



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Diplomsko delo

SINTEZA IN KARAKTERIZACIJA KOVINSKIH KISLINSKIH KATALIZATORJEV

Avgust, 2021

Katja Gole



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Katja Gole

Sinteza in karakterizacija kovinskih kislinskih katalizatorjev

Diplomsko delo

Maribor, 2021



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Sinteza in karakterizacija kovinskih kislinskih katalizatorjev

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa I. stopnje

Študent:	Katja Gole
Študijski program:	univerzitetni študijski program I. stopnje Kemija
Predvideni strokovni naslov:	diplomirani/a kemik/kemičarka (UN)
Mentor:	izr. prof. dr. Darja Pečar
Komentor:	red. prof. dr. Andreja Goršek

Maribor, 2021



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Datum: 06.11.2020

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Statut UM–UPB 12, Uradni list RS, št. 29/2017) izdajam:

SKLEP O ZAKLJUČNEM DELU

Katja Gole, študent-u/-ki univerzitetnega študijskega programa 1. stopnje KEMIJA, se dovoljuje izdelati zaključno delo.

Mentor/-ica:izr. prof. dr. DARJA PEČAR, univ. dipl. inž. kem. tehnol.
Somentor/-ica: red. prof. dr. ANDREJA GORŠEK, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

Naslov zaključnega dela:

SINTEZA IN KARAKTERIZACIJA KOVINSKIH KISLINSKIH KATALIZATORJEV

Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku:

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL ACID CATALYSTS

Rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela je 30.09.2021. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo zaključnega dela« in ga v treh izvodih oddati v pristojnem referatu članice. Hkrati se odda tudi izjava mentor-ja/-ice in morebitne/-ga somentor-ja/-ice o ustreznosti zaključnega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice v roku 10 delovnih dni od dneva prejema sklepa.

DEKAN

red. prof. dr. ZDRAVKO KRAVANJA, univ. dipl. inž.
kem. tehnol.

Obvestiti:

- kandidat-a/-ko,
- mentor-ja/-ico,
- somentor-ja/-ico,
- odložiti v arhiv



FAKULTETA ZA KEMIJO IN
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

Kazalo

Kazalo	I
Izjava.....	II
Zahvala	III
Povzetek.....	IV
Abstract.....	V
Seznam tabel	VI
Seznam slik.....	VII
Uporabljeni simboli in kratice	VIII
1 Uvod in opredelitev problema.....	1
2 Eksperimentalni del.....	5
2.1 Materiali	5
2.2 Laboratorijska oprema in naprave.....	5
2.3 Sintezne metode	7
2.3.1 Priprava raztopine HCl	7
2.3.2 Sinteza SBA-15	8
2.3.3 Vezava kovinskih ionov na SBA-15.....	9
2.3.4 Sinteza MCM-41	10
2.3.5 Vezava kovinskih ionov na MCM-41.....	10
2.3.6 Reakcija esterifikacije miristinske kisline	12
2.3.7 Analiza vzorcev z napravo HPLC	13
2.3.8 Umeritvena krivulja	13
2.4 Metode karakterizacije.....	15
2.4.1 Metoda DLS.....	15
2.4.2 Metoda TGA.....	16
2.4.3 Metoda DSC	16
2.4.4 Metoda BET.....	17
2.4.5 Metoda FTIR	18
2.4.6 NH ₃ kemisorpcija.....	19
3 Rezultati in diskusija	20
3.1 Izračun presnove miristinske kisline pri reakciji esterifikacije.....	20
3.2 Rezultati analize z DLS.....	22
3.3 Rezultati analize s TGA	23
3.4 Rezultati analize z DSC	23
3.5 Rezultati analize z BET.....	24
3.6 Rezultati analize s FTIR.....	25
3.7 Rezultati analize z NH ₃ kemisorpcijo	25
4 Zaključek	26
5 Literatura	27

Izjava

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelala sama, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledala sem literaturo s področja diplomskega dela po naslednjih geslih:

Vir: Google Scholar (<https://scholar.google.si/>)

Gesla:	Število referenc
MCM-41 IN mesoporous material	104000
metal IN acid IN catalyst	2540000
characterization IN modified MCM-41	196000

Vir: ScienceDirect (<https://www.sciencedirect.com/>)

Gesla:	Število referenc
SBA-15 IN wet impregnation	4158
MCM-41 IN esterification	1799
myristic acid IN esterification IN silica	1154

Skupno število pregledanih člankov: 60

Skupno število pregledanih knjig: 9

Maribor, avgust 2021

Katja Gole
podpis

Zahvala

Zahvaljujem se mentorici,izr. prof. dr. Darji Pečar, za vso pomoč, vodenje, nasvete in potrpežljivost pri izdelavi celotne diplomske naloge.

Zahvaljujem se tudi somentorici, red. prof. dr. Andreji Goršek, za pomoč pri popravljanju in oblikovanju diplomske naloge.

Posebna zahvala gre moji družini, ki mi je omogočila študij in mi na poti do cilja ves čas stala ob strani.

Sinteza in karakterizacija kovinskih kislinskih katalizatorjev

Povzetek

Namen diplomske naloge je bil sintetizirati kovinsko kislinski katalizator s postopkom mokre impregnacije, ki bo skupaj s kovinskimi ioni funkcionaliziran mezoporozni silikatni nosilec. Učinkovitost katalizatorja smo preverjali z reakcijo esterifikacije miristinske kisline z metanolom. V začetku je bila kot nosilec kovinskih ionov predvidena mezoporozna silika SBA-15, kasneje smo sintetizirali mezoporozni nosilec MCM-41, ki se je z vezanimi kovinskimi Al^{3+} ioni izkazal za učinkovitega pri esterifikaciji. Z rezultati, dobljenimi z analizo vzorcev s HPLC, smo izračunali presnovo kisline v ester. Sledila je karakterizacija katalizatorja z metodami DLS, DSC, TGA, BET, FTIR in kemisorpcijo z NH_3 . Iz rezultatov karakterizacije Al-MCM-41 ugotavljamo, da je največja zastopanost delcev z velikostjo 642,2 nm, medtem ko je povprečna velikost 596,4 nm. Material ima specifično površino 828,17 m² g⁻¹ s premerom por 2,97 nm. Prisotna je funkcionalna skupina Si-O-Si. V katalizatorju razen vezane vode ni bilo zaznanih drugih primesi. Ugotovili smo, da ima katalizator srednje do močna aktivna kislinska mesta.

Ključne besede: mezoporozna silika, kovinski katalizator, Al-MCM-41, esterifikacija

UDK: 66-097.3-039.672(043.2)

Synthesis and characterization of metal acid catalysts

Abstract

The purpose of the diploma thesis was to synthesize a metal acid catalyst with a wet impregnation process, which together with metal ions will be a functionalized mesoporous silicate support. The efficiency of the catalyst was checked by the esterification reaction of myristic acid with methanol. Initially, mesoporous silica SBA-15 was envisaged as a metal ion carrier, then the mesoporous carrier MCM-41 was synthesized, which proved to be effective in esterification with bound metal Al^{3+} ions. Using the results obtained by analyzing the samples by HPLC, we calculated the metabolism of the acid to the ester. Catalyst characterization by DLS, DSC, TGA, BET, FTIR and chemisorption with NH_3 followed. From the results of the characterization of Al-MCM-41, we find that the largest representation of particles is 642,2 nm, while the average size is 596,4 nm. The material has a specific surface area of 828,17 $m^2 g^{-1}$ with a diameter of 2,97 nm. The Si-O-Si functional group is present. No impurities other than bound water were detected in the catalyst. The catalyst was found to have medium to strong active acid sites.

Key words: mesoporous silica, metal catalyst, Al-MCM-41, esterification

UDK: 66-097.3-039.672(043.2)

Seznam tabel

Tabela 2-1. Volumni komponent za pripravo standardnih vzorcev.	14
Tabela 3-1. Koncentracije metil miristata in presnova miristinske kisline.	21
Tabela 3-2. Velikosti delcev katalizatorja Al-MCM-41.	23
Tabela 3-3. Rezultati BET analize.	24

Seznam slik

Slika 1-1. Mehanizem sinteze SBA-15 [4]	2
Slika 1-2. Mehanizem sinteze MCM-41. [5]	3
Slika 1-3. Shematski prikaz reakcije esterifikacije. [11]	4
Slika 2-1. Segrevanje in mešanje pred dodatkom TEOS	8
Slika 2-2. Segrevanje in mešanje po dodatku TEOS	8
Slika 2-3. Vakuumska filtracija zmesi.	9
Slika 2-4. Izparevanje vode iz raztopine soli in SBA-15 na oljni kopeli.	10
Slika 2-5. Sintetizirani katalizatorji.	10
Slika 2-6. Izparevanje vode iz raztopine soli in MCM-41 na rotavaporju.	11
Slika 2-7. Sintetiziran katalizator Al-MCM-41.	11
Slika 2-8. Reaktorski sistem EasyMax 102.	12
Slika 2-9. Naprava za HPLC.	13
Slika 2-10. Umeritvena krivulja metil miristata.	14
Slika 2-11. Naprava za DLS.	15
Slika 2-12. Naprava za TGA.	16
Slika 2-13. Naprava za DSC.	17
Slika 2-14. Merilna celica z vzorcem in referenco.	17
Slika 2-15. Naprava za BET.	18
Slika 2-16. Naprava za FTIR.	18
Slika 2-17. Naprava AutoChem II za NH ₃ kemisorpcijo.	19
Slika 3-1. Koncentracija nastalega metil miristata v odvisnosti od časa.	21
Slika 3-2. Presnova miristinske kisline v odvisnosti od časa.	22
Slika 3-3. Porazdelitev velikosti delcev katalizatorja Al-MCM-41.	22
Slika 3-4. Termogram analize TGA.	23
Slika 3-5. Termogram analize DSC.	23
Slika 3-6. Adsorbcija-desorbcija N ₂	24
Slika 3-7. FTIR spekter katalizatorja Al-MCM-41.	25
Slika 3-8. Rezultati analize s kemisorpcijo NH ₃	25

Uporabljeni simboli in kratice

Simboli

A	ploščina pod pikom [°]
c_{HCl}	koncentracija 37 % HCl [mol L ⁻¹]
c_i	koncentracija metil miristata v vzorcu [mol L ⁻¹]
c_{MM}	koncentracija metil miristata v standardnem vzorcu [mol L ⁻¹]
d	premer delcev [nm]
m_{HCl}	masa 37 % HCl [mol L ⁻¹]
M_{HCl}	molska masa HCl [g mol ⁻¹]
Φ	toplotni tok [mW]
V_{HCl}	volumen 37 % HCl [mL]
V_{MeOH}	volumen metanola [μL]
V_{MM}	volumen metil miristata [μL]
V_{MA}	volumen miristinske kisline [μL]
V_r	volumen končne raztopine HCl [mL]
t	čas reakcije [h]
w_{HCl}	masni delež HCl [°]
X_A	presnova reakcije [%]

Grški simboli

λ	valovna dolžina [cm ⁻¹]
ρ_{HCl}	gostota 37 % HCl [g mL ⁻¹]

Kratice

BET	Brunauer–Emmett–Teller metoda za merjenje adsorpcije plina
CTAB	cetil trimetil amonijev bromid
DLS	dinamično sipanje svetlobe, angl. dynamic light scattering
DSC	diferenčna dinamična kalorimetrija, angl. differential scanning calorimetry
FTIR	Fourierjeva transformacijska infrardeča spektrometrija, angl. Fourier-transform infrared spectroscopy

HPLC	tekočinska kromatografija visoke ločljivosti, angl. high-performance liquid chromatography
M41S	družina nanostrukturiranih mezoporoznih materialov
MCM	mezoporozna silika, angl. Mobil composition of Matter/Mobil crystalline materials
SBA	mezoporozna silika Santa Barbara amorfná, angl. Santa Barbara Amorphous type material
TEOS	tetraetil ortosilikat
TGA	termogravimetrična analiza
TMOS	tetrametil ortosilikat

1 Uvod in opredelitev problema

Katalizatorji so definirani kot snovi ali mešanice snovi, ki pospešijo kemijske reakcije, vendar v njih ne sodelujejo in se med reakcijo ne spreminjajo.

Heterogeni katalizatorji so kompozitni materiali, za katere so značilni relativne količine različnih komponent (aktivne snovi, fizikalni in/ali kemijski promotorji in nosilci), določena oblika, velikost, količina in porazdelitev por ter površina delcev. Optimalni katalizator je tisti, ki zagotavlja potrebno kombinacijo lastnosti, kot so ustrezna aktivnost, selektivnost, življenjska doba, regeneracija in toksičnost, pri sprejemljivih stroških. Te zahteve so si v večini primerov nasprotujoče, zato je zasnova katalizatorjev velikokrat kompromis.[1]

V diplomski nalogi smo želeli s postopkom mokre impregnacije sintetizirati kovinsko kislinski katalizator, ki bo skupaj s kovinskimi ioni funkcionaliziran mezoporozni silikatni nosilec. Kot nosilec je bila predvidena mezoporozna silika SBA-15, vendar smo zaradi nedelovanja katalizatorjev, sintetizirali drugi mezoporozni silikatni nosilec, MCM-41.

Mezoporozna silika je bila vse od odkritja uporabljena na številnih področjih zaradi njene poroznosti, ki kaže visoke specifične površine. V zadnjih desetletjih je tehnologija omogočila sintezo velikega števila materialov (SBA-15, SBA-16, MCM-41, MCM-48, vlaknate silikatne nanosfere ...) z različno velikostjo por, geometrijo (heksagonalno, kubično, radialno ...) in morfologijo delcev (kroglice, palčke ...). Njihova uporaba je posledica poroznosti in robustne kemijske sestave, ki omogočata uporabo v številnih aplikacijah, kot so na primer obdelava vode, predelava plinov in kot nosilci kovinskih ionov v heterogenih katalizatorjih. [2]

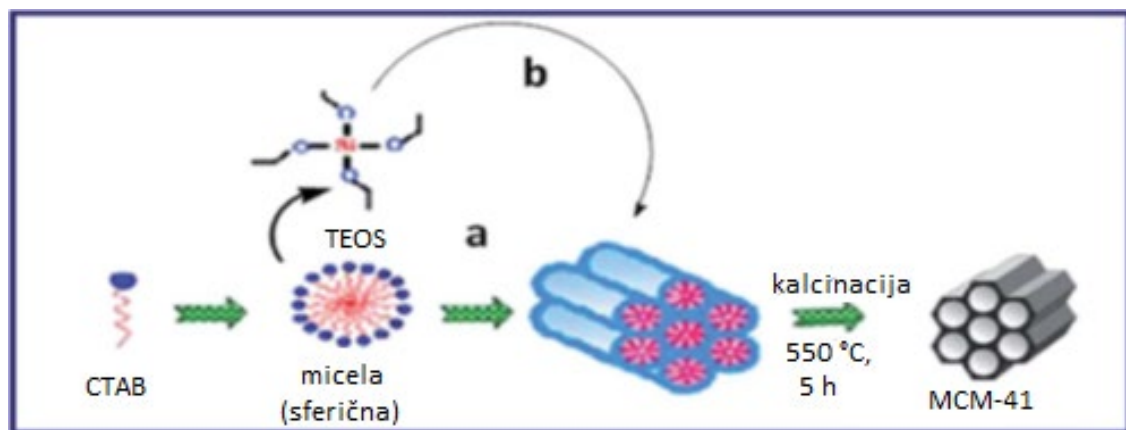
Študije o vezavi kovin na oksidne nosilce so pomembne za heterogeno katalizo, saj imajo interakcije med kovino in nosilcem izjemen pomen pri določanju aktivnosti in selektivnosti. Znano je, da oksidi, kot je TiO_2 , kažejo močne interakcije med kovino in nosilcem, medtem ko je silika relativno inertna, razen v primerih, ko je kovinski katalizator obdelan pri povišanih temperaturah. Nastanek silicida med kovino in siliko v katalizatorjih poveča katalitsko aktivnost in selektivnost. Dokazano je bilo, da paladijev silicid, ki nastane z visoko temperaturno redukcijo Pd/SiO_2 , izjemno poveča selektivnost pri izomerizaciji neopentana. Kljub številnim študijam o vezavi kovin na siliko pri povišanih temperaturah, se še vedno pojavljajo vprašanja v povezavi z naravo interakcije med kovinami in silikatnim nosilcem.[3]

SBA materiali so mezoporozni silikati z enakomerno velikostjo por, natančno opredeljeno strukturo por in porazdelitvijo velikosti, veliko površino, visoko toplotno stabilnostjo in sposobnostjo podpore velikemu številu aktivnih vrst. Znanih je več vrst SBA, na primer SBA-1, SBA-15 in SBA-16. Med njimi je najuporabnejša SBA-15, s premerom por od 4,6 nm do 30 nm, ki jo lahko uporabimo pri selektivnih adsorpcijskih procesih, heterogeni katalizi, različnih kemijskih transformacijah in shranjevanju plinov. SBA-15 pripravimo z reakcijo med kopolimerom Pluronic P123 in primernim silikatnim prekursorjem TEOS ali TMOS, v temperaturnem razponu od 30 °C do 120 °C, nato sledi kalcinacija pri visokih temperaturah, da se odstrani Pluronic P123. SBA-15 materiali so obetavni kot podporni materiali za sintezo katalizatorjev zaradi svoje enakomerne šesterkotne matrice, kanalov z ozko porazdelitvijo por. Vse te lastnosti, skupaj z veliko površino in hidrotermalno stabilnostjo, naredijo SBA-15 idealen nosilec za vezavo aktivnih molekul na njegovo površino. [4] Slika 1-1 prikazuje mehanizem sinteze SBA-15.



Slika 1-1. Mehanizem sinteze SBA-15 [4]

MCM-41 spada v družino silikatnih materialov M41S, ki jo sestavljata poleg MCM-41 še MCM-48 in MCM-50, ki se med seboj razlikujejo glede na velikost por in obliko delcev. MCM-41 zaradi svoje enostavne strukture in priprave spada med najbolj preučene mezoporozne materiale. Najpomembnejše lastnosti MCM-41, kot tudi drugih podobnih materialov, so natančno določene oblike por, ozka porazdelitev velikosti por, možnost natančnega uravnavanja dimenzij por, ki so v velikosti med 1,5 nm do 20 nm, velike količine por, nad 0,6 cm³ g⁻¹, izjemna sorpcijska sposobnost zaradi velikega volumna por, zelo velika površina, od 700 m² g⁻¹ do 1500 m² g⁻¹, visoka površinska reaktivnost, enostavno spreminjanje površinskih lastnosti, povečana katalitska selektivnost v reakcijah ter odlična termična, hidrotermalna, kemijska in mehanska stabilnost. Zaradi zelo velikih specifičnih površin je zelo primeren za uporabo kot nosilni material za heterogene katalizatorje. [5] Slika 1-2 prikazuje mehanizem sinteze MCM-41.



Slika 1-2. Mehanizem sinteze MCM-41. [5]

Z vezavo aktivnih komponent v stene ali v notranjo površino mezopozornih materialov dobimo mezoporožne funkcionalizirane kislinske katalizatorje. Metode, ki jih za vezavo lahko uporabimo so post-grafting metoda, impregnacija ali ko-kondenzacija [1,6]

Pri naših raziskavah smo na nosilce vezali kovinske ione, pri čemer smo uporabili metodo mokre impregnacije.

Impregnacija je postopek, kjer volumen raztopine s prekurzorjem aktivne faze pride v kontakt z nosilcem. Metoda vključuje 3 korake, in sicer: kontakt nosilca z impregnacijsko raztopino aktivne faze, sušenje, da odstranimo odvečno raztopino, in aktivacija katalizatorja s kalcinacijo pri visokih temperaturah. Ločimo 2 metodi glede na uporabljeni količino raztopine:

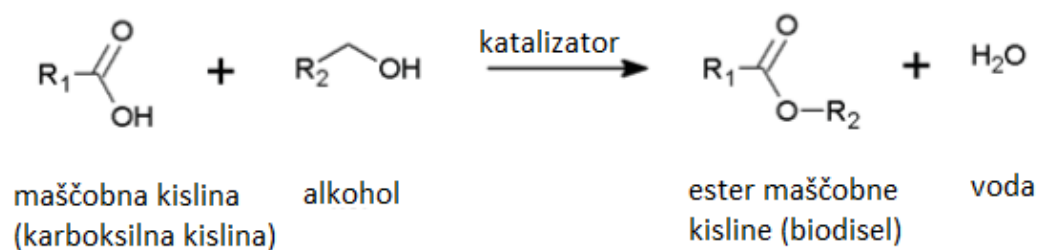
1. mokra impregnacija (angl. wetness impregnation), kjer je nosilec v stiku s pribitkom raztopine toliko časa, da se popolnoma impregnira, odvečno raztopino odstranimo, in katalizator posušimo,
2. suha impregnacija (angl. dry impregnation/incipient wetness impregnation), kjer je nosilec v stiku z raztopino točno določene koncentracije, ki ustreza skupnemu volumnu por ali nekoliko manj.

Za obe metodi je glavna spremenljivka temperatura, ki vpliva tako na topnost prekurzorja, kot na viskoznost raztopine in s tem na potreben čas močenja. Kontrola pogojev med impregnacijo in sušenjem je pomembna za impregnacijski profil končnega katalizatorja.[7]

Delovanje sintetiziranih katalizatorjev smo preverjali z modelno reakcijo esterifikacije miristinske kisline v metil miristat.

Esterifikacije so industrijsko pomembne reakcije, kjer pri mešanju organske kisline in alkohola z dodanim kislinskim katalizatorjem, nastajata ester in voda (slika 1-3). Organski

estri so pomembne kemikalije, ki se uporabljajo kot mehčala, topila, zdravila ali vmesni produkti. Tradicionalno se esterifikacije izvajajo v šaržnih reaktorjih v homogenih tekočih fazah, pri tem se kot katalizatorji uporabljajo močne Brönstedove kisline, kot so žveplova kislina, klorovodikova kislina ali ortofosforna kislina. Kljub učinkovitemu delovanju homogenih kislinskih katalizatorjev, predstavlja njihova uporaba številne težave. Med njimi sta na primer njihova korozivna narava in občasna potreba po uporabi večjih količin, kar pomeni velike količine toksičnega in korozivnega odpada. Prav tako pri teh sistemih nastajajo stranske reakcije, kot je eterifikacija, po koncu reakcije pa katalizatorjev ni možno ločiti od produktov in jih ponovno uporabiti. Glede na prizadevanje za uporabo zelene kemije, je potreba po zamenjavi konvencionalnih kislinskih katalizatorjev precej velika. Rešitev se zato kaže z uporabo trdnih kislinskih katalizatorjev, ki se jih enostavno loči od reaktantov in produktov s filtracijo, kar omogoča neprekinjeno delovanje reaktorjev.[8–10]



Slika 1-3. Shematski prikaz reakcije esterifikacije. [11]

2 Eksperimentalni del

V tem poglavju so naštetih materiali, laboratorijska oprema in aparature, opisane so metode dela in karakterizacije, ki smo jih uporabili za sintezo katalizatorja in kasneje za njegovo analizo.

2.1 Materiali

Pri delu smo uporabljali naslednje kemikalije:

- HCl, klorovodikova kislina, Honeywell FlukaTM, $\geq 37\%$
- Pluronic P123 kopolimer, Sigma Aldrich
- TEOS, tetraetil otrosilikat, Sigma Aldrich, $\geq 98\%$
- deionizirana voda
- $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, nikeljev (II) klorid heksahidrat, Sigma Aldrich, $\geq 97\%$
- ZnCl_2 , cinkov klorid, Carlo Erba
- PdCl_2 , paladijev klorid, Sigma Aldrich, $\geq 99\%$
- $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$, bakrov (II) sulfat pentahidrat, Kemika
- $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, aluminijev (III) klorid heksahidrat, Chem-Lab
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$, aluminijev nitrat nonahidrat, Acros Organics, $\geq 99\%$
- CTAB, cetil trimetil amonijev bromid, Emparata, $\geq 97\%$
- NaOH, natrijev hidroksid, Riedel – de Haën
- miristinska kislina, Acros Organics, $\geq 99\%$
- metil miristat, analitski standard, Sigma Aldrich
- metanol, LabExpert, $\geq 99,8\%$

2.2 Laboratorijska oprema in naprave

Za pripravo in karakterizacijo katalizatorjev smo uporabili sledečo laboratorijsko opremo in naprave:

- tehtnico,
- merilni valj,
- merilno bučko,
- lij,
- čaše,

- spatule,
- steklenico,
- žličke,
- plastična posoda,
- vakuumska nuča,
- filter papir,
- sušilnik,
- žarilni lonček,
- eksikator,
- pinceto,
- tehtiče,
- magnetno mešalo,
- grelnik,
- termometer,
- stojalo,
- prižemo,
- puhalko,
- izparilnico,
- žarilna peč,
- evaporacijska bučka
- rotavapor,
- reaktorski sistem EasyMax 102,
- pipete,
- mikrocentrifugirke,
- viala,
- filtre,
- tekočinski kromatograf visoke ločljivosti (HPLC),

- FTIR,
- DLS,
- DSC,
- TGA,
- BET,
- AutoChem II

2.3 Sintezne metode

V tem podpoglavju je opisan postopek sinteze katalizatorjev in preverjanje njihove učinkovitosti z reakcijo esterifikacije.

2.3.1 Priprava raztopine HCl

Za sintezo SBA-15 smo iz 37 % HCl pripravili raztopino HCl s koncentracijo $1,9 \text{ mol L}^{-1}$, v 500 mL bučko. Najprej smo iz enačbe (2.1) izračunali m_{HCl} , in jo vstavili v enačbo (2.2) iz katere smo izračunali V_{HCl} , ki smo ga nato v bučki razredčili do oznake z destilirano vodo.

$$m_{\text{HCl}} = \frac{c_r \times V_r \times M_{\text{HCl}}}{w_{\text{HCl}}} \quad (2.1)$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{1,9 \text{ mol L}^{-1} \times 0,5 \text{ L} \times 36,46 \text{ g mol}^{-1}}{0,37} = 93,614 \text{ g}$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\rho_{\text{HCl}}} \quad (2.2)$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{93,614 \text{ g}}{1,2 \text{ g mL}^{-1}} = 78 \text{ mL}$$

kjer je:

c_r	koncentracija končne raztopine [mol L^{-1}]
m_{HCl}	masa 37 % HCl [g]
M_{HCl}	molska masa HCl [g mol^{-1}]
V_{HCl}	volumen 37 % HCl [mL]
V_r	volumen končne raztopine [L]
w_{HCl}	masni delež HCl [/]
ρ_{HCl}	gostota 37 % HCl [g mL^{-1}]

2.3.2 Sinteza SBA-15

V steklenico smo zatehtali 16 g Pluronic P123, dodali 500 g HCl ($c = 1,9 \text{ mol L}^{-1}$) ter magnetni mešalček. Steklenico smo dali v oljno kopel na magnetno mešalo, ter nastavili hitrost mešanja na 300 min^{-1} . Raztopino smo mešali, dokler se ni raztopil ves Pluronic P123 (slika 2-1).



Slika 2-1. Segrevanje in mešanje pred dodatkom TEOS.

Nato smo oljno kopel segreti na 40 °C in v segreto reakcijsko zmes s kapalko počasi dodali 30,76 g TEOS, ki smo ga predhodno zatehtali v čašo. Nastala je motna, bela raztopina. Steklenico smo zaprli ter pustili, da se je zmes mešala 24 h (slika 2-2).



Slika 2-2. Segrevanje in mešanje po dodatku TEOS.

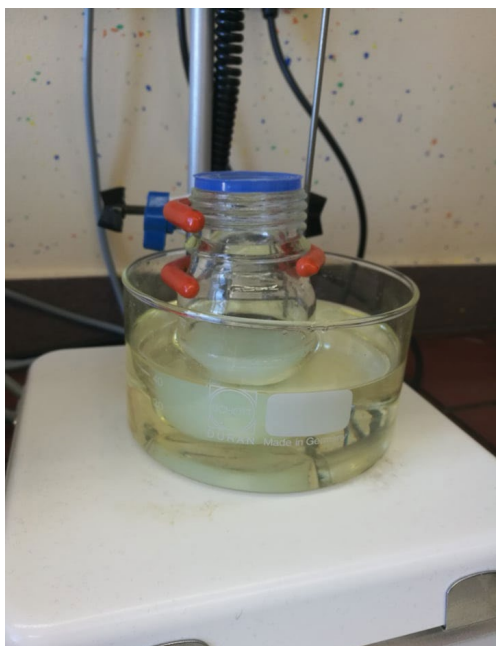
Po končanem mešanju smo zmes v steklenici premešali in prelili v plastično posodo, ki smo jo najprej na pol zaprto dali v sušilnik pri 100 °C za 10 min. Potem smo jo popolnoma zaprli in pustili v sušilniku starati še 24 h. Po dnevu staranja smo zmes ohladili, jo vakuumsko prefiltrirali (slika 2-3) ter 3-krat sprali z destilirano vodo. Produkt na filter papirju smo dali v izparilnico in ga v žarilni peči kalcinirali 6 h pri 550 °C. Dobili smo približno 7,05 g suhega SBA-15.



Slika 2-3. Vakuumska filtracija zmesi.

2.3.3 Vezava kovinskih ionov na SBA-15

Za sintezo katalizatorjev smo na suh nosilec vezali različne kovinske ione. V ta namen smo v 25 mL bučkah pripravili raztopine različnih soli. V njih smo zatehtali 0,0625 g $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 0,0358 g ZnCl_2 , 0,0657 g $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 0,0635 g $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 0,0986 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ in 0,0466 g PdCl_2 , ki smo jim dodali še 43,5 μL 37 % HCl . Vsako od bučk smo dopolnili z destilirano vodo in premešali. V steklenice smo zatehtali po 0,5 g suhega SBA-15, dodali magnetne mešalčke in v vsako od steklenic eno od raztopin. Steklenice smo dali v oljne kopeli na magnetna mešala, kjer smo raztopine najprej mešali 15 min pri sobni temperaturi in nato segreli na 85 °C ter pustili, da je voda izparela (slika 2-4). Suhe produkte (katalizatorje) smo pretresli v izparilnice in jih kalcinirali v peči 3 h pri 350 °C (slika 2-5).



Slika 2-4. Izparevanje vode iz raztopine soli in SBA-15 na oljni kopeli.



Slika 2-5. Sintetizirani katalizatorji.

2.3.4 Sinteza MCM-41

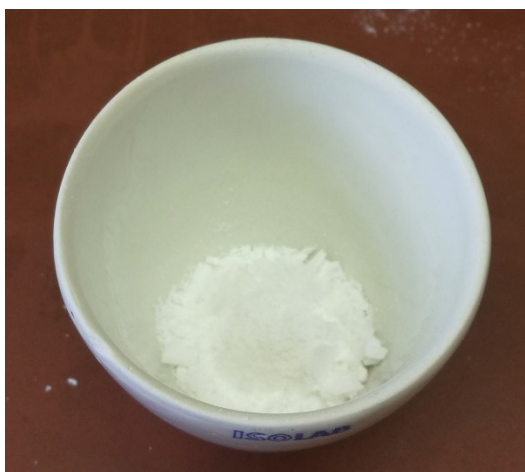
Za pripravo MCM-41 smo v stekleno posodo zatehtali 6 g CTAB, dodali 1440 mL deionizirane vode in 42 mL NaOH ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$). Zmes smo segreli na vodni kopeli na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in mešali 30 min pri hitrosti 600 min^{-1} . V tem času smo v čašo zatehtali 26,74 g TEOS, ki smo ga v zmes zelo počasi dodajali s kapalko. Vse skupaj smo mešali še 2 h pri $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Zmes smo ohladili na sobno temperaturo in prenučirali. Produkt smo 3-krat sprali z destilirano vodo, prenesli v žarilni lonček ter dali v sušilnik pri $60 \text{ }^\circ\text{C}$ čez noč. Na koncu smo ga kalcinirali v žarilni peči pri $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.5 Vezava kovinskih ionov na MCM-41

V evaporacijsko bučko smo zatehtali 0,5 g suhega MCM-41 in 0,25 g $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, ki smo jima dodali 100 mL destilirane vode. Bučko smo nastavili na rotavapor, na temperaturo $90 \text{ }^\circ\text{C}$ in hitrost vrtenja 70 min^{-1} , dokler vsa voda ni izparela (slika 2-6). Sintetiziran katalizator (slika 2-7) smo prenesli v epruveto z zamaškom.



Slika 2-6. Izparevanje vode iz raztopine soli in MCM-41 na rotavaporju.



Slika 2-7. Sintetiziran katalizator Al-MCM-41.

2.3.6 Reakcija esterifikacije miristinske kisline

Delovanje katalizatorjev smo preverjali z reakcijo esterifikacije miristinske kisline v metil miristat, ki smo jo izvajali v reaktorskem sistemu EasyMax 102 (slika 2-8). V ta namen smo v 10 mL bučke zatehtali po 0,15 g miristinske kisline, ki smo jih do oznake napolnili z metanolom ter premešali, da se je vsa kislina raztopila. Nato smo zatehtali še 0,1 g vsakega katalizatorja, ki smo jih pretresli v 25 mL reaktorje, dodali magnetne mešalčke in raztopine miristinske kisline. Reaktorje smo zaprli in dodali termometer za merjenje temperature med reakcijo. Reakcije smo izvajali 3 h pri 60 °C in hitrosti mešanja 500 min⁻¹. Po končanih reakcijah smo počakali, da se katalizatorji posedejo. Medtem smo v mikrocentrifugirke odpipetirali 1350 µL metanola, ki smo jim s pipeto dodali 150 µL produkta reakcije. Vse skupaj smo dobro premešali ter prefiltrirali v vialo. Vzorci so bili tako pripravljeni na analizo s HPLC.



Slika 2-8. Reaktorski sistem EasyMax 102.

Reakcijo smo nato ponovili le z aktivnim katalizatorjem, Al-MCM-41. Pri tem smo uporabili 0,01 g katalizatorja in reakcijo izvajali 5 h. V različnih časovnih intervalih, (0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,5, 2, 3, 4 in 5) h, smo s pipeto odvzeli po 150 µL vzorca, ki smo ga redčili s 1350 µL metanola, premešali in nato prefiltrirali v vialo. Vzorce smo analizirali z napravo HPLC.

2.3.7 Analiza vzorcev z napravo HPLC

Z analizo vzorcev smo preverjali aktivnost sintetiziranih katalizatorjev. Zanimalo nas je, ali je pri reakciji esterifikacije nastal metil miristat.

Za analizo smo uporabljali tekočinski kromatograf visoke ločljivosti z UV-VIS detektorjem (slika 2-9). Uporabljali smo metodo FAME (angl. fatty acid methyl esters), kjer je bil volumen injiciranega vzorca 10 μ L, pretok mobilne faze (metanol) skozi kolono 1 mL/min, tlak približno 40 bar, temperatura kolone 40 °C (Agilent, Eclipse XDB-C18, 5 μ m, 4 x 150 mm) in čas analize enega vzorca 5 min. Po analizi nam je program izrisal kromatogram in izračunal ploščino pod pikom, kjer je bil pik metil miristata, če je ta pri reakciji nastal, viden pri retencijskem času 3,1 min.

Pri vzorcih, kjer smo pri 5 h reakciji uporabili katalizator Al-MCM-41, smo ploščine uporabili za izračun koncentracij estra, kar je prikazano v poglavju 3.1.



Slika 2-9. Naprava za HPLC.

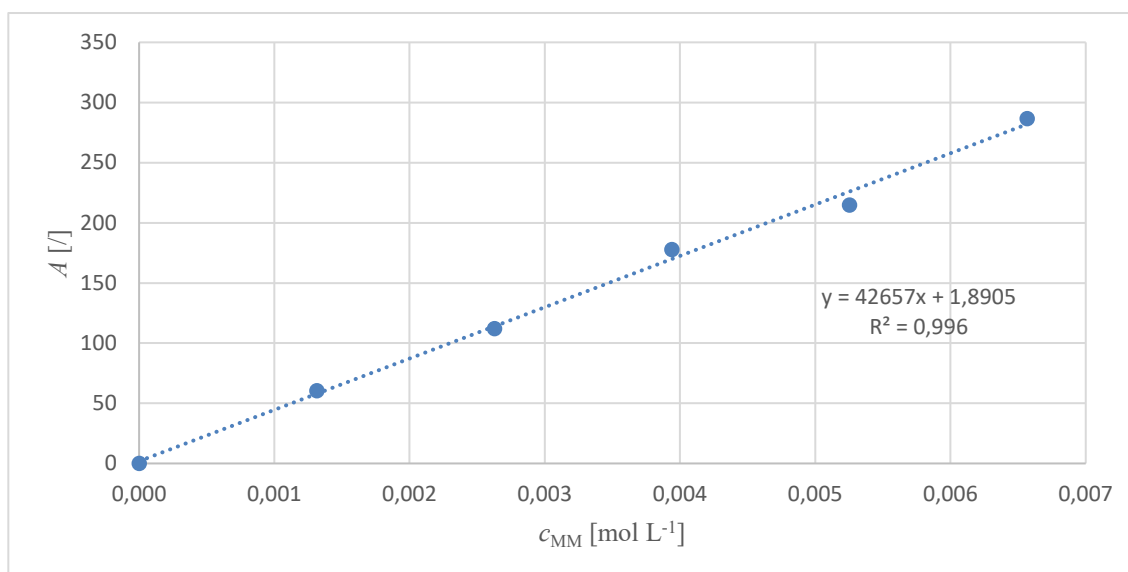
2.3.8 Umeritvena krivulja

Umeritveno krivuljo smo naredili s pomočjo raztopine miristinske kisline in metil miristata. Najprej smo v 10 mL bučki zatehtali 0,15 g miristinske kisline in 0,15 g metil miristata ter obe dopolnili do oznake z metanolom. V vialo smo odpipetirali raztopino metil miristata, raztopino miristinske kisline in metanol tako, da smo dobili 6 razredčenih vzorcev, ki so ustrezali stopnjam presnove (0, 20, 40, 60, 80 in 100) % miristinske kisline v ester. V tabeli 2-1 so prikazani volumni vsake od komponent in koncentracije metil miristata, ki smo jih izračunali s pomočjo množine, koncentracije in dodanih volumnov raztopine metil miristata.

Tabela 2-1. Volumni komponent za pripravo standardnih vzorcev.

V_{MM} [μL]	V_{MA} [μL]	V_{MeOH} [μL]	c_{MM} [mol L^{-1}]	X_A [%]
0	150	1350	0	0
30	120	1350	0,00131	20
60	90	1350	0,00263	40
90	60	1350	0,00394	60
120	30	1350	0,00525	80
150	0	1350	0,00657	100

Vzorci smo analizirali s HPLC, ki je izrisal kromatograme in izpisal ploščino pod piki za metil miristat, A . Nato smo narisali umeritveno krivuljo, prikazano na sliki 2-10. S pomočjo enačbe premice, ki je podana na sliki, smo v poglavju 3.1 izračunali koncentracije nastalega metil miristata in presnove miristinske kisline pri reakciji esterifikacije.



Slika 2-10. Umeritvena krivulja metil miristata.

2.4 Metode karakterizacije

Za karakterizacijo sintetiziranih katalizatorjev obstaja več metod. Pri eksperimentalnem delu smo uporabili dinamično sipanje svetlobe (DLS), termogravimetrično analizo (TGA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), Braunauer-Emmet-Teller metodo (BET), Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektrometrijo (FTIR) in NH_3 kemisorpcijo.

2.4.1 Metoda DLS

Dinamično sipanje svetlobe je metoda, ki se uporablja za določevanje velikosti delcev v suspenzijah. Naprava DLS meri časovno odvisnost nihanja v intenziteti razpršene svetlobe, ki se pojavi, ker so delci podvrženi Brownovemu gibanju. Manjši kot so delci, hitreje se gibljejo, zato je intenziteta nihanja hitrejša. Pri merjenju je žarek monokromatske svetlobe usmerjen skozi vzorec, kjer osvetli delce, nato detektor izmeri jakost razpršene svetlobe. Sledi analiza signalov glede na nihanje razpršenosti, pri tem časovni razpon določa Brownovo gibanje delcev, ki leži v razponu od nanosekund do milisekund. S pomočjo Stokes-Einsteinove enačbe se nato gibanje delcev pretvori v velikost delcev.[12,13]

Pri delu smo katalizator zmešali z destilirano vodo in z raztopino napolnili kiveto do polovice. Meritve smo ponovili 3-krat, pri 25 °C.



Slika 2-11. Naprava za DLS.

2.4.2 Metoda TGA

Termogravimetrična analiza je metoda, kjer spremljamo spremembo v masi vzorca v odvisnosti od temperature. Med meritvijo je vzorec podvržen kontroliranemu temperaturnemu programu in kontrolirani atmosferi. TGA se uporablja za preučevanje izgube teže materiala zaradi razgradnje, oksidacije, izhlapevanja komponent, dekarboksilacije in pirolize, v določenem temperaturnem območju. Kot rezultat dobimo graf, ki prikazuje odvisnost mase od časa in/ali temperature. [14]

V majhen lonček iz aluminijevega oksida, smo zatehtali 11,1474 mg katalizatorja, ki smo ga nato postavili na tehtnico v napravi. Spremembo mase smo zasledovali v temperaturnem območju od 25 °C do 800 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min, meritev je trajala 77 min. Na sliki 2-11 je prikazan termogravimetrični analizator.



Slika 2-12. Naprava za TGA.

2.4.3 Metoda DSC

Diferenčna dinamična kalorimetrija je metoda, ki meri razliko toplotnega toka med vzorcem in referenco. Metoda se uporablja pri kompozitnih materialih za določevanje temperature steklastega prehoda, specifične toplotne kapacitete, kristaliničnosti, temperature tališča, ... Referenco in vzorec segrevamo in ohlajamo pri istih pogojih, pri tem se meri razlika toplotnega toka, ki je funkcija temperature ali časa, in daje informacije o količini adsorbirane ali sproščene toplote med fizikalno spremembo. Kot rezultat dobimo graf toplotnega toka v odvisnosti od temperature. [14,15]

Pred meritvijo smo najprej stehali prazen lonček, v katerega smo zatehtali katalizator in ga ponovno stehali. V merilno celico naprave DSC smo dali lonček s katalizatorjem in prazen lonček, ki je predstavljal referenčni vzorec (slika 2-14). Segrevali smo v temperaturnem območju od 20 °C do 500 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min. Na sliki 2-13 je prikazana naprava za DSC.



Slika 2-13. Naprava za DSC.



Slika 2-14. Merilna celica z vzorcem in referenco.

2.4.4 Metoda BET

Braunauer-Emmet-Teller-jeva metoda se uporablja za določanje specifične površine materiala, velikosti in porazdelitve por. Temelji na fizikalni adsorpciji plina, po navadi N₂ pri 77 K ali Ar pri 87 K, na površino materiala kot monoplast, kjer sodelujejo Van der Waalove sile. Meri se količina adsorbiranega plina na material kot funkcija tlaka pri konstantni temperaturi, ki je v korelaciji z njegovo površino. Kot rezultat dobimo adsorpcijske-desorpcijske izoterme, s katerih nato preko površine monoplasti določimo površino materiala. [14,16]

V stekleno bučko z dolgim vratom, ki smo jo predhodno stehali, smo dali vzorec katalizatorja. Nato smo vzorec s prepihanjem z dušikom očistili vseh adsorbiranih plinov in vode ter ga dali v napravo, ki je glede na adsorpcijo dušika izmerila površino in velikost por katalizatorja. Na sliki 2-15 je prikazana naprava za BET.



Slika 2-15. Naprava za BET.

2.4.5 Metoda FTIR

S Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektrometrijo se preučuje molekulska struktura komponent in njihove intermolekularne interakcije v vzorcu. Pri prehodu infrardečega žarka skozi vzorec molekule adsorbirajo svetlobo. Pri tem pride do molekulskih vibracij, ki so specifične za različne kemijske skupine in se zaznajo kot spremembe frekvenc. Kot rezultat dobimo interferogram, ki se nato z uporabo Fourierjeve transformacije pretvori v spekter, iz katerega glede na frekvence med 400 cm^{-1} in 4000 cm^{-1} določimo specifične molekulske skupine. [14,17]

Pri delu s spektrometrom smo najprej posneli spekter ozadja zaradi spreminjanja količine CO_2 , šele nato smo analizirali vzorec katalizatorja. Slika 2-14 prikazuje napravo za FTIR.



Slika 2-16. Naprava za FTIR.

2.4.6 NH₃ kemisorpcija

Kemijska adsorpcija ali kemisorpcija je proces, ki nastane zaradi močnih kemijskih vezi med molekulami adsorbata in specifičnimi površinskimi mesti na materialu, ki jim pravimo aktivna mesta. Kemisorpcija je izjemno selektivna in poteka samo med določenimi adsorbati in adsorbenti, pri čemer morajo biti aktivna mesta očiščena. Proces je monoplasten, saj poteka le, dokler se adsorbat lahko veže na površino, edina izjema so močno polarni adsorbati, kot je na primer NH₃. Z opazovanjem adsorpcije je možno določiti različne lastnosti površine materiala. Število molekul, ki se vežejo na površino, je odvisno od temperature, tlaka, porazdelitve energije po površini, velikosti površine in poroznosti materiala. Za karakterizacijo aktivne površine so precej pomembni temperaturno programirani testi, pri katerih kot rezultat dobimo odvisnost količine desorbiranih molekul od temperature.[18]

Pri laboratorijskem delu smo določali moč kislinskih aktivnih mest na katalizatorju. Uporabljali smo napravo AutoChem II prikazano na sliki 2-17 in program temperature programirane desorpcije amonijaka, NH₃-TPD. Najprej smo v kvarčno U-cevko zatehtali vzorec katalizatorja, ki smo ga zavarovali s stekleno volno. Cevko smo dali v merilno celico ter vzorec prepihovali s helijem, da smo odstranili vezano vlago. Sledilo je prepihovanje z 10 % mešanico NH₃ v heliju, kjer se je NH₃ adsorbiral na kislinska mesta katalizatorja, in ponovno prepihovanje s helijem, da se je odstranil kemijsko ne vezan NH₃. Nato je sledilo povišanje temperature, kjer se je NH₃ desorbiral, njegovo količino je meril detektor termične prevodnosti, TCD (angl. thermal conductivity detector).



Slika 2-17. Naprava AutoChem II za NH₃ kemisorpcijo.

3 Rezultati in diskusija

V tem poglavju bomo predstavili in komentirali rezultate laboratorijskega dela. Pri sintezi katalizatorjev je bil kot nosilec najprej predviden SBA-15. Po analizi vzorcev s HPLC smo ugotovili, da nobeden od katalizatorjev iz poglavja 2.3.3 pri reakciji esterifikacije ni bil aktiven, saj ni nastal metil miristat. Predvidevamo, da ni prišlo do vezave kovinskih ionov na nosilec SBA-15. Kot nosilec smo potem sintetizirali še MCM-41, ki smo ga uporabili za vezavo aluminijevih ionov iz $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Izkazalo se je, da je bil ta katalizator pri reakciji aktiven. Iz podatkov, ki smo jih pridobili po analizi vzorcev s HPLC, smo izračunali presnove miristinske kisline v metil miristat. Na koncu smo Al-MCM-41 še karakterizirali z metodami, opisanimi v poglavju 2.4.

3.1 Izračun presnove miristinske kisline pri reakciji esterifikacije

S pomočjo umeritvene krivulje, ki je prikazana na sliki 2-10, smo s spodaj opisanim postopkom izračunali koncentracije metil miristata v vzorcih, ki smo jih jemali v različnih časovnih intervalih med reakcijo ter iz njih presnove miristinske kisline v ester.

Enačba umeritvene krivulje je $y = 42657x + 1,8905$, kjer y predstavlja ploščino pod vrhom za metil miristat A_i , x pa koncentracijo metil miristata c_i [mol L^{-1}]. Iz enačbe (3.1) smo izračunali koncentracije metil miristata v določenem času. Podatki vrednosti A_i so podani v tabeli 3-1.

$$c_i [\text{mol L}^{-1}] = \frac{A_i - 1,8905}{42657} \quad (3.1)$$

Primer izračuna koncentracije za 1. vzorec pri času 0,25 h:

$$c_1 = \frac{47,2 - 1,8905}{42657} = 0,00106 \text{ mol L}^{-1}$$

Presnovo reakcije smo računali po enačbi (3.2), kjer je c_i izračunana koncentracija, rezultati so podani v tabeli 3-1, in c_{MM} koncentracija, pri 100 % presnovi kisline v ester in je podana v tabeli 2-1.

$$X_A = \frac{c_i}{c_{MM}} \times 100 \% \quad (3.2)$$

Primer izračuna presnove za 1. vzorec pri času 0,25 h:

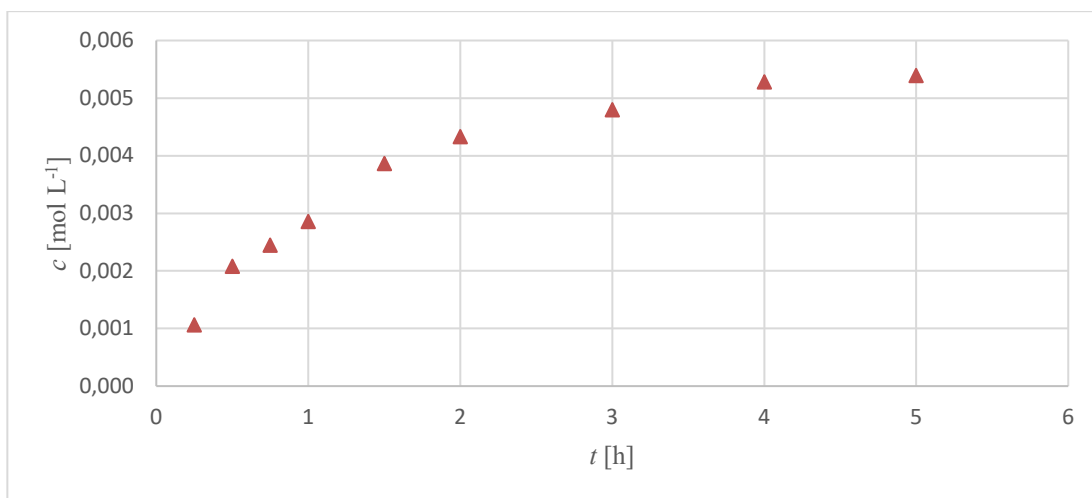
$$X_A = \frac{0,00106 \text{ mol L}^{-1}}{0,00657 \text{ mol L}^{-1}} \times 100 \% = 16,17 \%$$

V tabeli 3-1 so podani vsi podatki in izračunane vrednosti koncentracij metil miristata ter presnove reakcije.

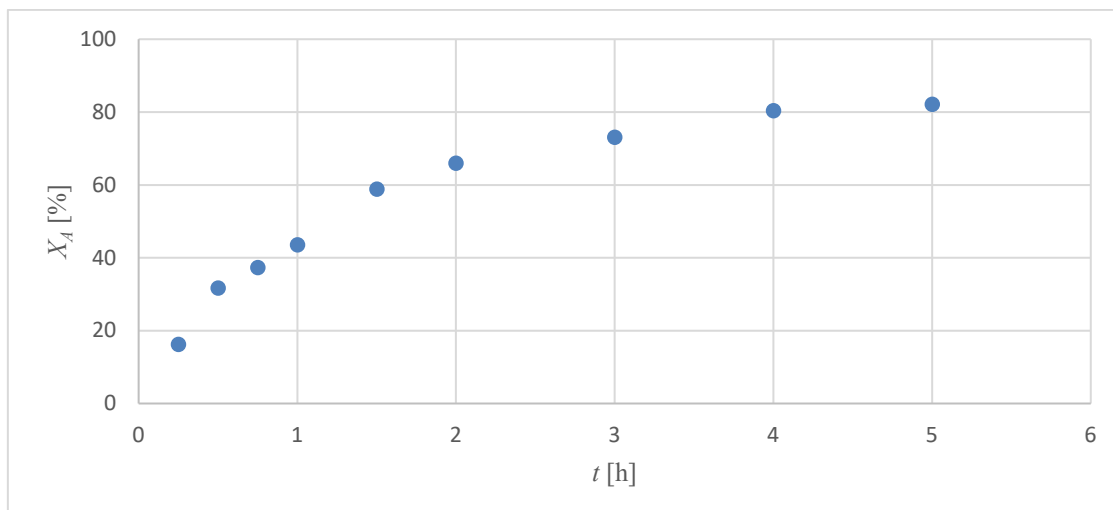
Tabela 3-1. Koncentracije metil miristata in presnova miristinske kisline.

t [h]	A_i [%]	c_i [mol L ⁻¹]	X_A [%]
0,25	47,2	0,00106	16,17
0,5	90,7	0,00208	31,70
0,75	106,3	0,00245	37,28
1	123,9	0,00286	43,53
1,5	166,8	0,00387	58,85
2	186,5	0,00433	65,90
3	206,5	0,00480	73,03
4	227,1	0,00528	80,38
5	231,8	0,00539	82,07

Na koncu smo narisali graf koncentracije nastalega metil miristata v odvisnosti od časa (slika 3-1) in graf presnove miristinske kisline v odvisnosti od časa (slika 3-2). Iz obeh grafov vidimo, da koncentracija in presnova v prvih dveh urah eksponentno naraščata nato pa se upočasnita.



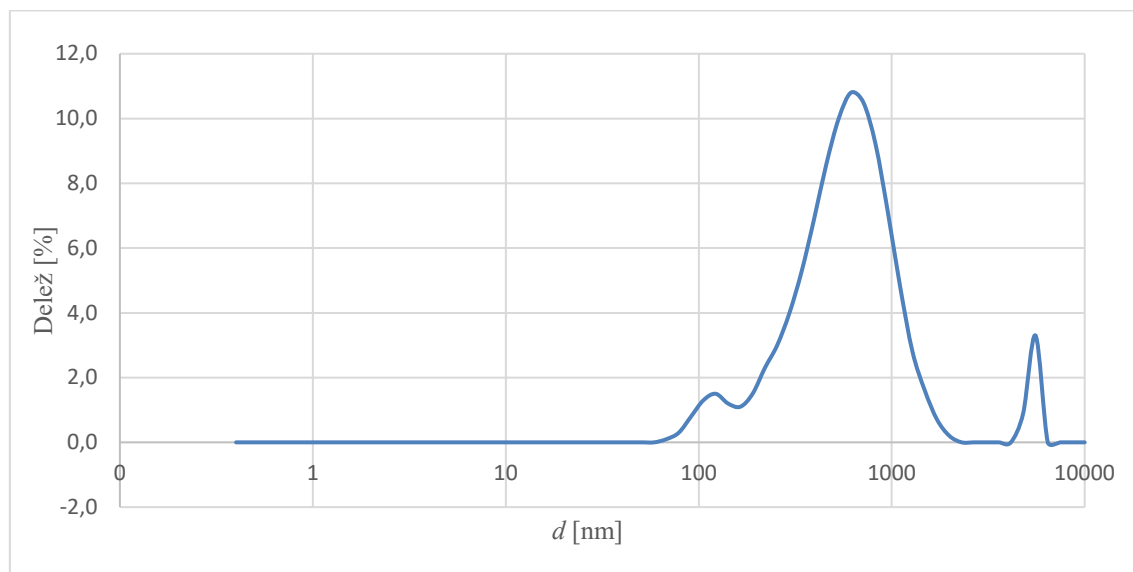
Slika 3-1. Koncentracija nastalega metil miristata v odvisnosti od časa.



Slika 3-2. Presnova miristinske kisline v odvisnosti od časa.

3.2 Rezultati analize z DLS

Prikazani rezultati so povprečje vseh treh meritev velikosti delcev. Rezultate analize prikazuje tabela premerov od 0,4 nm do 10000 nm in delež delcev, ki tem velikostim ustrezajo. Podatke iz tabele smo pretvorili v graf, prikazan na sliki 3-3.



Slika 3-3. Porazdelitev velikosti delcev katalizatorja Al-MCM-41.

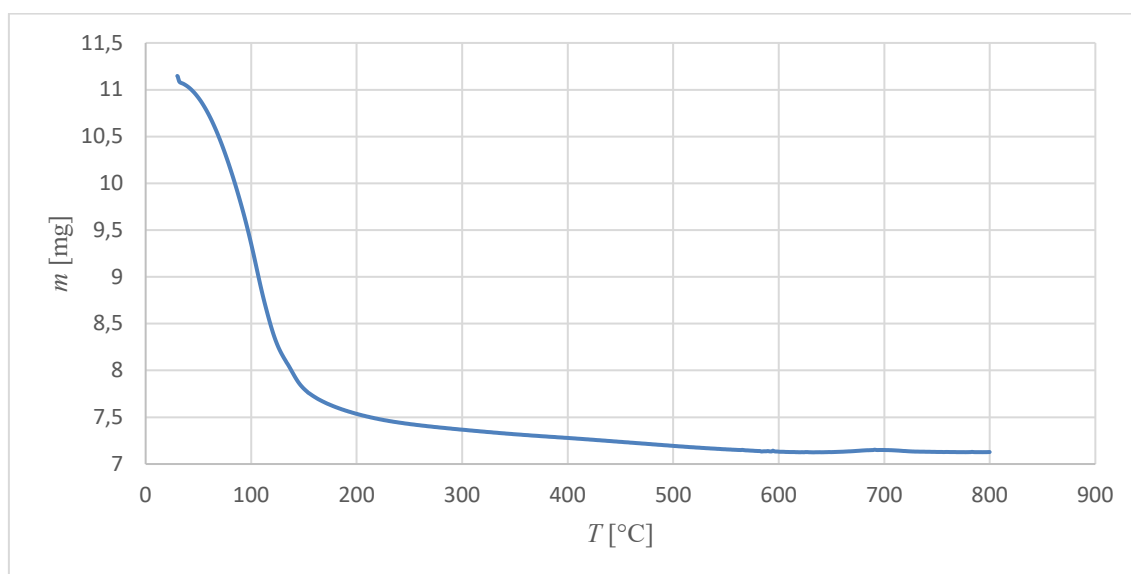
Iz slike lahko vidimo, da je v katalizatorju največ delcev v območju 100 nm, 600 nm in območju 5000 nm. V tabeli 3-2 so prikazane vrednosti najpogosteje zastopanih velikosti in povprečna velikost delcev v katalizatorju Al-MCM-41.

Tabela 3-2. Velikosti delcev katalizatorja Al-MCM-41.

d_1 [nm]	d_2 [nm]	d_3 [nm]	$d_{\text{povprečna}}$ [nm]
123,4	642,2	5401	596,4

3.3 Rezultati analize s TGA

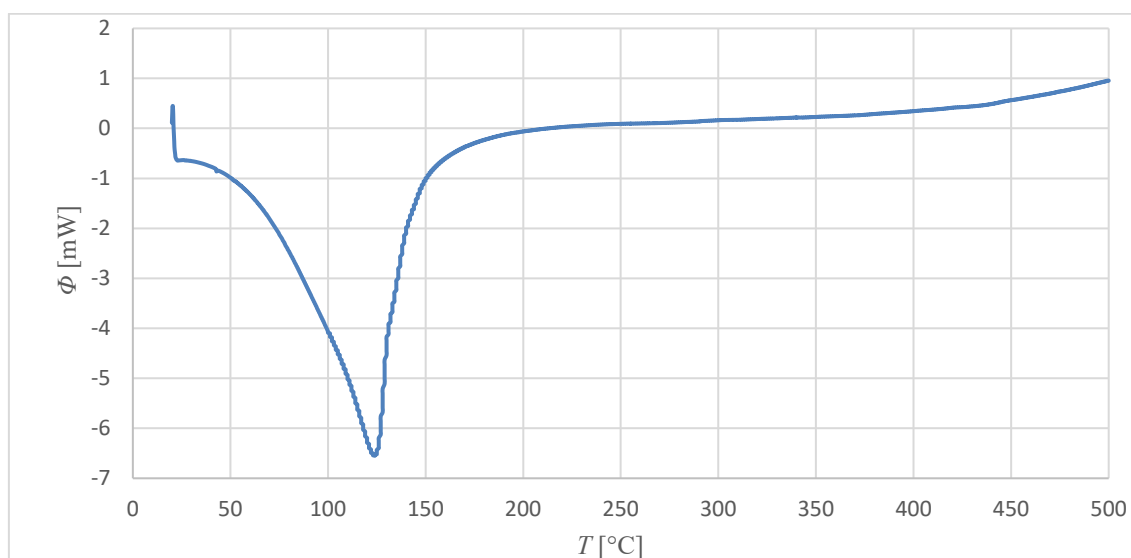
Po analizi smo dobili izrisan termogram. Iz slike 3-4 vidimo, da je prisotna le izguba mase pri 100 °C, kar je posledica izhlapevanja vode.



Slika 3-4. Termogram analize TGA.

3.4 Rezultati analize z DSC

Rezultat te analize je termogram, prikazan na sliki 3-5. Masa vzorca katalizatorja Al-MCM-41 je bila 3,026 mg. Iz termograma vidimo, da je bila v katalizatorju prisotna voda, ki je pri temperaturi nad 100 °C izhlapela, drugih komponent ni bilo zaznati.



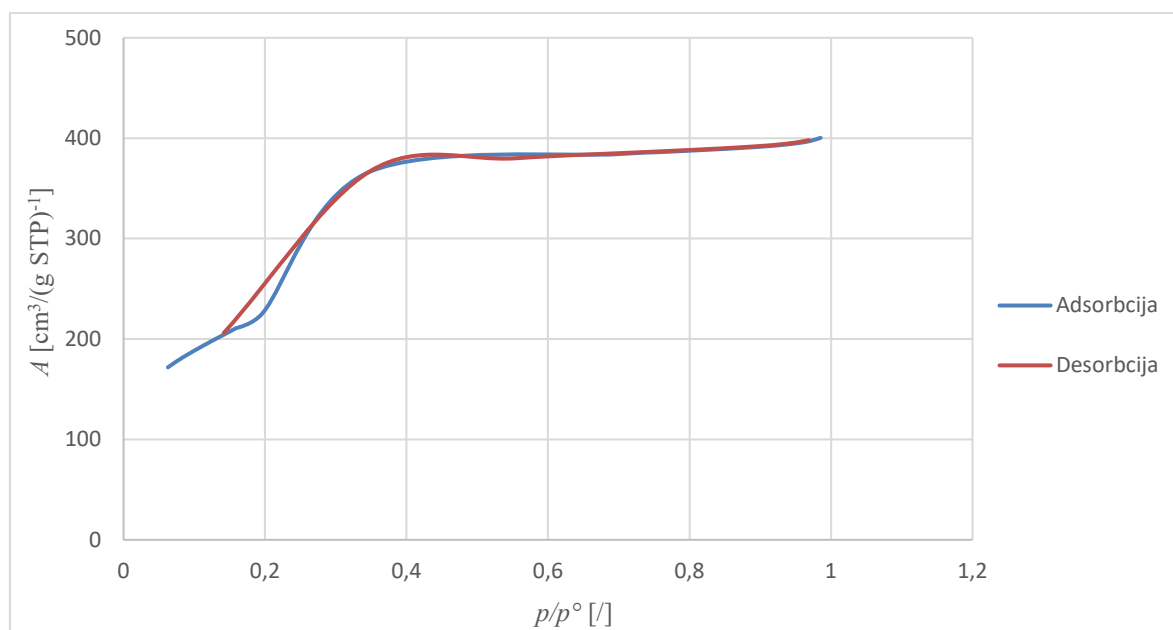
Slika 3-5. Termogram analize DSC.

3.5 Rezultati analize z BET

V tabeli 3-3 so prikazani rezultati, ki smo jih pridobili pri BET analizi. Na sliki 3-6 vidimo izotermno krivuljo adsorpcije–desorpcije dušika. Krivulja spada v IV tip izoterm, ki je značilna za mezoporozne adsorbente, kjer začetni adsorpciji sledi kapilarna kondenzacija. Glede na obliko histerezne zanke spada v tip H2 histereznih zank. [19]

Tabela 3-3. Rezultati BET analize.

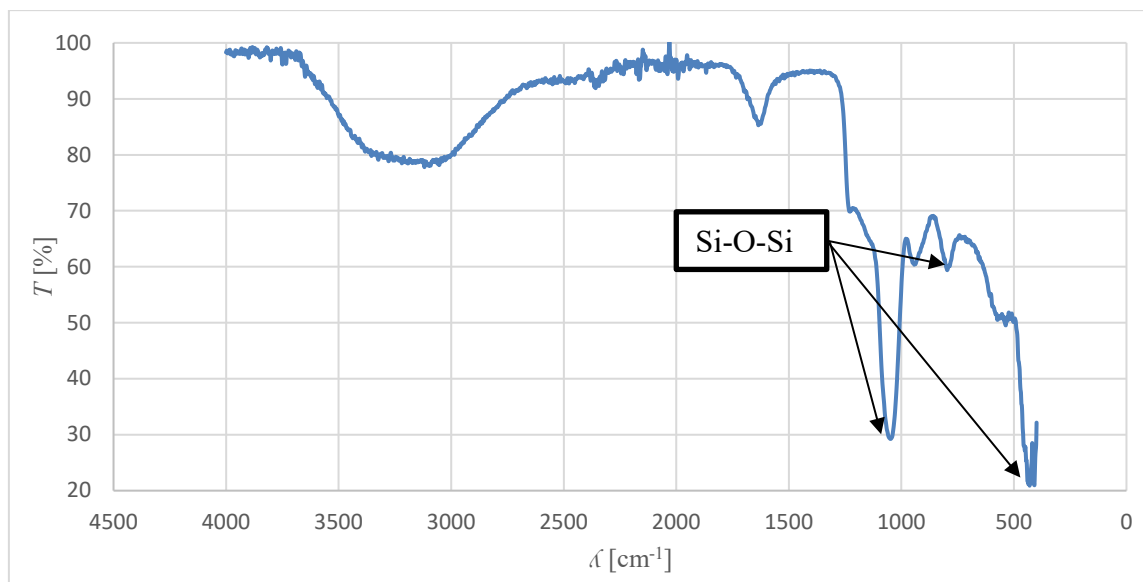
BET površina [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Premer por [nm]
828,17	2,97



Slika 3-6. Adsorpcija-desorpcija N_2 .

3.6 Rezultati analize s FTIR

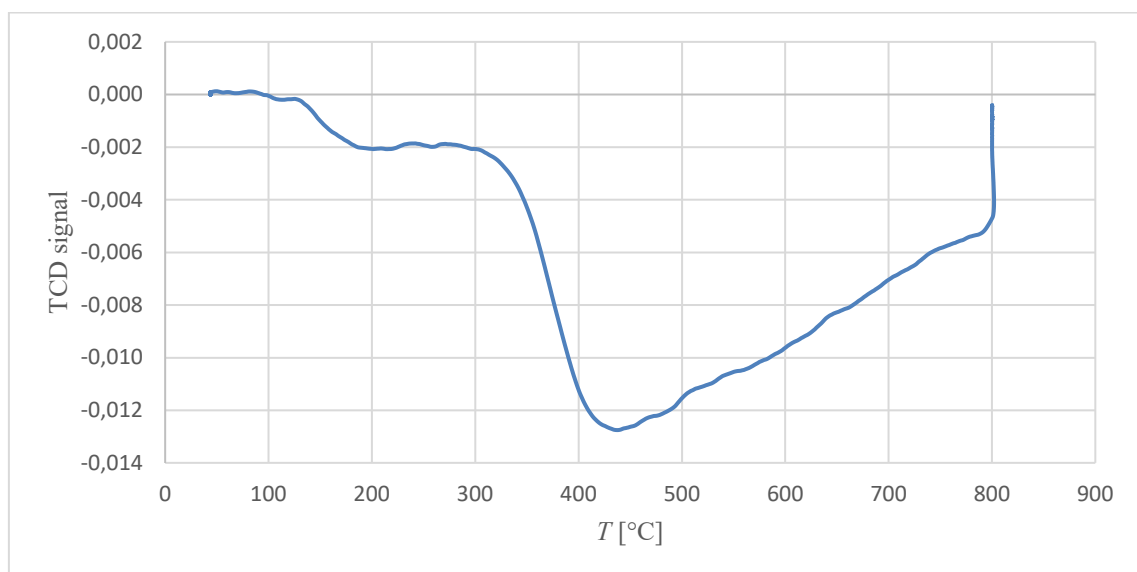
Na sliki 3-7 je prikazan FTIR spekter katalizatorja Al-MCM-41. Razvidna je prisotnost Si-O-Si funkcionalne skupine, ki ima vrhove pri valovnih dolžinah 436 cm^{-1} , 795 cm^{-1} in 1045 cm^{-1} .



Slika 3-7. FTIR spekter katalizatorja Al-MCM-41.

3.7 Rezultati analize z NH_3 kemisorpcijo

Na sliki 3-8 je prikazan graf temperaturno programirane desorpcije NH_3 . Piki pri nižjih temperaturah predstavljajo šibke vezi, piki pri višjih temperaturah predstavljajo močne vezi med NH_3 in aktivno površino katalizatorja. Iz grafa vidimo, da se edini pik pojavi pri $420\text{ }^\circ\text{C}$, kar kaže na srednje do močna aktivna kislinska mesta.



Slika 3-8. Rezultati analize s kemisorpcijo NH_3 .

4 Zaključek

V diplomskem delu smo se ukvarjali s sintezo kovinskih kislinskih katalizatorjev z metodo mokre impregnacije, kjer smo na nosilec, mezoporozno siliko SBA-15, vezali ione različnih kovin, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} in Al^{3+} . Učinkovitost katalizatorjev smo preverjali s 3 h reakcijo esterifikacije miristinske kisline v metil miristat pri 60 °C. Po analizi vzorcev s HPLC smo ugotovili, da pri nobeni od reakcij ni nastal ester, zato lahko predvidevamo, da se kovinski ioni niso vezali na nosilec. Kot nov nosilec smo sintetizirali MCM-41, na katerega smo vezali Al^{3+} ione iz $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Analiza vzorcev s HPLC je potrdila učinkovito delovanje katalizatorja, zato smo reakcijo ponovili in jo izvajali 5 h, pri čemer smo v različnih časovnih intervalih jemali vzorce in s pomočjo umeritvene krivulje za določanje koncentracije metil miristat izračunali presnove miristinske kisline v ester.

Delo smo nadaljevali s karakterizacijo sintetiziranega katalizatorja Al-MCM-41 z metodami DLS, DSC, TGA, BET, FTIR in kemisorpcijo NH_3 . Pri analizi DLS smo ugotovili, da je največji delež delcev v velikosti 642,2 nm, povprečna velikost pa je 596,4 nm. Analizi z DSC in TGA sta pokazali prisotnost majhne količine vezane vode v katalizatorju, ki je pri 100 °C izhlapela. Z BET metodo smo določili specifično površino katalizatorja 828,17 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ in premer por 2,97 nm. Iz FTIR spektra smo razbrali prisotnost skupine Si-O-Si s tremi karakterističnimi vrhovi, iz izsledkov kemisorpcije NH_3 ugotovimo, da so na katalizatorju srednje do močna aktivna kislinska mesta.

Katalizator Al-MCM-41 se je izkazal kot primeren za uporabo pri esterifikaciji maščobnih kislin. Delo bi lahko nadgradili z izvajanjem reakcij pri različnih masah dodanega katalizatorja in pri različnih temperaturah, da bi izračunali konstante proizvodnosti in aktivacijske energije. Prav tako bi na MCM-41 lahko vezali ione drugih kovin, ki bi verjetno drugače vplivali na potek reakcij oz. na spremembe aktivacijskih energij. Za nosilec SBA-15 bi lahko raziskali, zakaj se kovinski ioni niso vezali na površino. Možno bi bilo spremeniti razmerje med kovinskimi ioni in nosilcem ter izvajati reakcije pri višjih temperaturah.

5 Literatura

- [1] Campanati M, Fornasari G, Vaccari A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*. 2003;77:299–314.
- [2] Castillo RR, de la Torre L, García-Ochoa F, et al. Production of MCM-41 Nanoparticles with Control of Particle Size and Structural Properties: Optimizing Operational Conditions during Scale-Up. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21:7899.
- [3] Min BK, Santra AK, Goodman DW. Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case study. *Catalysis Today*. 2003;85:113–124.
- [4] Crucianelli M, Bizzarri BM, Saladino R. SBA-15 Anchored Metal Containing Catalysts in the Oxidative Desulfurization Process. *Catalysts*. 2019;9:984.
- [5] Parida K, Rath D, Rana S. ChemInform Abstract: Organic Amine-Functionalized Silica-Based Mesoporous Materials: An Update of Syntheses and Catalytic Applications. *RSC Adv*. 2014;46.
- [6] Hermida L, Abdullah AZ, Mohamed A. MESOPOROUS FUNCTIONALIZED ACID CATALYSTS AND THEIR USE AS ENVIRONMENTALLY FRIENDLY CATALYSTS IN ESTERIFICATION OF GLYCEROLS FOR MONOGLYCERIDE PRODUCTION. 2008.
- [7] Perego C, Villa P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*. 1997;34:281–305.
- [8] Dawaymeh F, Elmutasim O, Gaber D, et al. Metal substitution effects of aluminophosphate AlPO₄₋₅ as solid acid catalyst for esterification of acetic acid with ethanol. *Molecular Catalysis*. 2021;501:111371.
- [9] Cámara R, Rimada R, Romanelli G, et al. Silica-supported aluminum chloride as catalyst for the tetrahydropyranlation of thymol. *Catalysis Today*. 2008;133–135:822–827.
- [10] Caetano CS, Fonseca IM, Ramos AM, et al. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. *Catalysis Communications*. 2008;9:1996–1999.
- [11] Haigh K, Saha B, Vladislavljević G, et al. Kinetics of the Pre-Treatment of Used Cooking Oil Using Novozyme 435 for Biodiesel Production. *Procedia Engineering*. 2012;42:1106–1113.
- [12] Babick F. Dynamic light scattering (DLS). Characterization of Nanoparticles [Internet]. Elsevier; 2020 [cited 2021 Jul 12]. p. 137–172. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128141823000109>.
- [13] Uskoković D. Programme and The Book of Abstracts / Tenth Annual Conference YUCOMAT 2008: Herceg Novi, September 8-12, 2008. Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts; 2008.

- [14] Polini A, Yang F. 5 - Physicochemical characterization of nanofiber composites. In: Ramalingam M, Ramakrishna S, editors. Nanofiber Composites for Biomedical Applications [Internet]. Woodhead Publishing; 2017 [cited 2021 Jul 12]. p. 97–115. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081001738000053>.
- [15] Kessler MR. Advanced Topics in Characterization of Composites. Trafford Publishing; 2004.
- [16] Sinha P, Datar A, Jeong C, et al. Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method: Limitations and Improvements. *J Phys Chem C*. 2019;123:20195–20209.
- [17] Mohamed Shameer P, Mohamed Nishath P. Chapter 8 - Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel: A step forward in the track of global commercialization. In: Azad AK, Rasul M, editors. Advanced Biofuels [Internet]. Woodhead Publishing; 2019 [cited 2021 Jul 13]. p. 181–213. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081027912000088>.
- [18] Webb PA. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis. :12.
- [19] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87:1051–1069.