ₂)	18
Oxid uhličitý (CO ₂)	6

Teplota reakce se pohybovala v rozmezí 200-500 °C a od počáteční 200 °C byla každé 4 hodiny zvyšována v krocích po 50 °C. Celková doba reakce včetně přípravy reaktoru byla stanovena na 36 hodin. Reakce v ocelové kapiláře probíhala při tlaku 20 bar. Průběh reakce zachycuje (obrázek 17).



Obrázek 17: Aktivační křivka a grafické znázornění průběhu reakce

Reakce provedená v křemenné kapiláře byla uskutečněna za stejných podmínek. Lišila se navážka vzorku, tlak a provedení kapiláry. Do křemenné kapiláry byla nejprve vložena skelná vata a následně na ní navrstven vzorek s navážkou 0,4 g již bez podpůrného SiO₂ (obrázek 18). Tlak byl nastaven na 1 bar. Všechny následující kroky jsou uvedeny výše.



Obrázek 18: Křemenná kapilára umístěná v držáku, uvnitř se nachází skelná vata a na ní je navrstven vzorek

Vzniklé produkty byly analyzovány pomocí spojení metod plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie (GC/MS).

Pro jednotlivé vzorky byla vypočítána konverze CO₂ dle (rovnice 7),

$$x_{CO_2}(\%) = \left(1 - \frac{[CO_2]}{[CO_2] + c}\right) \cdot 100 \% \quad (7)$$

kde [CO₂] vyjadřuje koncentraci CO₂ a *c* součet koncentrací všech vznikajících produktů.

Dále byla stanovena selektivita CH₄ (rovnice 8) a analogicky byly vypočítány i selektivity všech dalších vznikajících produktů.

$$s_{CH_4}(\%) = \frac{[CH_4]}{[CH_4] + c} \cdot 100 \% \quad (8)$$

Význam proměnných je uveden výše.

V neposlední řadě byl stanoven i výtěžek reakce tzv. STY (space-time-yield) podle (rovnice 9).

$$STY_x = \frac{F_{CO_2} [l \cdot h^{-1}] \cdot x_{CO_2} \cdot s_x}{m_{kat} [g]} \quad (9)$$

Všechna provedená měření katalytické aktivity vyjma měření v křemenné kapiláře byla uskutečněna s navázkou katalyzátoru 100 mg, tudíž lze tvar rovnice pro výpočet STY značně zjednodušit po vyjádření a dosazení do stavové rovnice ideálního plynu (rovnice 10):

$$STY_x = n_{CO_2} [mol] \cdot x_{CO_2} [\%] \cdot s_x [\%] \quad (10)$$

Proměnné vystupující v rovnicích pro výpočet STY mají následující význam: F_{CO_2} je průtok CO₂, m_{kat} hmotnost katalyzátoru, n_{CO_2} látkové množství CO₂ vypočtené z rovnice pro ideální plyn za pomoci průtoku CO₂ a ostatní proměnné jsou ve významu uvedeném výše.

4. Výsledky

V této části budou jednotlivé vzorky katalyzátorů charakterizovány před i po provedené hydrogenační reakci metodami zmíněnými výše v kapitole přístrojové vybavení. Charakterizace zahrnuje popis termické stability jednotlivých vzorků, struktury povrchu i vnitřní struktury vzorku, velikosti povrchu, prvkového složení a obsahu jednotlivých sloučenin ve vzorcích. Závěr kapitoly je věnován samotnému vyhodnocení katalytické aktivity katalyzátorů na bázi oxidů kobaltu při hydrogenační reakci CO₂, což je hlavním cílem této práce.

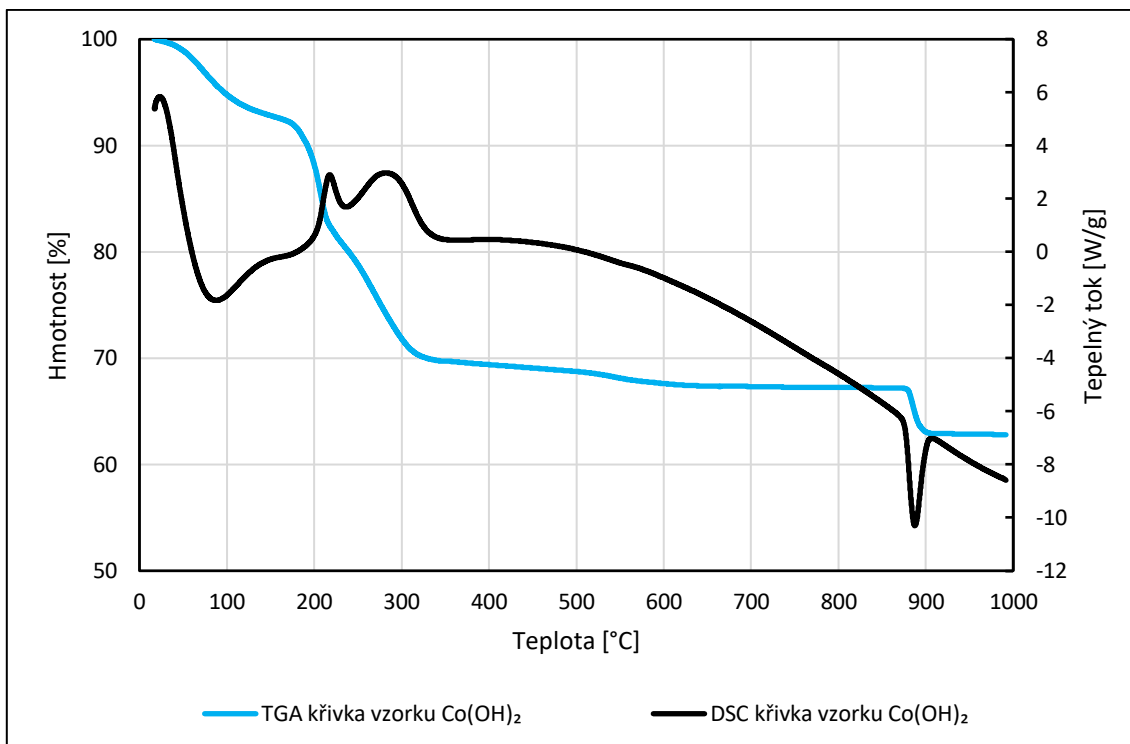
4.1. Charakterizace vzorků před hydrogenační reakcí

Připravené vzorky byly charakterizovány před i během termické dekompozice metodami termické analýzy (TGA/DSC) a před i po termické dekompozici metodami skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a energiově disperzní spektrometrie (EDS). Jen po termické dekompozici pak pomocí práškové rentgenové difrakce (XRD) a sorpci plynů (BET izoterma).

4.1.1. Termická analýza

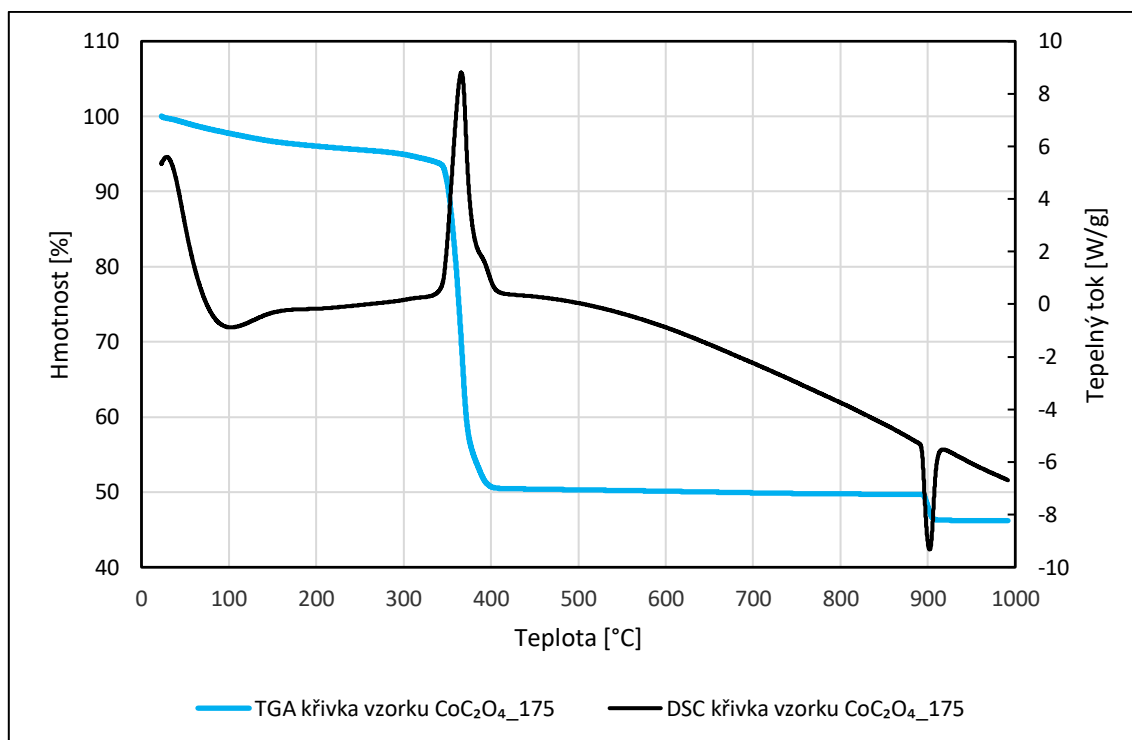
Paralelní měření TGA a DSC probíhalo v rozmezí teplot 25-1000 °C a byla nastavena rampa kontinuálního ohřevu na 10 °C/min.

TGA křivka hydroxidu kobaltnatého zachycuje tři hmotnostní úbytky (obrázek 19). První hmotnostní úbytek do 175 °C by měl odpovídat dehydrataci, hlavní hmotnostní úbytek (22 %) transformaci na stabilní formu Co₃O₄ a poslední úbytek kolem 885 °C odpovídá podle teoretických předpokladů přeměně na nejstabilnější formu oxidu kobaltu při vyšších teplotách – oxid kobaltnatý.



Obrázek 19: TGA a DSC křivka hydroxidu kobaltnatého

Z DSC křivky šřavelanu kobaltnatého (obrázek 20) lze vyvodit, že docházelo k jednomu exotermickému a jednomu endotermickému ději. Endotermický děj souvisí s dehydratací hydratované formy šřavelanu. Hlavní hmotnostní úbytek při teplotě 365 °C činí 43 % a odpovídá přeměně šřavelanu kobaltnatého na oxid kobaltnato-kobaltitý. Lze zaznamenat i drobný pokles hmotnosti od počáteční laboratorní teploty do teploty shodující se s počátkem hlavního úbytku hmotnosti a také třetí hmotnostní úbytek při 900 °C, který je též minimální okolo 3 %.



Obrázek 20: TGA a DSC křivka štávelanu kobaltnatého

Souhrn jednotlivých hmotnostních úbytků a teplot, při kterých k danému ději dochází poskytuje (tabulka 3).

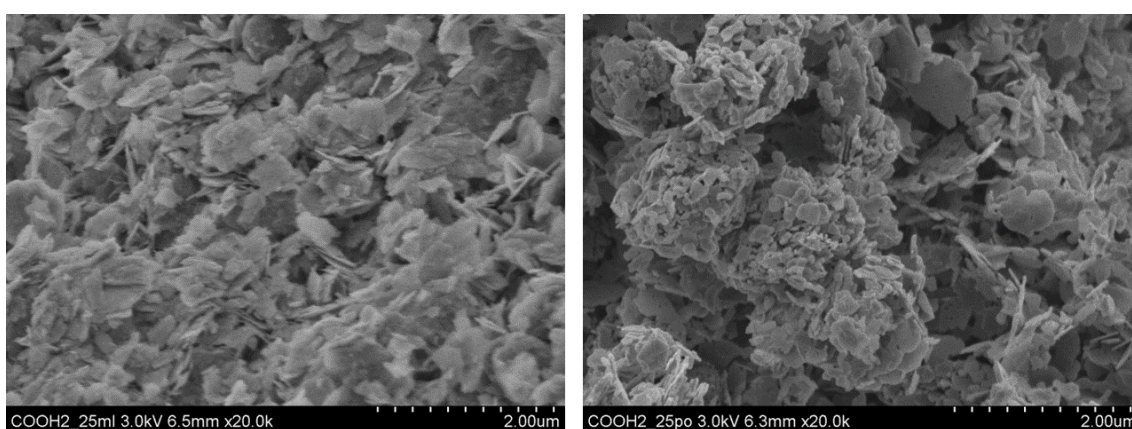
Tabulka 3: Přehled základních hmotnostních úbytků a teplot, při kterých k danému ději dochází

	Děj	Vzorek Co(OH) ₂	Vzorek CoC ₂ O ₄ _175
Hmotnostní úbytek při dané teplotě děje	1	7,9 %	6,1 %
		85 °C	162 °C
	2	22,4 %	43,4 %
		237 °C	365 °C
	3	4,2 %	3,4 %
		885 °C	901 °C

4.1.2. SEM

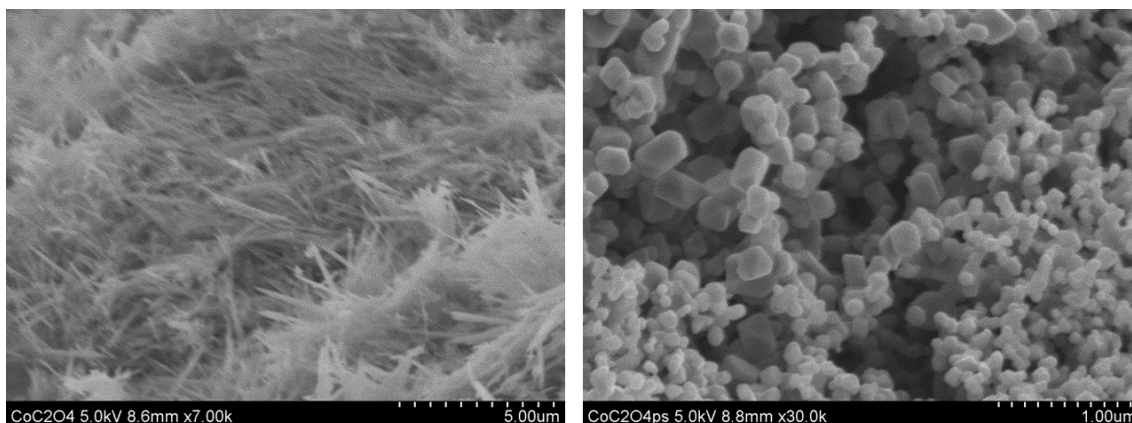
Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny před i po termické dekompozici jednotlivých vzorků při napětích 3 a 5 kV.

Snímky vzorku hydroxidu kobaltnatého a po jeho termické dekompozici oxidu kobaltnato-kobaltitého (obrázek 21) vykazovaly totožnou morfologii. Tvar částic lze popsat jako lístečkovou strukturu 2D materiálu, tedy s jedním rozměrem patřícím do nanometrové oblasti tzv. laminární. Ačkoliv morfologie po termickém rozkladu zůstala neměnná, částice se rozpadly na menší a pórovitější, tudíž zvětšily svůj povrch.



Obrázek 21: SEM snímky vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ před (vlevo) a po termické dekompozici (vpravo); měřítko 2 μm

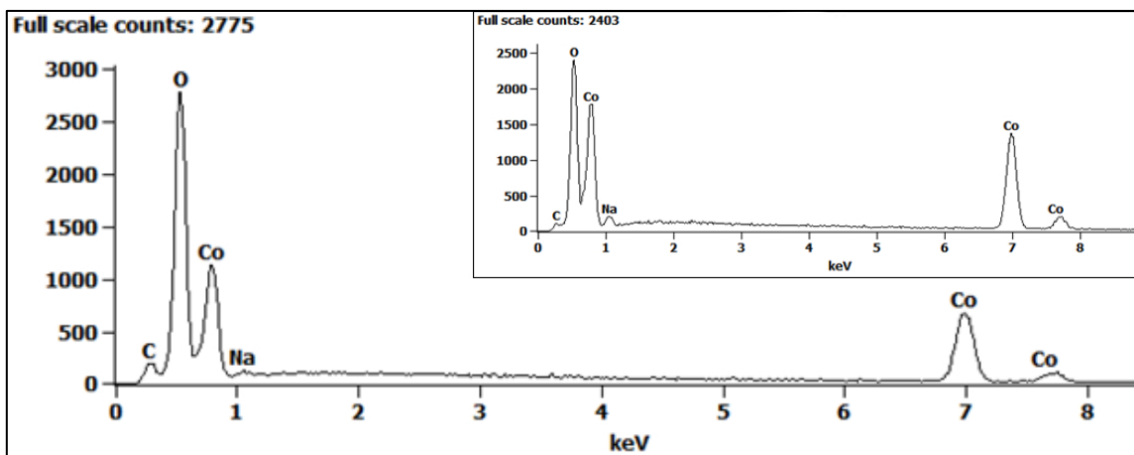
Původní morfologie vzorku šřavelanu kobaltnatého vysušeného při 175 °C ukazovala fibrilární strukturu, po tepelném rozkladu při 450 °C byla morfologie vzorku zásadně změněna na hranaté částice se zkosenými rohy blíže nespécifikovatelného tvaru (obrázek 22). Z této změny lze vyvodit závěr, že morfologie šřavelanu kobaltnatého, resp. produktů jeho rozkladu, závisí na teplotě tepelného rozkladu.



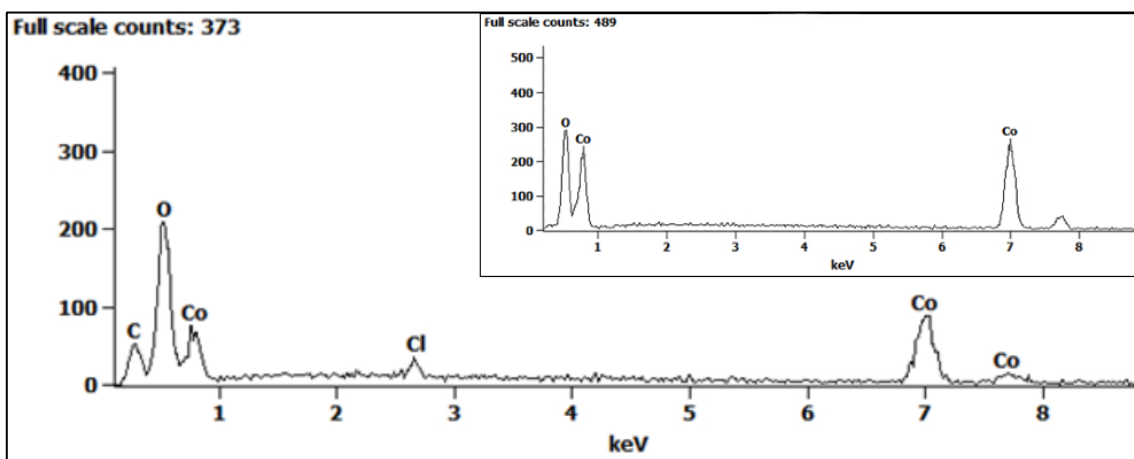
Obrázek 22: SEM snímky vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$ před (vlevo) a po termické dekompozici při $450\text{ }^\circ\text{C}$ (vpravo); měřítko 5 a $1\text{ }\mu\text{m}$

4.1.3. EDS

EDS spektra byla změřena zároveň se snímky ze SEM jako doplňková metoda. Spektra jednotlivých vzorků byla téměř totožná a lišila se pouze v odchylkách způsobených rozdílnou přípravou vzorků. Ve spektru vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ (obrázek 23) byl naznačen pík sodíku pocházející z nezreagovaného nadbytečného množství hydroxidu sodného a pík uhlíku, zde pocházející ze stabilizační PAA. Pík odpovídající chloru v EDS spektru vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$ (obrázek 24) byl způsoben nezreagovaným množstvím hexahydrátu chloridu kobaltnatého a pík uhlíku pocházel z dihydrátu kyseliny šťavelové. Vložená spektra odpovídající vzorkům po transformaci termickou dekompozicí na Co_xO_y byla téměř shodná a obsahovala vysoké píky pro kobalt i kyslík.



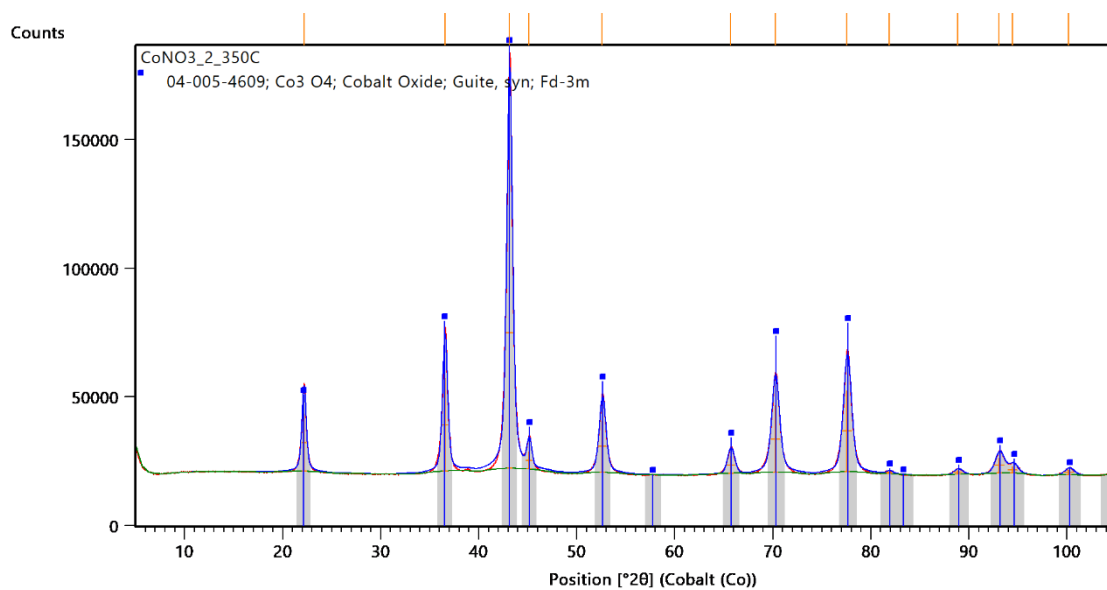
Obrázek 23: EDS spektrum vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$; větší spektrum – původní vzorek, vložené spektrum – po termické dekompozici



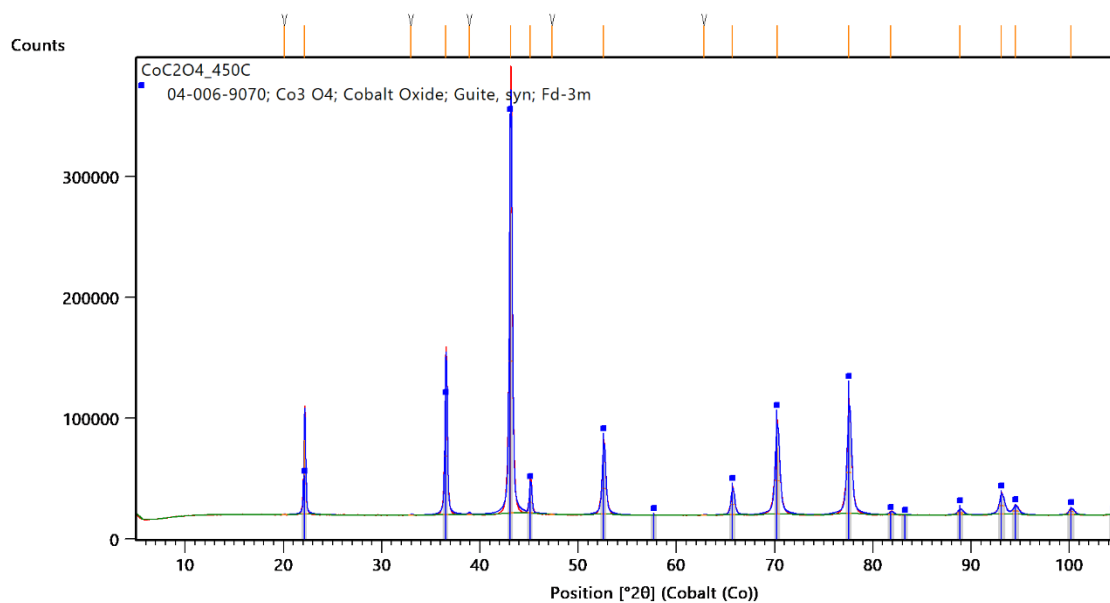
Obrázek 24: EDS spektrum vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$; větší spektrum – původní vzorek, vložené spektrum – po termické dekompozici (vzorek $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$)

4.1.4. XRD

Rozbor vzorků pomocí práškové rentgenové difrakce byl proveden především za účelem zjištění, zda došlo k úplné transformaci vzorků termickou dekompozicí na požadovaný katalyzátor Co_xO_y konkrétního složení Co_3O_4 , která touto metodou byla potvrzena (obrázek 25, 26). Difrakční záznam šřavelanu byl změřen pro vzorek $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$. Píky pro Co_3O_4 jsou ve spektrech vyznačeny modrou barvou.



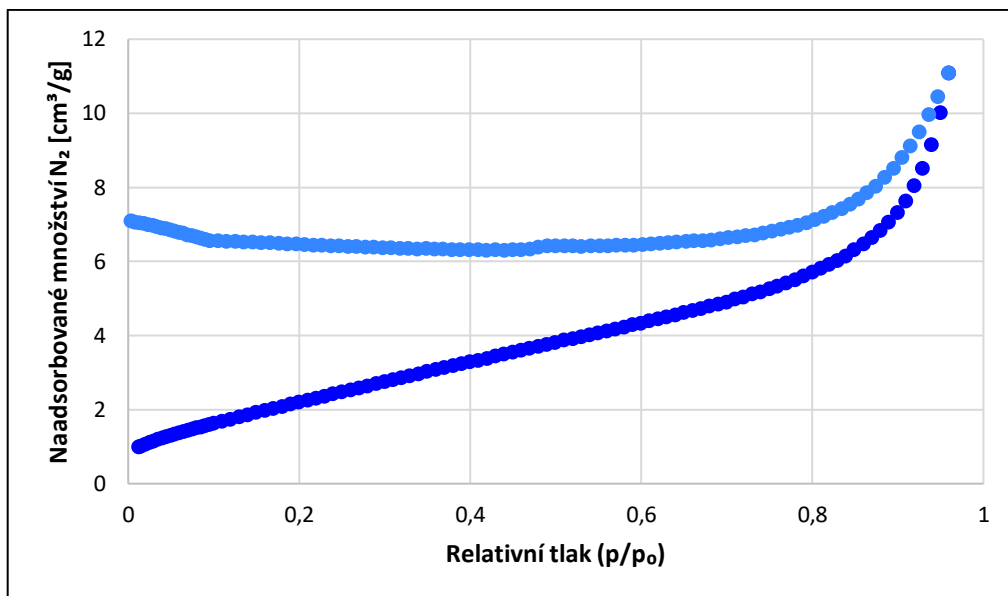
Obrázek 25: Difrakční záznam vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$



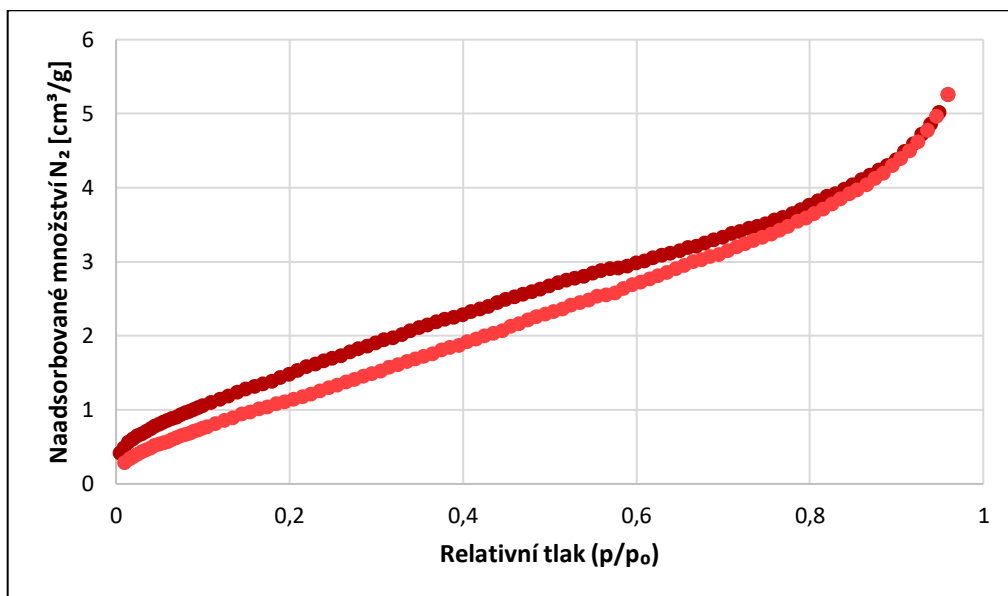
Obrázek 26: Difrakční záznam vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$

4.1.5. Stanovení měrného povrchu pomocí metody sorpce plynů

Pro vzorky $\text{Co}(\text{OH})_2$ a $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ byl změřen měrný povrch na základě fyzisorpce N_2 . Z adsorpční a desorpční izoterm vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ vyobrazených na (obrázku 27) je zřejmé, že se křivky liší, dochází k vytvoření otevřené hysterezní smyčky, tudíž vzorek není schopen desorbovat celé množství naadsorbovaného dusíku, proto výpočetní hodnota naměřeného povrchu a velikosti pórů nemusí být pravdivá. Izoterm pro vzorek $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ (obrázek 28) představují uzavřené hysterezní smyčky a lze jejich tvar považovat za důkaz pórovitosti vzorku. Dle velikosti pórů shrnutých v (tabulce 4) lze oba vzorky označit za mesoporézní.



Obrázek 27: Adsorpční (tmavší) a desorpční (světější) BET izoterma vzorku Co(OH)_2



Obrázek 28: Adsorpční (tmavší) a desorpční (světější) BET izoterma vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$

Tabulka 4: Hodnoty specifické plochy povrchu a průměrné velikosti pórů pro vzorky Co(OH)_2 a $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$

	Co(OH)_2	$\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$
Specifická plocha povrchu [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	8,34	6,34
Průměrná velikost pórů [nm]	6,98 - 16,21	4,73 – 5,27

4.2. Katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO₂

Hlavním cílem této práce bylo studování katalytické aktivity katalyzátorů na bázi oxidů kobaltu při hydrogenační reakci CO₂. Katalyzátorem byl konkrétně Co₃O₄ a převažujícími produkty CO a CH₄. Tvorba vyšších uhlovodíků je při této reakci více než žádoucí. Jako vedlejší produkt vznikala voda, což bylo zjištěno na základě porovnání hmotnostních spekter. Jako hlavní produkt byl monitorován methan, jehož tvorba je výhodnější než přeměna oxidu uhličitého na oxid uhelnatý kvůli využitelnosti v syntetickém benzínu. U neaktivnějšího katalyzátoru se však objevovaly i vyšší uhlovodíky až po řetězec tvořený sedmi uhlíky.

Byly testovány celkem 4 vzorky za stejných podmínek. Výjimku tvořil vzorek Co(OH)₂, který byl testován za podmínek uvedených výše, ale uvedená rampa byla zopakována dvakrát pro zjištění, zda dochází k inaktivaci katalyzátoru. Rovněž bylo s tímto vzorkem provedeno měření za atmosférického tlaku v křemenné kapiláře pro ověření účinnosti katalyzátoru za mírnějších podmínek.

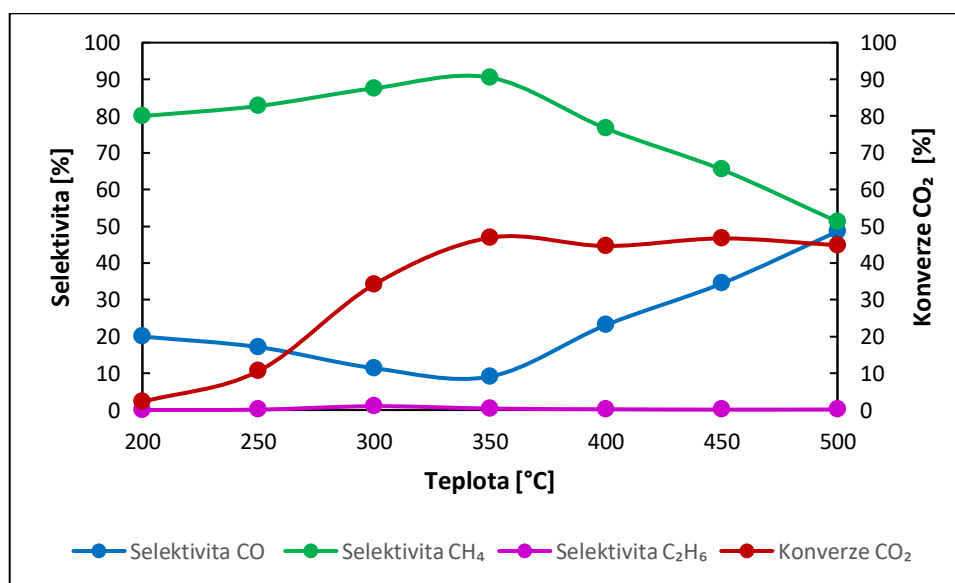
4.2.1. Šťavelan kobaltnatý

Tři vzorky připravené z prekursoru šťavelanu kobaltnatého se lišily teplotou termické dekompozice a byly proti sobě porovnány. Pro vzorek CoC₂O₄_450 byly též změřeny dvě rampy pro zjištění případné deaktivace katalyzátoru. Vzorky CoC₂O₄_175 a CoC₂O₄_350 lze považovat za katalyzátory stejných vlastností. Grafické znázornění závislosti selektivity jednotlivých produktů a konverze CO₂ na teplotě zachycené na (obrázek 29, 30) jasně ukazuje, že vyskytující se trendy jsou téměř totožné, proto nebylo možné vytvořit jeden graf pro oba vzorky, z důvodu překryvu křivek. Konverze CO₂ se u obou vzorků blížila necelým 50 %. Křivka selektivity ethanu znázorněna fialovou barvou ukazuje minimální přítomnost ethanu jako produktu se selektivitou do 1 %. Pokud by jedinými produkty hydrogenační reakce byly CO a CH₄, křivky selektivity těchto produktů by byly inverzní. Z křivek selektivity methanu lze usoudit, že vzorky CoC₂O₄_175 a CoC₂O₄_350 působily jako výborný methanizační katalyzátor se selektivitou pro methan pohybující se v rozmezí 50-90 %. Nejvyšší selektivity methanu

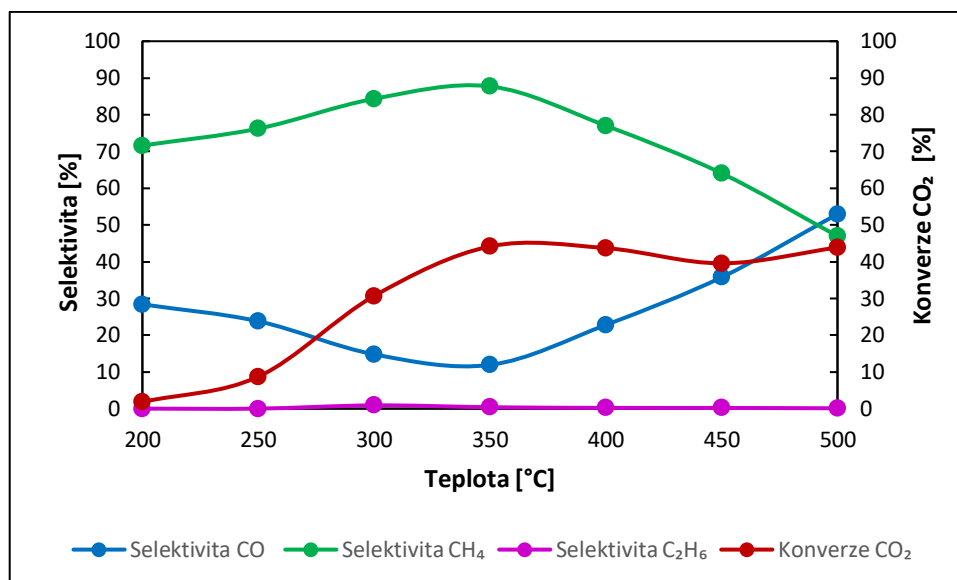
a zároveň i nejvyšší konverze CO₂ (tabulka 5) bylo zpravidla dosahováno v rozmezí teplot 300-350 °C.

Tabulka 5: Hodnoty konverze CO₂ při jednotlivých teplotách reakce pro vzorky CoC₂O₄; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro daný vzorek

Teplota [°C]	Konverze CO ₂ [%]		
	CoC ₂ O ₄ _175	CoC ₂ O ₄ _350	CoC ₂ O ₄ _450 (první rampa)
200	2,2	1,8	0,0
250	10,6	8,7	0,3
300	34,2	30,7	1,9
350	46,9	44,1	8,0
400	44,6	43,7	16,0
450	46,7	39,5	22,5
500	44,9	43,8	31,3

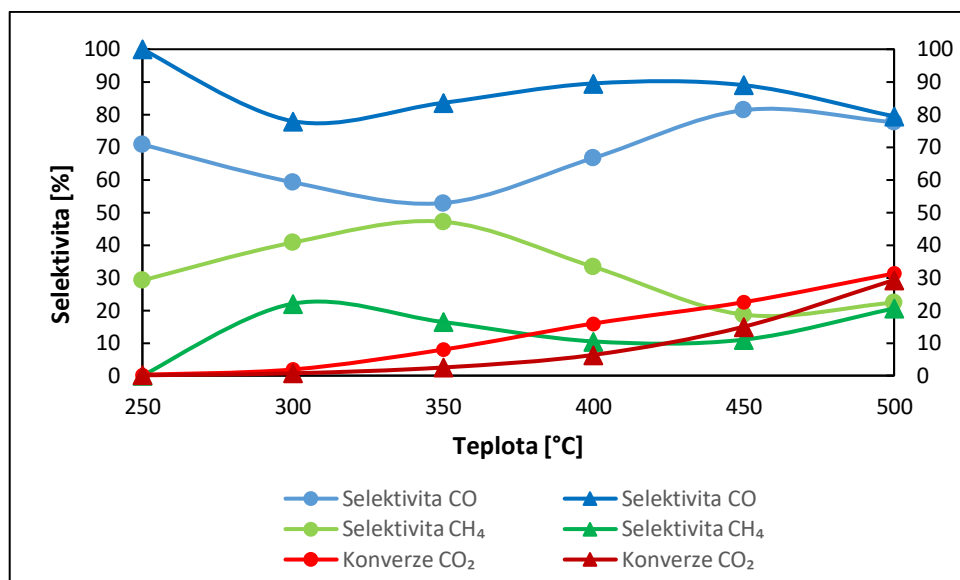


Obrázek 29: Vývoj konverze CO₂ a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem CoC₂O₄_175



Obrázek 30: Vývoj konverze CO₂ a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem CoC₂O₄_350

Naproti tomu vzorek CoC₂O₄_450 byl vlastnostmi oproti předchozím vzorkům termicky dekomponovaným při nižší teplotě zcela odlišný. Zde se ethan jako produkt již nevyskytoval (obrázek 31). Konverze CO₂ u tohoto vzorku dosahovala pouze do 35 % (tabulka 5). Ačkoliv dominantním produktem je ne zcela žádaný oxid uhelnatý, trend nejvyšší selektivity pro methan zůstal stejný, tedy maximum okolo 350 °C. Byla testována i druhá rampa (tmavší barva v grafu a trojúhelníková značka) kvůli zjištění případné inaktivace katalyzátoru. Rampa byla provedena stejně jako první měření s tím, že po prvním měření došlo k ochlazení z 500 °C na 200 °C a započalo měření druhé rampy. Obě měření se poměrně zásadně lišila, proto můžeme hovořit o částečné inaktivaci katalyzátoru. Konverze CO₂ nenaznačuje žádný výrazný rozdíl, ovšem selektivita pro méně žádanější produkt - oxid uhelnatý - značně vzrostla.



Obrázek 31: Vývoj konverze CO₂ a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem CoC₂O₄_450; první rampa – světlejší barva s kulatou značkou, druhá rampa – tmavší barva s trojúhelníkovou značkou

Pro každý vzorek byl vypočítán výtěžek (STY) oxidu uhelnatého a methanu. Jednotlivé výtěžky jsou uvedené v (tabulce 6). Nejvyšší dosažitelný výtěžek vypočítaný z (rovnice 10), kterého lze dosáhnout při 100% konverzi a selektivě je 2857 mmol·h⁻¹·g_{kat}⁻¹.

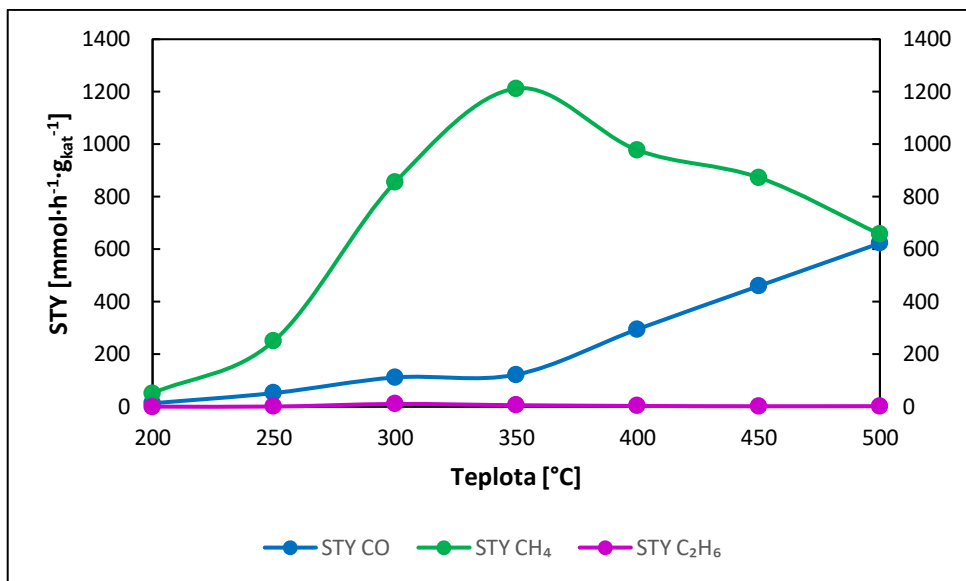
Tabulka 6: Hodnoty space-time-yield (STY) oxidu uhelnatého a methanu pro jednotlivé vzorky CoC₂O₄; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro daný vzorek

Teplota [°C]	STY [mmol·h ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹]					
	CO			CH ₄		
	CoC ₂ O ₄ _175	CoC ₂ O ₄ _350	CoC ₂ O ₄ _450 (první rampa)	CoC ₂ O ₄ _175	CoC ₂ O ₄ _350	CoC ₂ O ₄ _450 (první rampa)
200	13	15	0	51	37	0
250	52	59	6	250	189	2
300	111	129	32	854	739	22
350	122	150	120	1212	1106	107
400	295	284	304	978	961	152
450	459	404	523	873	724	120
500	623	663	694	657	588	200

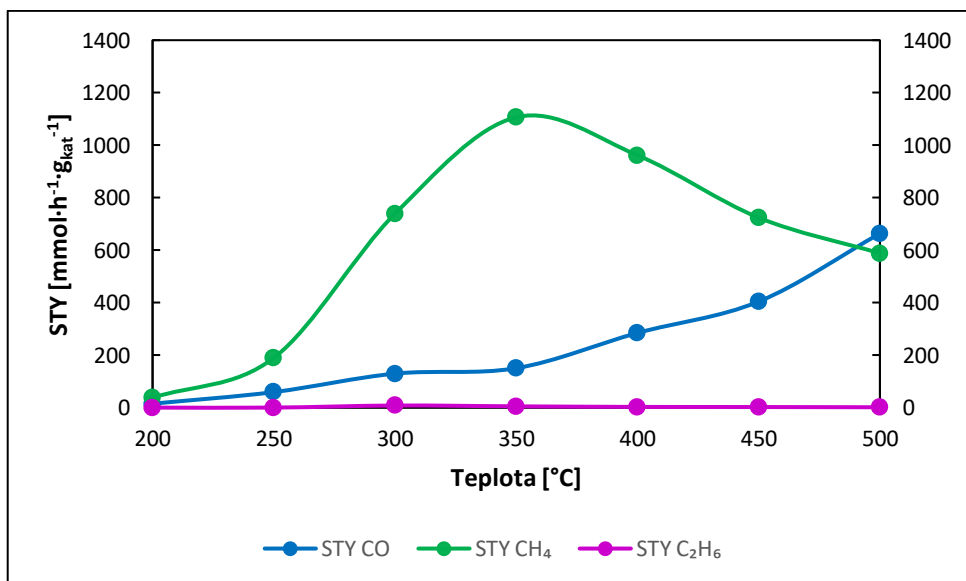
V tabulce jsou tučně vyznačené nejvyšší hodnoty pro daný vzorek. Je patrné, že nejvyšších výtěžků pro CO bylo dosahováno při nejvyšší teplotě reakce 500 °C, stejně jako výtěžku methanu pro vzorek CoC₂O₄_450. Vzorky CoC₂O₄_175 a CoC₂O₄_350 vykazovaly nejvyšší výtěžky methanu při teplotě 350 °C a konkrétně nejvyšší výtěžek vzorku CoC₂O₄_175 pro methan byl 1212 mmol·h⁻¹·g_{kat}⁻¹, což odpovídá 42% výtěžnosti při selektivitě 90 %. Pro názornost nízkých výtěžků ethanu vzhledem k horší reprodukovatelnosti z grafu byla sestavena (tabulka 7). Grafické znázornění STY v daném rozmezí teplot zachycuje (obrázek 32-34). Ze stejného důvodu jako u selektivity a konverze nebylo možné vytvořit jeden souhrnný graf STY. Maximální hodnota na ose y byla zvolena jako polovina maximálního výtěžku. Pokud by byla zvolena jako celý maximální výtěžek, křivky by nebyly vhodně rozpoznatelné a čitelné.

Tabulka 7: Hodnoty space-time-yield (STY) ethanu pro jednotlivé vzorky CoC₂O₄; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro daný vzorek

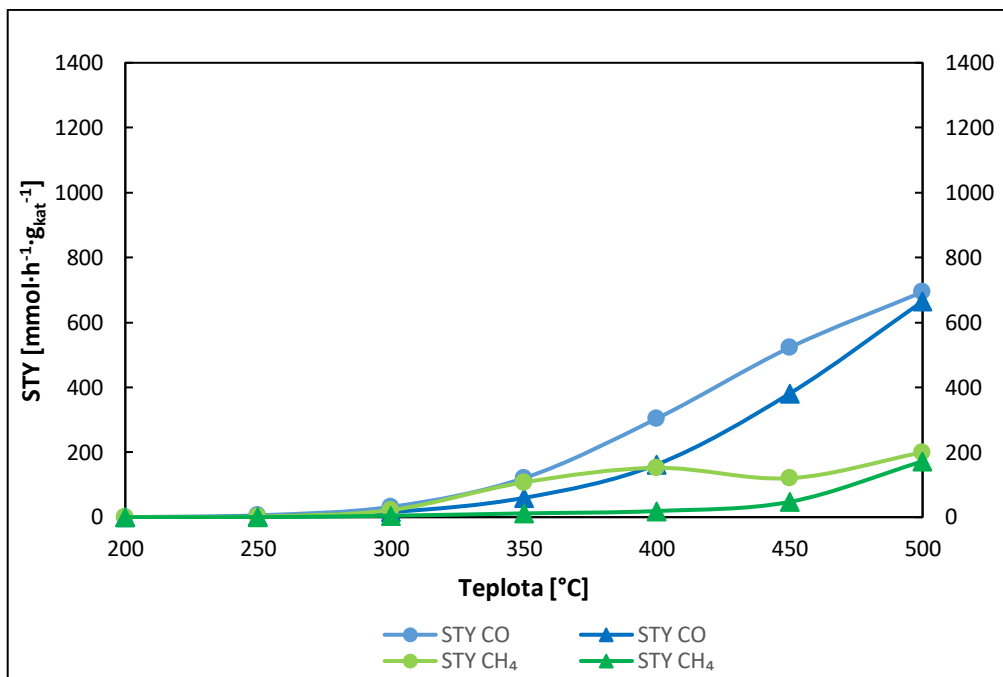
Teplota [°C]	STY [mmol·h ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹]	
	C ₂ H ₆	
	CoC ₂ O ₄ _175	CoC ₂ O ₄ _350
200	0	0
250	0	0
300	10	8
350	5	5
400	3	3
450	2	2
500	2	1



Obrázek 32: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$



Obrázek 33: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{350}$



Obrázek 34: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$; první rampa – světlejší barva s kulatou značkou, druhá rampa – tmavší barva s trojúhelníkovou značkou

4.2.2. Hydroxid kobaltnatý

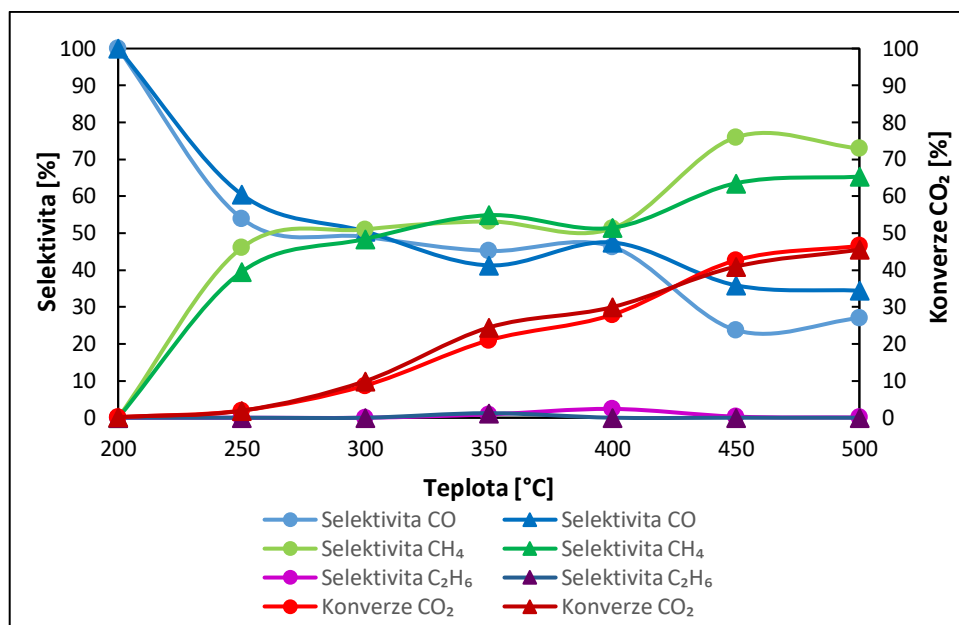
Vzorek $\text{Co}(\text{OH})_2$ byl měřen dvěma způsoby. Jednak byly provedeny 2 rampy, podobně jako u vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ a vzorek byl změřen i za atmosférického tlaku v křemenné kapiláře. Postup je popsán v kapitole 3.4. experimentální části. Měření v křemenné kapiláře stojí mimo ostatní experimenty, jelikož bylo odlišné od ostatních navážkou vzorku i tlakem, při kterém měření probíhalo.

Konverze CO_2 (tabulka 8) v porovnání obou experimentů, tedy za atmosférického tlaku a vysokém tlaku 20 bar se ukázala být trendově velmi podobná s nejvyšší hodnotou okolo 40 %, což dokazuje i tvar křivek (obrázek 35, 37).

Tabulka 8: Hodnoty konverze CO₂ při jednotlivých teplotách reakce pro vzorek Co(OH)₂; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro dané měření

Teplota [°C]	Konverze CO ₂ [%]		
	Co(OH) ₂ (první rampa)	Co(OH) ₂ (druhá rampa)	Co(OH) ₂ (křemenná kapilára)
200	0,2	0,2	0,9
250	1,9	1,9	4,4
300	8,7	9,9	14,1
350	21,0	24,4	19,2
400	27,9	30,0	30,6
450	42,6	40,9	35,1
500	46,5	45,5	38,2

Experiment zahrnující dvě rampy byl proveden kvůli otestování, zda-li dochází k inaktivaci katalyzátoru. Křivky popisující experiment první rampy (obrázek 35), označený světlou barvou s body ve tvaru teček a druhé rampy, označené tmavší barvou s trojúhelníkovými značkami nevykazovaly žádné vzájemné výrazné odchylky, tudíž lze uvažovat minimální inaktivaci katalyzátoru. Mimo očekávané produkty CO a CH₄ během reakce vznikaly v malém množství i následující vyšší uhlovodíky v teplotním rozmezí 300-350 °C: ethan, propen, but-2-en, pentan a heptan. Za zmínku stojí zajímavý trend, který se u komerčních katalyzátorů, ani u katalyzátorů na bázi železa nevyskytuje. Tento trend, že s rostoucí konverzí CO₂ roste i selektivita vůči žádanému produktu, může hrát pro další výzkum zcela zásadní roli.

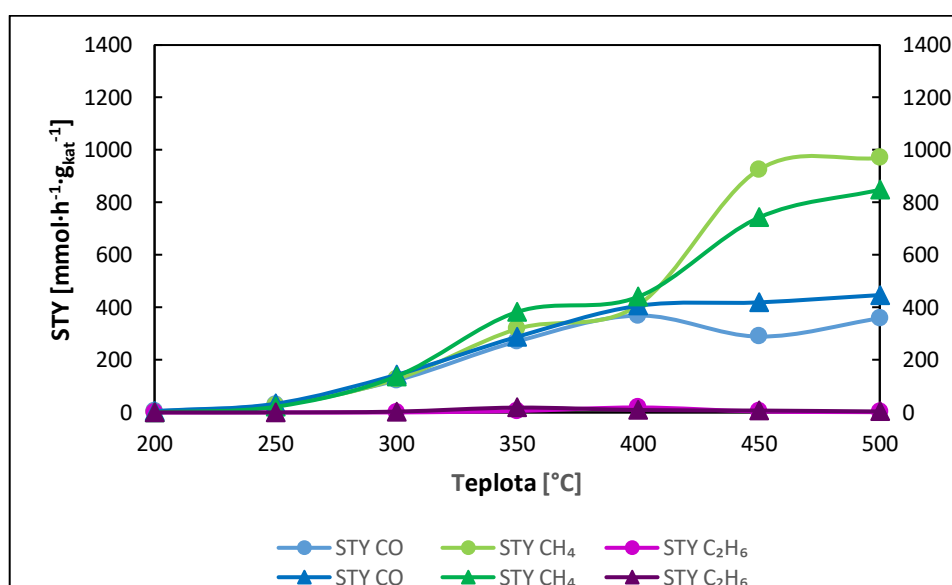


Obrázek 35: Vývoj konverze CO₂ a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem Co(OH)₂; první rampa – světlejší barva s kulatou značkou, druhá rampa – tmavší barva s trojúhelníkovou značkou

Porovnání výtěžků reakce shrnuje (tabulka 9), ve které lze snadno porovnat, že i výtěžky se nijak významně neliší. Dochází pouze k tvorbě více oxidu uhelnatého jako produktu na úkor methanu. Nejvyšších výtěžků pro ethan bylo dosaženo v rozsahu teplot 350-400 °C. V tomto teplotním rozmezí se v malém množství mezi produkty objevil i propan a propen. Největší výtěžky methanu byly pro nejvyšší teplotu reakce 500 °C, a to při první rampě 970 mmol·h⁻¹·g_{kat}⁻¹ odpovídající 34% výtěžnosti. Vizualizaci hodnot uvedených v (tabulka 9) poskytuje (obrázek 36).

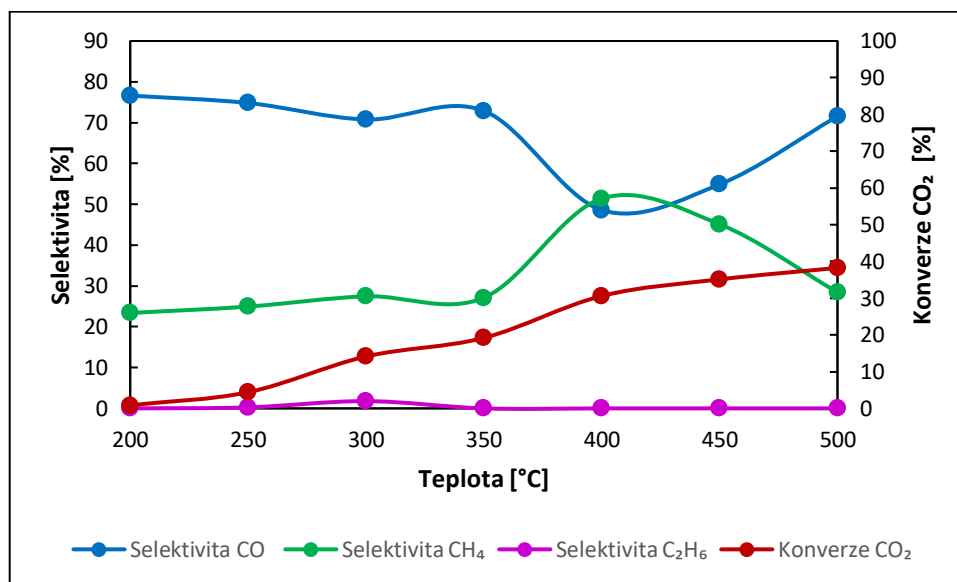
Tabulka 9: Hodnoty space-time-yield (STY) oxidu uhelnatého, methanu a ethanu pro vzorek $\text{Co}(\text{OH})_2$; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro dané měření

Teplota [°C]	STY $\text{Co}(\text{OH})_2$ [$\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$]					
	CO		CH ₄		C ₂ H ₆	
	1. rampa	2. rampa	1. rampa	2. rampa	1. rampa	2. rampa
200	5	5	0	0	0	0
250	30	33	25	22	0	0
300	122	143	127	137	0	3
350	271	288	318	383	5	18
400	369	406	409	440	19	9
450	289	419	925	743	4	7
500	359	447	970	849	1	4



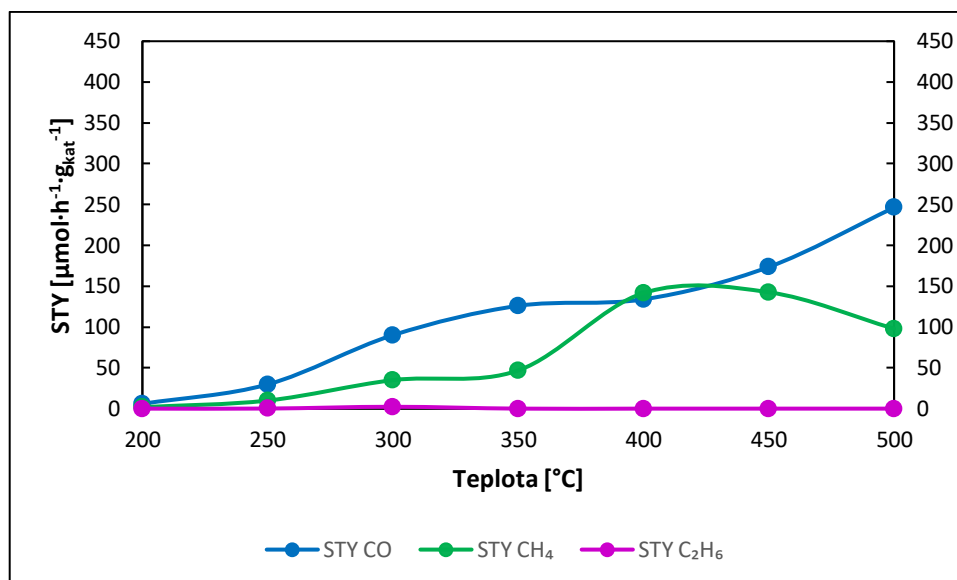
Obrázek 36: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$; první rampa – světlejší barva s kulatou značkou, druhá rampa – tmavší barva s trojúhelníkovou značkou

Měření v křemenné kapiláře, jak již bylo zmíněno výše, probíhalo při atmosférickém tlaku s navázkou vzorku 0,4 g. Nejvyšší selektivita pro methan byla při teplotě 400 °C (obrázek 37), při ostatní teplotách vznikl jako hlavní produkt CO, objevil se však místy i ethan.



Obrázek 37: Vývoj konverze CO₂ a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem Co(OH)₂ měřeného v křemenné kapiláře

Výtěžek reakce za atmosférického tlaku a naváжки vzorku 0,4 g byl vypočítán podle (rovnice 9). Výtěžky této reakce byly relativně malé (obrázek 38), proto jsou vyjádřeny oproti předchozím reakcím v $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$. Hodnoty na ose y byly opět zvoleny do poloviny maximální výtěžnosti reakce, kvůli vhodnému zobrazení, která byla $900 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$. Nejvyšší dosažený výtěžek methanu činil $142 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$, který odpovídá 16% výtěžnosti.



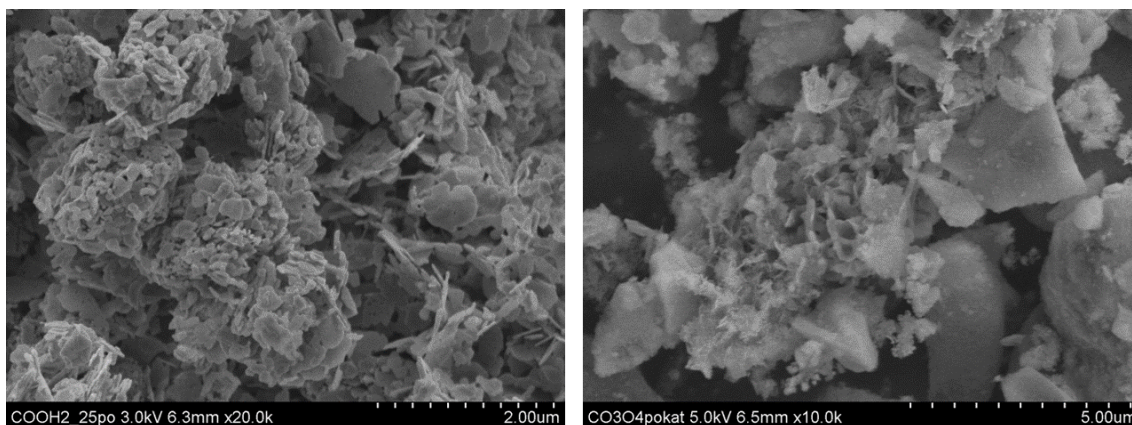
Obrázek 38: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ měřeného v křemenné kapiláře

4.3. Charakterizace vzorků po hydrogenační reakci CO_2

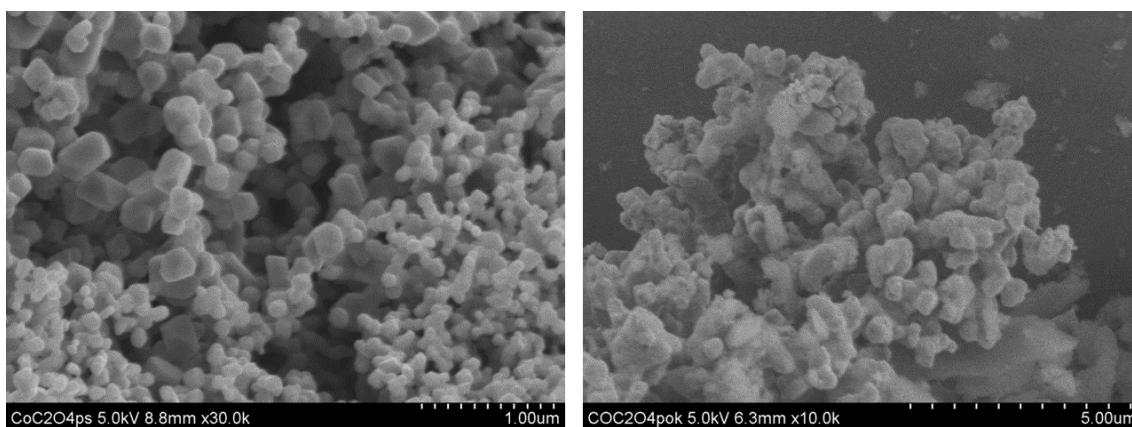
Vzorky po hydrogenační reakci CO_2 byly charakterizovány pomocí metod skenovací elektronové mikroskopie (SEM), transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a práškové rentgenové difrakce (XRD).

4.3.1. SEM

Popis snímků ze SEM byl zkomplikován přidáním jemně práškovitého SiO_2 jako příměs ke katalyzátoru. Oxid křemičitý nebylo možné oddělit od katalyzátoru, proto se na snímcích objevují i částice SiO_2 o průměru okolo $5 \mu\text{m}$ s hladkým povrchem. Porovnáním snímků před a po katalytické reakci bylo patrné, že původní morfologie katalyzátorů zůstala téměř nezměněna. Částice vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ měly tendenci ke shlukování a deformaci (obrázek 40), částice vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ především k deformaci (obrázek 39).



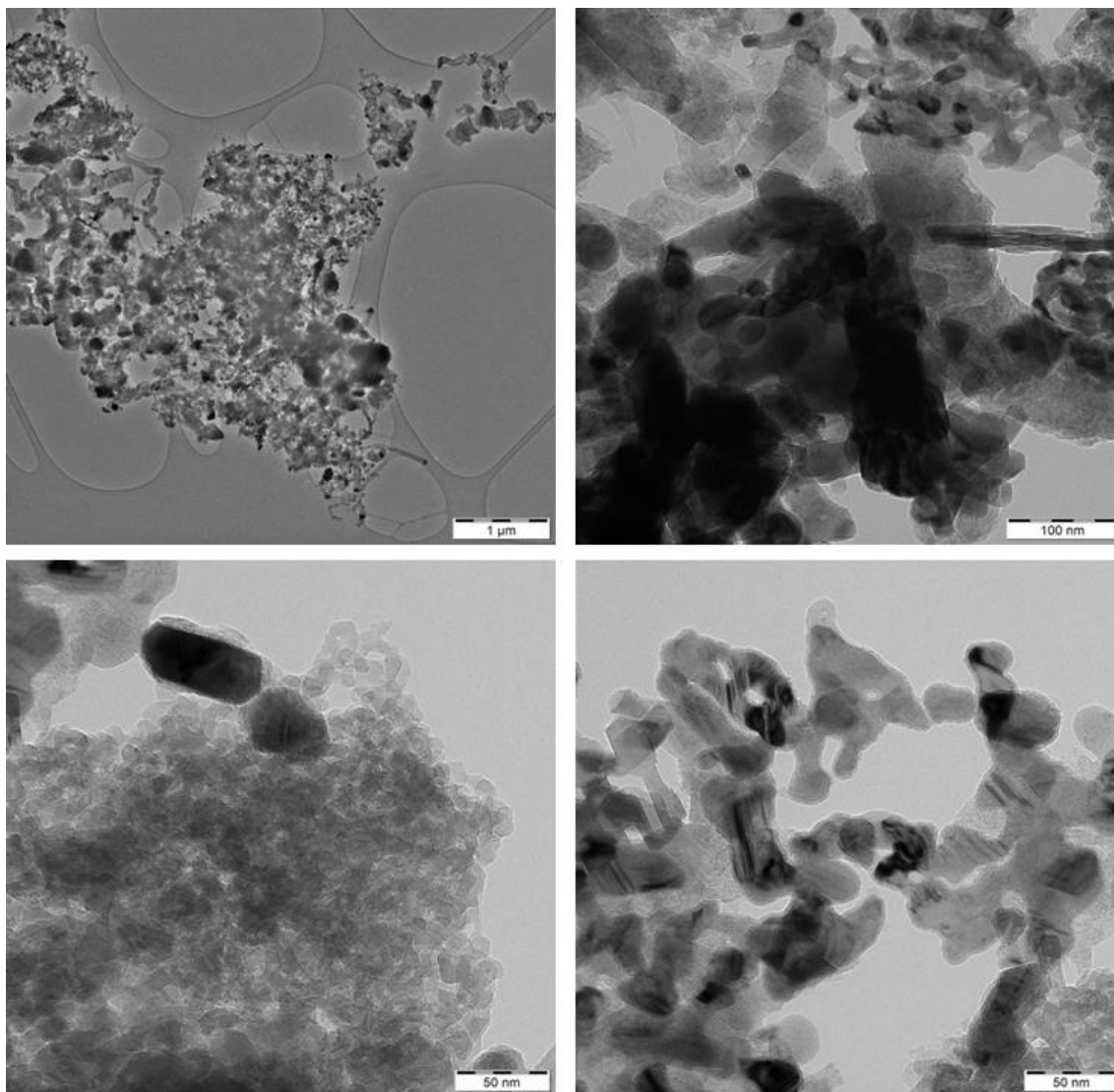
Obrázek 39: SEM snímky vzorku Co(OH)_2 porovnávající morfologii vzorku před (vlevo) a po katalytické reakci (vpravo)



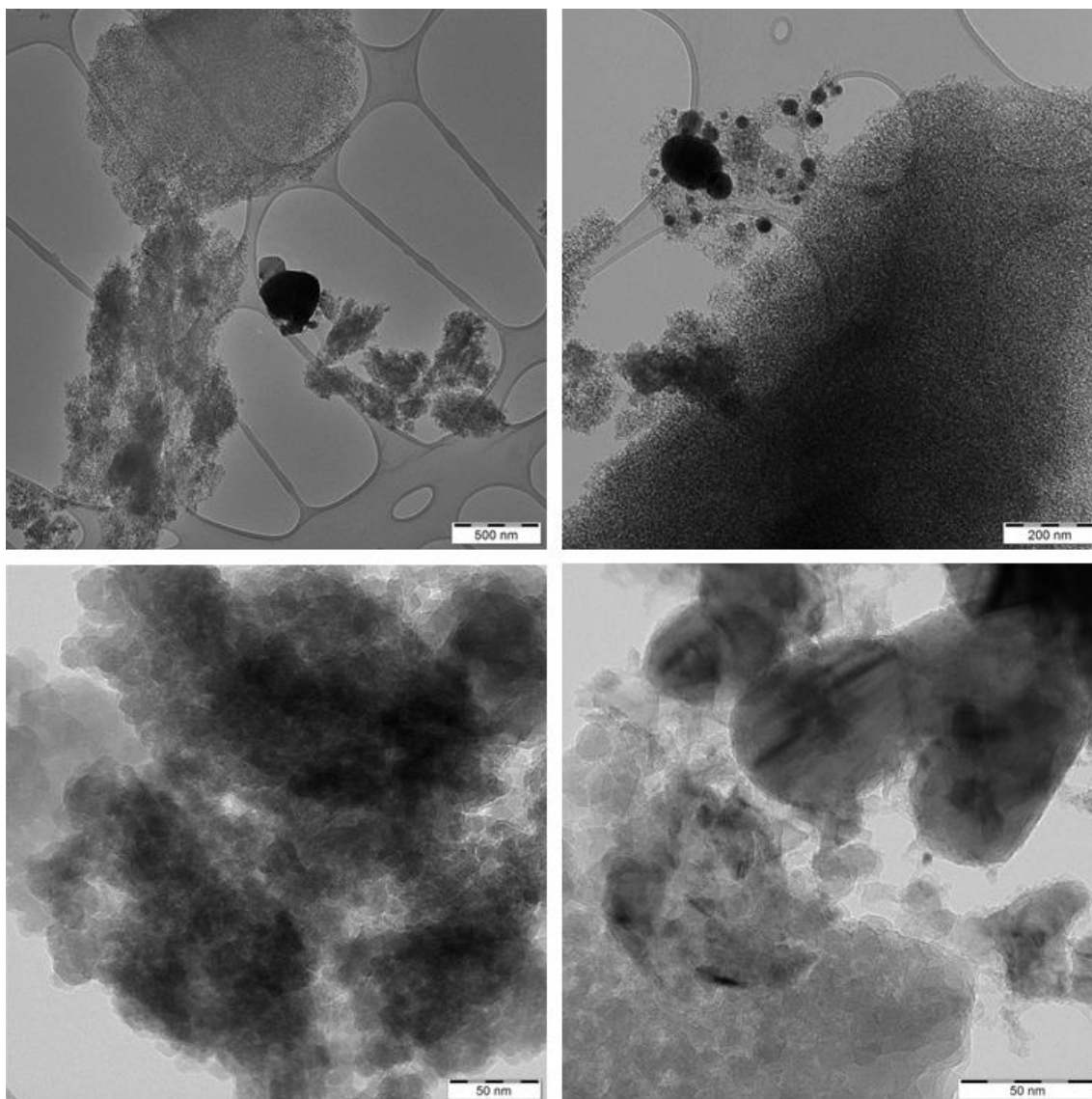
Obrázek 40: SEM snímky vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ porovnávající morfologii vzorku před (vlevo) a po katalytické reakci (vpravo)

4.3.2. TEM

Pomocí snímků ze skenovací elektronové mikroskopie bylo možno pozorovat vrstevnatost a vnitřní strukturu jednotlivých vzorků (Obrázek 41, 42).



Obrázek 41: TEM snímky vzorku Co(OH)_2 po katalytické reakci

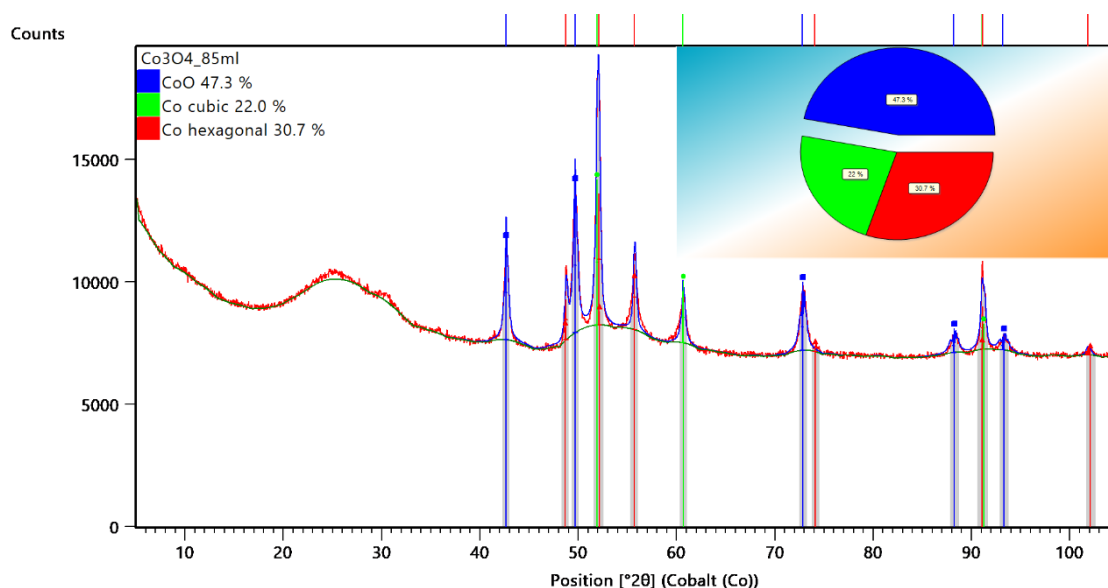


Obrázek 42: TEM snímky vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ po katalytické reakci

4.3.3. XRD

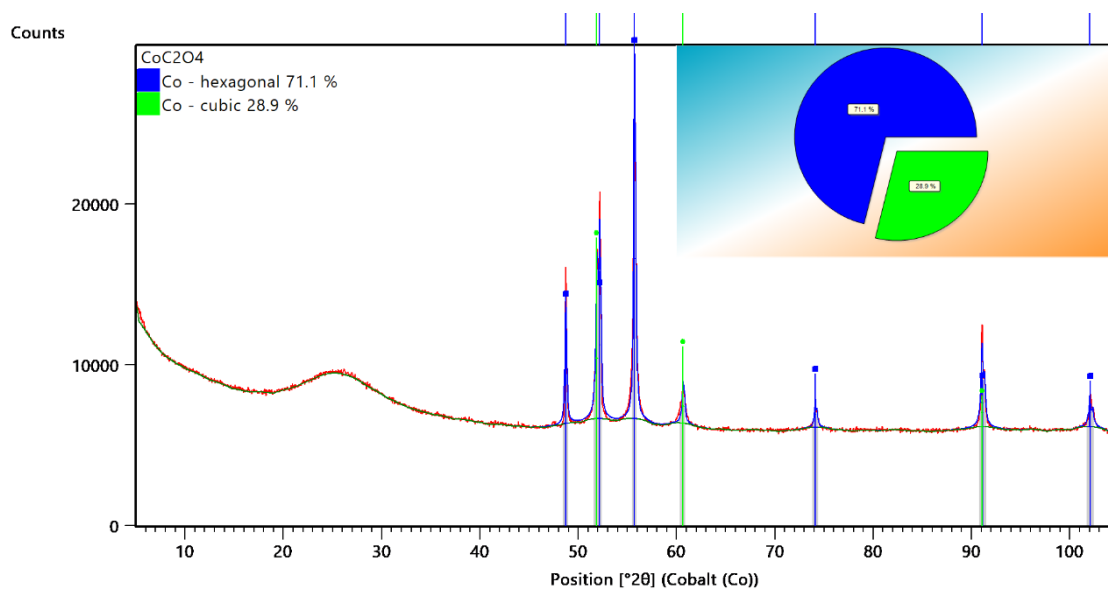
Oba vzorky $\text{Co}(\text{OH})_2$ a $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ byly po termické dekompozici před katalytickou reakcí ve stavu Co_3O_4 . Po katalytické reakci došlo k zásadní změně ve složení jednotlivých vzorků.

Vzorek $\text{Co}(\text{OH})_2$ byl po reakci tvořen oxidem kobaltnatým (CoO) s procentuálním zastoupením 47 %. Střední velikost koherentních domén (MCL) byla 51 nm. Vzorek dále obsahoval dvě krystalové modifikace kobaltu – kubickou (22 %) a hexagonální (31 %) (obrázek 43). MCL kubické modifikace je srovnatelná s CoO , konkrétně 52 nm. Nejmenší MCL měla hexagonální strukturu – 37 nm. Oxid kobaltnatý se v ostatních vzorcích nevyskytoval, ale je považován za aktivní místo katalyzátoru, stejně jako kovový kobalt, proto přítomnost právě CoO může být příčinou lepší katalytické aktivity tohoto vzorku a zároveň může katalyzovat i následné reakce.



Obrázek 43: Difrakční záznam vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ po katalytické reakci

Vzorek $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ původně ve stavu Co_3O_4 byl po katalytické hydrogenaci CO_2 tvořen dvěma modifikacemi kobaltu. Hexagonální (71 %) a kubickou (29 %) (obrázek 44). Hexagonální modifikace měla větší střední velikost koherentních domén (89 nm), oproti kubické (54 nm).



Obrázek 44: Difrakční záznam vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ po katalytické reakci

5. Diskuze

Hlavním předmětem studia této diplomové práce bylo sledování katalytické aktivity katalyzátorů Co_xO_y při hydrogenační reakci CO_2 . Základem bylo připravit katalyzátor, který by byl schopen přeměnit oxid uhličitý na výhodnější produkty využitelné v budoucnu jako syntetický benzín.

Pro účely této práce byly připraveny 4 typy katalyzátorů, z toho tři připravené z prekurzoru šťavelanu kobaltnatého a jeden z prekurzoru hydroxidu kobaltnatého. Každý z těchto katalyzátorů byl termicky dekomponován při různé teplotě, všechny však po dekompozici odpovídaly složením Co_3O_4 . Velká variabilita v morfologii jednotlivých vzorků a různá velikost povrchu byly příčinou rozdílné katalytické aktivity. Především u vzorků připravených ze šťavelanu kobaltnatého byla patrná závislost tvaru částic na teplotě tepelného rozkladu a následný vliv na průběh katalytické reakce.

Katalytická aktivita katalyzátorů na bázi oxidů kobaltu byla pro všechny vzorky měřena za stejných podmínek s výjimkou jediného měření katalyzátoru na bázi $\text{Co}(\text{OH})_2$, u kterého byla v křemenné kapiláře za atmosférického tlaku testována účinnost při mírnějších podmínkách a bez použití SiO_2 jako stabilizujícího substrátu. Výsledky ukázaly, že konverze u všech vzorků byla srovnatelná a dosahovala obdobných maximálních hodnot. Lišila se pouze teplota, při které vzorky nejvyšších hodnot konverze dosahovaly. Vzorky $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$ a $\text{CoC}_2\text{O}_4_{350}$ se chováním při katalytické reakci téměř nelišily a byly podobné vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$. Vzorek $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ byl zcela odlišný především tvorbou oxidu uhelnatého jako hlavního produktu namísto methanu, jako tomu bylo u ostatních vzorků. Všechny vzorky připravené z prekurzoru šťavelanu kobaltnatého dosahovaly největší konverze CO_2 a nejvyšších výtěžků reakce pro methan, jakožto žádanějšího produktu, v rozmezí teplot 300-350 °C na rozdíl od $\text{Co}(\text{OH})_2$, u něhož bylo dosahováno nejvyšších výtěžků pro methan a konverze CO_2 při nejvyšší teplotě reakce 500 °C. Pro další výzkum by bylo vhodné optimalizovat podmínky měření na konstantní teplotu reakce pro zvýšení konverze, výtěžků a případné tvorby vyšší uhlovodíků.

Největší výtěžek methanu byl poskytnut katalyzátorem $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$ a činil $1212 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ odpovídající 42% výtěžnosti. Katalyzátor $\text{Co}(\text{OH})_2$ sice poskytoval

nižší výtěžnost methanu 34 %, ale v tomto případě vznikalo i malé množství vyšších uhlovodíků - ethan, propan a další vyšší nasycené i nenasycené uhlovodíky. Vzorky CoC_2O_4 byly výborným methanizačním katalyzátorem, ale v celkovém porovnání všech vlastností studovaných katalyzátorů jedna vlastnost katalyzátoru Co(OH)_2 převyšuje ostatní. Jedná se o trend závislosti selektivity a konverze CO_2 . U komerčních katalyzátorů i obdobných katalyzátorů na bázi železa je selektivita nepřímo úměrná konverzi, zatímco u tohoto katalyzátoru byla ukázána přímá závislost, tedy že selektivita methanu rostla s rostoucí konverzí CO_2 . Tento výjimečný trend společně s tvorbou i vyšších uhlovodíků u katalyzátoru Co(OH)_2 z něj momentálně tvoří nejnadějnější katalyzátor pro další výzkum.

Prášková rentgenová difrakce po katalytické reakci odhalila rozdílné složení katalyzátoru než před reakcí. Katalyzátory obsahovaly kovový kobalt v hexagonální a kubické modifikaci. Ve vzorku Co(OH)_2 byl navíc prokázán oxid kobaltnatý, který je považován za aktivní místo katalyzátoru a mohl by být tak příčinou vzniku vyšších uhlovodíků při použití tohoto katalyzátoru a zajišťovat minimální inaktivaci katalyzátoru.

6. Závěr

V rámci této práce byly připraveny čtyři katalyzátory ze dvou různých prekurzorů, šřavelanu kobaltnatého a hydroxidu kobaltnatého, pro studium katalytické aktivity při hydrogenační reakci CO_2 . Prekurzory byly termicky dekomponovány a všechny výsledné vzorky podle XRD analýzy odpovídaly složení Co_3O_4 . SEM snímky $\text{Co}(\text{OH})_2$ ukázaly laminární strukturu jak před termickou dekompozicí, tak i po ní. Naproti tomu $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$ před dekompozicí představoval fibrilární morfologii, ale po tepelném rozkladu byla struktura zásadně změněna na hranaté částice se zkosenými rohy. Morfologie Co_3O_4 připraveného z CoC_2O_4 tedy závisí na teplotě termického rozkladu.

Morfologie po katalytické reakci zůstala nezměněna, částice však byly mírně deformovány. Prášková rentgenová difrakce provedená po reakci ukázala změnu ve složení katalyzátorů z Co_3O_4 na kovový hexagonální a kubický kobalt a pro vzorek $\text{Co}(\text{OH})_2$ navíc ještě CoO .

Katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO_2 byla měřena pro všechny vzorky za stejných podmínek, vyjma dodatečného měření jednoho vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ v křemenné kapiláře za atmosférického tlaku s navázkou vzorku 0,4 g a bez podpůrného SiO_2 . Do ocelové kapiláry byl nasypán vzorek smíchaný s SiO_2 v poměru $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 = 100/150$ mg a kapilára byla umístěna do reaktoru. Nejprve proběhla aktivace katalyzátoru při $400\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin. Po úpravě teploty na počáteční hodnotu $200\text{ }^\circ\text{C}$ a natlakování na 20 bar byla spuštěna samotná reakce. Teplota reakce byla zvyšována každé 4 hodiny o $50\text{ }^\circ\text{C}$ až do konečných $500\text{ }^\circ\text{C}$. Celková doba reakce byla stanovena na 36 hodin.

Hlavními produkty hydrogenační reakce CO_2 za přítomnosti Co_3O_4 katalyzátorů byly CO a CH_4 , mezi vedlejší produkty patřila i voda. Ve velmi malém množství se v produktech objevoval i ethan, propan, propen, but-2-en, pentan a heptan. Konverze CO_2 dosahovala maxima do 50 %. Nejvyšší konverze a výtěžků pro katalyzátory CoC_2O_4 bylo dosahováno v teplotním rozmezí $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$, pro $\text{Co}(\text{OH})_2$ pak při nejvyšší teplotě reakce $500\text{ }^\circ\text{C}$. Až 90% selektivitu pro methan vykazoval vzorek $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$ při teplotě $350\text{ }^\circ\text{C}$ a poskytoval také nejvyšší výtěžek $1212\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ odpovídající 42% výtěžnosti.

Vzorek Co(OH)_2 prokázal nižší výtěžnost pro methan, konkrétně 34 %, kterou lze zvýšit zvýšením teploty reakce, ale objevil se u něj zajímavý trend. Závislost selektivity methanu na konverzi CO_2 nebyla opačná, jako tomu bývá u podobných katalyzátorů, ale naopak s rostoucí konverzí rostla i selektivita. Katalyzátorem připraveným z prekurzoru hydroxidu kobaltnatého byly produkovány i vyšší uhlovodíky v malém množství až po uhlovodík tvořený sedmi atomy uhlíku.

7. Summary

In this work, four catalysts were prepared from two different precursors – cobalt oxalate and cobalt hydroxide to study the catalytic activity in the CO₂ hydrogenation reaction. The precursors were thermally decomposed and all the resulting samples according to XRD analysis had the composition Co₃O₄. SEM images of Co(OH)₂ both before and after thermal decomposition showed a lamellar structure. In contrast, CoC₂O₄_175 presented a fibrous morphology before decomposition, but after thermal decomposition, the structure was fundamentally changed to angular particles with chamfered corners. Thus, the morphology of Co₃O₄ prepared from CoC₂O₄ depends on the thermal decomposition temperature.

The morphology after the catalytic reaction remained the same as before, but the particles were slightly deformed. Powder X-ray diffraction performed after the reaction showed a change in the composition of the catalysts from Co₃O₄ to metallic hexagonal and cubic cobalt structure and, for the Co(OH)₂ sample CoO also showed.

The catalytic activity in the CO₂ hydrogenation reaction was measured for all samples under the same conditions, except for one subsequent measurement of the Co(OH)₂ sample in a quartz capillary at atmospheric pressure with a weight of 0.4 g and without supporting SiO₂. A sample mixed with SiO₂ in the ratio Co₃O₄/SiO₂ = 100/150 mg was poured into a steel capillary and the capillary was placed in the reactor. First, the catalyst was activated at 400 °C for 3 hours. After adjusting the temperature to an initial value of 200 °C and pressurizing the reactor to 20 bar, the reaction itself was started. The reaction temperature was increased every 4 hours by 50°C until the final 500°C. The total reaction time was 36 hours.

The main products of the hydrogenation reaction of CO₂ in the presence of Co₃O₄ catalysts were CO and CH₄, water was also included among the byproducts. Ethane, propane, propene, but-2-ene, pentane and heptane also appeared in the products in very small quantities. CO₂ conversion nearly reached a maximum of 50 %. The highest conversion and yields for CoC₂O₄ catalysts were achieved in the temperature range of 300-350 °C, for Co(OH)₂ at the highest reaction temperature of 500 °C. The sample

CoC₂O₄_175 showed up to 90% selectivity for methane at a temperature of 350 °C and also provided the highest yield of 1212 mmol·h⁻¹·g_{kat}⁻¹ corresponding to 42% yield. The Co(OH)₂ sample showed a lower yield for methane, namely 34%, which can be increased by increasing the reaction temperature, but an interesting trend emerged. The dependence of methane selectivity on CO₂ conversion was not the opposite, as is the case with similar catalysts, but on the contrary, selectivity also increased with increasing conversion. The catalyst prepared from the cobalt hydroxide precursor also produced higher hydrocarbons in small quantities up to a hydrocarbon consisting of seven carbon atoms.

Použitá literatura

- (1) Metelka L.; Tolasz R. Klimatické Změny: Fakta Bez Mýtů.; Univerzita Karlova v Praze, Centrum pro otázky životního prostředí, **2009**.
- (2) Kweku, D.; Bismark, O.; Maxwell, A.; Desmond, K.; Danso, K.; Oti-Mensah, E.; Quachie, A.; Adormaa, B. Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, **2018**, 17 (6), 1–9. <https://doi.org/10.9734/jsrr/2017/39630>.
- (3) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. Anorganická Chemie , 4th ed.; VŠCHT: Praha, **2014**; Vol. 1.
- (4) Brauch, H. G. Historical Times and Turning Points in a Turbulent Century: 1914, 1945, 1989 and 2014?; **2016**; pp 11–54. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30990-3_2.
- (5) Carbon Dioxide at NOAA’s Mauna Loa Observatory reaches new milestone: Tops 400 ppm. <https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/1502/Carbon-Dioxide-at-NOAA%E2%80%99s-Mauna-Loa-Observatory-reaches-new-milestone-Tops-400-ppm> (accessed 2023-04-07).
- (6) Ritchie H; Roser M; Rosado P. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. *Our World in Data*, **2020**.
- (7) Emise z letecké a lodní dopravy: fakta a čísla (infografika). <https://www.europarl.europa.eu/news/cs/headlines/society/20191129STO67756/emise-z-letecke-a-lodni-dopravy-fakta-a-cisla-infografika> (accessed 2023-04-07).
- (8) Luxury cruise giant emits 10 times more air pollution (SO_x) than all of Europe’s cars – study. <https://www.transportenvironment.org/discover/luxury-cruise-giant-emits-10-times-more-air-pollution-sox-all-europes-cars-study/> (accessed 2023-04-07).

- (9) Scientists Quantify Global Volcanic CO₂ Venting; Estimate Total Carbon on Earth.; **2019**. https://phys.org/news/2019-10-scientists-quantify-global-volcanic-co2.html#google_vignette (accessed 2023-04-07).
- (10) Uhlíková stopa – co to je a můžeme ji ovlivnit? <https://www.samosebou.cz/2021/03/18/uhlikova-stop-a-co-to-je-a-muzeme-ji-ovlivnit/> (accessed 2023-04-07).
- (11) UN climate report: It's 'now or never' to limit global warming to 1.5 degrees. <https://news.un.org/en/story/2022/04/1115452> (accessed 2023-04-07).
- (12) Average temperature anomaly, Global. <https://ourworldindata.org/grapher/temperature-anomaly?time=earliest..2022> (accessed 2023-04-07).
- (13) The Big Thaw. <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/big-thaw> (accessed 2023-04-07).
- (14) Hansen, J.; Ruedy, R.; Sato, M.; Lo, K. Global Surface Temperature Change. *Reviews of Geophysics*, **2010**, 48 (4), <https://doi.org/10.1029/2010RG000345>.
- (15) Carnicer, J.; Alegria, A.; Giannakopoulos, C.; Di Giuseppe, F.; Karali, A.; Koutsias, N.; Lionello, P.; Parrington, M.; Vitolo, C. Global Warming Is Shifting the Relationships between Fire Weather and Realized Fire-Induced CO₂ Emissions in Europe. *Scientific Reports*, **2022**, 12 (1), 10365. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14480-8>.
- (16) NEZkreslená věda - Auta na vodíkový pohon. <https://www.youtube.com/watch?v=PNYRkJfckmk> (accessed 2023-04-07).
- (17) Ritchie H; Roser M; Rosado P. Energy. *Our World in Data*, **2022**.
- (18) Romare, M.; Dahllöf, L. The Life Cycle Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions from Lithium-Ion Batteries. A Study with Focus on Current Technology and Batteries for Light-Duty Vehicles; **2017**.

- (19) Proč nás vodík ani syntetický benzin nespasí. <https://www.garaz.cz/clanek/proc-nas-vodik-ani-synteticky-benzin-nespasi-21005746?noredirect=1> (accessed 2023-04-07).
- (20) efuels, sustainability and sports cars – is it the key to saving the combustion engine? <https://www.evo.co.uk/fuels/203323/efuels-sustainability-and-sports-cars-is-it-the-key-to-saving-the-combustion-engine> (accessed 2023-04-07).
- (21) Dutch students devise carbon-eating electric vehicle. <https://www.reuters.com/business/autos-transportation/dutch-students-devise-carbon-eating-electric-vehicle-2022-09-14/> (accessed 2023-04-07).
- (22) Kim, J. H.; Gibb, H. J.; Howe, Paul.; Sheffer, Marla. Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds. World Health Organization, **2006**.
- (23) Mills, B. Ball-and-Stick Model of the Unit Cell of Cobalt(II,III) Oxide, Co_3O_4 . Crystal structure from: Kim, K. J., Kim, H. K., Park, Y. R., Ahn, G. Y., Kim, C. S., & Park, J. Y. Magnetic and optical properties of spinel $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300(2), 300–305. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.05.013>, Image generated in CrystalMaker 8.2, **2010**.
- (24) Catalyst. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC: Research Triangle Park, NC. <https://doi.org/10.1351/goldbook.C00876>.
- (25) Missen, R. W.; Mims, C. A.; Saville, B. A. Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics. John Wiley & Sons, Inc., **1999**.
- (26) Vanduchová Alena. Studium vlivu kovových nanočástic na kinetiku modelové reakce. Univerzita Palackého v Olomouci, Diplomová práce, **2012**
- (27) Kubička, D. Fischer-Tropschova Syntéza. *Chemické listy*, **2012**, 572-.
- (28) Rutger A van Santen. Modern Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim, **2017**. <https://doi.org/10.1002/9783527810253>.

- (29) Gnanamani, M. K.; Jacobs, G.; Keogh, R. A.; Shafer, W. D.; Sparks, D. E.; Hopps, S. D.; Thomas, G. A.; Davis, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Pretreatment Conditions of Cobalt on Activity and Selectivity for Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Applied Catalysis A: General*, **2015**, *499*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.046>.
- (30) Yang, H.; Zhang, C.; Gao, P.; Wang, H.; Li, X.; Zhong, L.; Wei, W.; Sun, Y. A Review of the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide into Value-Added Hydrocarbons. *Catalysis Science and Technology*. **2017**, pp 4580–4598. <https://doi.org/10.1039/c7cy01403a>.
- (31) Visconti, C. G.; Martinelli, M.; Falbo, L.; Fratalocchi, L.; Lietti, L. CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons over Co and Fe-Based Fischer-Tropsch Catalysts. *Catalysis Today*, **2016**, *277*, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.010>.
- (32) Have, I. C. ten; Kromwijk, J. J. G.; Monai, M.; Ferri, D.; Sterk, E. B.; Meirer, F.; Weckhuysen, B. M. Uncovering the Reaction Mechanism behind CoO as Active Phase for CO₂ Hydrogenation. *Nature Communications*, **2022**, *13* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-27981-x>.
- (33) Fan, T.; Liu, H.; Shao, S.; Gong, Y.; Li, G.; Tang, Z. Cobalt Catalysts Enable Selective Hydrogenation of CO₂ toward Diverse Products: Recent Progress and Perspective. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2021**, pp 10486–10496. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c03043>.
- (34) Wang, L.; He, S.; Wang, L.; Lei, Y.; Meng, X.; Xiao, F. S. Cobalt-Nickel Catalysts for Selective Hydrogenation of Carbon Dioxide into Ethanol. *ACS Catalysis*, **2019**, *9* (12), 11335–11340. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04187>.
- (35) Whang, H. S.; Lim, J.; Choi, M. S.; Lee, J.; Lee, H. Heterogeneous Catalysts for Catalytic CO₂ Conversion into Value-Added Chemicals. *BMC Chemical Engineering*, **2019**, *1* (1). <https://doi.org/10.1186/s42480-019-0007-7>.

- (36) Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40* (7), 3703–3727. <https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>.
- (37) Wang, M.; Zhang, G.; Zhu, J.; Li, W.; Wang, J.; Bian, K.; Liu, Y.; Ding, F.; Song, C.; Guo, X. Unraveling the Tunable Selectivity on Cobalt Oxide and Metallic Cobalt Sites for CO₂ Hydrogenation. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *446*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137217>.
- (38) Kubíková, M. Studium Katalytické Hydrogenace CO₂. Univerzita Palackého v Olomouci, Diplomová práce, **2019**.
- (39) Jia, J.; Qian, C.; Dong, Y.; Li, Y. F.; Wang, H.; Ghossoub, M.; Butler, K. T.; Walsh, A.; Ozin, G. A. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of CO₂ by Metal Oxides: Defect Engineering-Perfecting Imperfection. *Chemical Society Reviews*, **2017**, pp 4631–4644. <https://doi.org/10.1039/c7cs00026j>.
- (40) Ren, M.; Zhang, Y.; Wang, X.; Qiu, H. Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: A Review. *Catalysts*, **2022**. <https://doi.org/10.3390/catal12040403>.
- (41) Iloy, R. A.; Jalama, K. Effect of Operating Temperature, Pressure and Potassium Loading on the Performance of Silica-Supported Cobalt Catalyst in CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbon Fuel. *Catalysts*, **2019**, *9* (10). <https://doi.org/10.3390/catal9100807>.
- (42) Khangale, P. R.; Meijboom, R.; Jalama, K. CO₂ Hydrogenation to Liquid Hydrocarbons via Modified Fischer–Tropsch over Alumina-Supported Cobalt Catalysts: Effect of Operating Temperature, Pressure and Potassium Loading. *Journal of CO₂ Utilization*, **2020**, *41*. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101268>.
- (43) Li, L.; Yang, B.; Gao, B.; Wang, Y.; Zhang, L.; Ishihara, T.; Qi, W.; Guo, L. CO₂ Hydrogenation Selectivity Shift over In-Co Binary Oxides Catalysts: Catalytic Mechanism and Structure-Property Relationship. *Chinese Journal of Catalysis*, **2022**, *43* (3), 862–876. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63870-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63870-6).

- (44) Pustovarenko, A.; Dikhtiarenko, A.; Bavykina, A.; Gevers, L.; Ramírez, A.; Russkikh, A.; Telalovic, S.; Aguilar, A.; Hazemann, J. L.; Ould-Chikh, S.; Gascon, J. Metal-Organic Framework-Derived Synthesis of Cobalt Indium Catalysts for the Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *ACS Catalysis*, **2020**, *10* (9), 5064–5076. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00449>.
- (45) Stangeland, K.; Kalai, D. Y.; Ding, Y.; Yu, Z. Mesoporous Manganese-Cobalt Oxide Spinel Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Journal of CO₂ Utilization*, **2019**, *32*, 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.04.018>.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma skleníkového efektu.....	11
Obrázek 2: Graf popisující zvýšení koncentrace CO ₂ od roku 1349 do současnosti ⁶ ...	12
Obrázek 3: Graf popisující zvýšení průměrné teploty od roku 1850 do současnosti ¹² .	15
Obrázek 4: Tabulka shrnující výhody a nevýhody elektrických automobilů, automobilů na vodíkový pohon a syntetického benzínu (ikony automobilů dostupné z: www.flaticon.com)	19
Obrázek 5: Struktura oxidu kobaltnato-kobaltitého ²³	22
Obrázek 6: Vibrační módy molekuly oxidu uhličitého	23
Obrázek 7: Mechanismus heterogenní katalýzy podle Langmuir-Hinshelwooda, inspirováno ²⁶	26
Obrázek 8: Reakční koordináta nekatalyzované (vlevo) a katalyzované reakce (vpravo). VL – výchozí látky, P – produkty, K – katalyzátor, AK – meziprodukt, E _a (E _a ^k) – aktivační energie nekatalyzované (katalyzované) reakce	27
Obrázek 9: Možné adsorpční mechanismy CO ₂ na povrch oxidů kovů; překlad inspirován ^{38,39}	32
Obrázek 10: Možnosti aktivace H ₂ pomocí oxidů kovů; shora: heterolytická, homolytická, heterolytická disociace H ₂ ³⁹	33
Obrázek 11: Struktura možných meziproduktů hydrogenační reakce CO ₂ pomocí oxidů kovů, překlad inspirován s drobnou úpravou ^{38,39}	34
Obrázek 12: FCC struktura pro kobalt s mřížkovými parametry (100) vlevo a (111) vpravo.....	38
Obrázek 13: Pohled dovnitř reaktoru Microactivity EFFI, na kterém byla měřena katalytická aktivita při hydrogenační reakci CO ₂ , v pícce je umístěná křemenná kapilára.....	42
Obrázek 14: Produkt vzniklý vysušením hydroxidu kobaltnatého	44
Obrázek 15: Šťavelan kobaltnatý odstředěný na centrifuze při 8000 otáčkách.....	45
Obrázek 16: Barevná odlišnost vzorků šťavelanu kobaltnatého připraveného stejným postupem ve dvou různých sadách	46
Obrázek 17: Aktivační křivka a grafické znázornění průběhu reakce	47

Obrázek 18: Křemenná kapilára umístěná v držáku, uvnitř se nachází skelná vata a na ní je navrstven vzorek	48
Obrázek 19: TGA a DSC křivka hydroxidu kobaltnatého	51
Obrázek 20: TGA a DSC křivka šťavelanu kobaltnatého	52
Obrázek 21: SEM snímky vzorku Co(OH)_2 před (vlevo) a po termické dekompozici (vpravo); měřítko 2 μm	53
Obrázek 22: SEM snímky vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$ před (vlevo) a po termické dekompozici při 450 °C (vpravo); měřítko 5 a 1 μm	54
Obrázek 23: EDS spektrum vzorku Co(OH)_2 ; větší spektrum – původní vzorek, vložené spektrum – po termické dekompozici	55
Obrázek 24: EDS spektrum vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$; větší spektrum – původní vzorek, vložené spektrum – po termické dekompozici (vzorek $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$)	55
Obrázek 25: Difrakční záznam vzorku Co(OH)_2	56
Obrázek 26: Difrakční záznam vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$	57
Obrázek 27: Adsorpční (tmavší) a desorpční (světlejší) BET izoterma vzorku Co(OH)_2	58
Obrázek 28: Adsorpční (tmavší) a desorpční (světlejší) BET izoterma vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$	58
Obrázek 29: Vývoj konverze CO_2 a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$	61
Obrázek 30: Vývoj konverze CO_2 a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem $\text{CoC}_2\text{O}_4_{350}$	62
Obrázek 31: Vývoj konverze CO_2 a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$; první rampa – světlejší barva s kulatou značkou, druhá rampa – tmavší barva s trojúhelníkovou značkou.....	63
Obrázek 32: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{175}$	65
Obrázek 33: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{350}$	65

Obrázek 34: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$; první rampa – světlejší barva s kulatou značkou, druhá rampa – tmavší barva s trojúhelníkovou značkou	66
Obrázek 35: Vývoj konverze CO_2 a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem $\text{Co}(\text{OH})_2$; první rampa – světlejší barva s kulatou značkou, druhá rampa – tmavší barva s trojúhelníkovou značkou	68
Obrázek 36: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$; první rampa – světlejší barva s kulatou značkou, druhá rampa – tmavší barva s trojúhelníkovou značkou	69
Obrázek 37: Vývoj konverze CO_2 a selektivity produktů v průběhu reakce katalyzované vzorkem $\text{Co}(\text{OH})_2$ měřeného v křemenné kapiláře	70
Obrázek 38: Grafické znázornění STY v teplotním rozsahu reakce vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ měřeného v křemenné kapiláře.....	71
Obrázek 39: SEM snímky vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ porovnávající morfologii vzorku před (vlevo) a po katalytické reakci (vpravo)	72
Obrázek 40: SEM snímky vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ porovnávající morfologii vzorku před (vlevo) a po katalytické reakci (vpravo)	72
Obrázek 41: TEM snímky vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ po katalytické reakci.....	73
Obrázek 42: TEM snímky vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ po katalytické reakci.....	74
Obrázek 43: Difrakční záznam vzorku $\text{Co}(\text{OH})_2$ po katalytické reakci.....	75
Obrázek 44: Difrakční záznam vzorku $\text{CoC}_2\text{O}_4_{450}$ po katalytické reakci.....	76

Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled použitých chemikálií, molekulová hmotnost, čistota a výrobce.....	40
Tabulka 2: Průtoky plynů nastavené pro měření katalytické hydrogenace CO ₂	47
Tabulka 3: Přehled základních hmotnostních úbytků a teplot, při kterých k danému ději dochází.....	52
Tabulka 4: Hodnoty specifické plochy povrchu a průměrné velikosti pórů pro vzorky Co(OH) ₂ a CoC ₂ O ₄ _450.....	59
Tabulka 5: Hodnoty konverze CO ₂ při jednotlivých teplotách reakce pro vzorky CoC ₂ O ₄ ; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro daný vzorek	61
Tabulka 6: Hodnoty space-time-yield (STY) oxidu uhelnatého a methanu pro jednotlivé vzorky CoC ₂ O ₄ ; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro daný vzorek	63
Tabulka 7: Hodnoty space-time-yield (STY) ethanu pro jednotlivé vzorky CoC ₂ O ₄ ; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro daný vzorek	64
Tabulka 8: Hodnoty konverze CO ₂ při jednotlivých teplotách reakce pro vzorek Co(OH) ₂ ; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro dané měření	67
Tabulka 9: Hodnoty space-time-yield (STY) oxidu uhelnatého, methanu a ethanu pro vzorek Co(OH) ₂ ; tučně jsou zvýrazněny nejvyšší hodnoty pro dané měření	69