Využití Ramanovy spektrometrie pro operativní stanovení vlastností ropných frakcí

Jméno: Bc. Lea Červenková

Ročník studia: M1

Školitel: Ing. Daniel Maxa, Ph.D.

Kvalita středních ropných destilátů se standardně sleduje normovanými laboratorními analýzami, které vyžadují odběr vzorku a poskytují výsledky se zpožděním. Rychlým doplňkem laboratorních analýz by mohla být online Ramanova spektrometrie v kombinaci s využitím chemometrických metod, které umožňují predikovat vlastnosti vzorku přímo z jeho spektra.

Cílem práce bylo ověřit, zda lze pomocí regresních modelů predikovat z Ramanových spekter vybrané chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti primárních středních ropných destilátů. Pro predikci široké škály parametrů vyjadřujících složení, fyzikálně-chemické a palivářské vlastnosti byly vytvořeny a ověřeny chemometrické modely PLS (Partial Least Squares) na základě spekter získaných dvěma typy Ramanových spektrometrů s externími sondami vhodnými pro online měření. Hlavní překážku úspěšného nasazení metody představuje fluorescence vzorků, která překrývá Ramanův rozptyl. Přesto se podařilo dosáhnout dobrých výsledků při predikci oktanového čísla, výšky nečadivého plamene, obsahu síry a aromatických sloučenin, zejména u frakcí s nižším destilačním rozmezím.

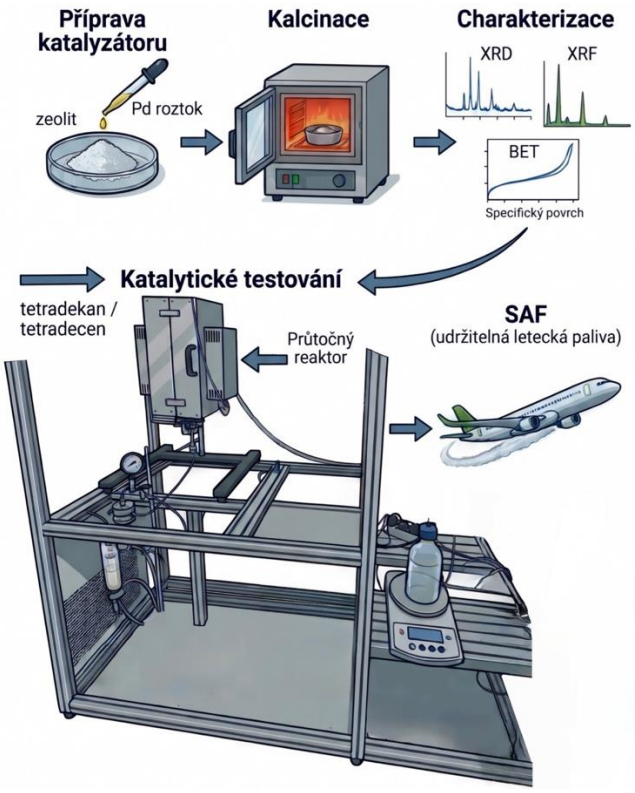
Hydroizomerizace alkanů a alkenů pro výrobu SAF

Jméno: Bc. Elnur Asadullayeu

Ročník studia: M2

Školitel: prof. Ing. David Kubička, Ph.D., MBA; Mgr. Anastasia Kurbanova, Ph.D.

Součástí strategie omezování klimatických změn je i přechod od fosilních paliv k obnovitelným zdrojům. Zatímco silniční doprava může poměrně snadno přejít na elektřinu nebo vodík, letectví bude stále vyžadovat kapalná paliva, což zvyšuje legislativní a tržní tlak na využití a výrobu SAF (sustainable aviation fuels). V rámci mezinárodního projektu „Bio-HydroFuel“ se zkoumá cesta od biosedimentů z Baltského moře k SAF založená na jejich zplyňování a následné konverzi syntézního plynu na methanol. Ten je pak katalyticky přeměňován na olefiny, které poskytují po oligomerizaci a hydroizomerizaci komponenty vhodné pro SAF. Tato studie se zaměřuje na vývoj bifunkčních (s kovovou a kyselou funkcí) katalyzátorů na bázi Pd/zeolit a Pd/silikoaluminofosfát pro hydroizomerizaci lineárních alkenů a alkanů z biomasy na rozvětvené uhlovodíky v rozsahu SAF se zlepšenými nízkoteplotními vlastnostmi. Katalyzátory na bázi nosičů Beta, Y a SAPO-11 s 0,2, 0,4, 0,8 a 1 hm. % Pd byly připraveny metodou „incipient wetness impregnation“. Jejich složení, redukovatelnost, texturní vlastnosti a struktura byly charakterizovány pomocí XRF, H2-TPR, fyzisorpce N2 a XRD. Testy hydroizomerizace byly prováděny v průtočném reaktoru s pevným ložem při 220 °C a 30 barech s WHSV = 1 h^{-1}. Jako modelové sloučeniny simulující lineární alkeny a alkany z biomasy byly použity 1-tetradecen a tetradekan. Reakční produkty byly analyzovány pomocí GC-FID a GC-MS.



Obrázek 1: Jednotlivé kroky výzkumu hydroizomerizace

Studium vlivu morfologie na vlastnosti oxidu ceričitého pro katalytické aplikace

Jméno: Bc. Jakub Halanda

Ročník studia: M1

Školitel: Ing. Jaroslav Aubrecht, Ph.D.

Oxid ceričitý nachází široké uplatnění v heterogenní katalýze jako katalyzátor nebo nosič pro kovové katalyzátory, a to díky svým specifickým strukturním a povrchovým vlastnostem. Předpokládá se, že tyto vlastnosti mohou být výrazně ovlivněny tvarem a velikostí jeho částic. Tato práce se proto věnuje studiu oxidu ceričitého ve třech různých morfologiích, konkrétně ve formě nanotrubic, nanodrátků a nanokrychlí, které byly připraveny hydrotermální syntézou při různých teplotách a dobách zrání. Pro srovnání je do studia zahrnut také běžný komerční vzorek oxidu ceričitého. K detailnímu porovnání vlastností připravených i komerčních materiálů slouží kombinace několika analytických metod. Rentgenová prášková difrakce se používá k ověření fázové čistoty a krystalické struktury vzorků. Fyzisorpce dusíku umožňuje stanovit měrný povrch a velikost pórů. Infračervená spektroskopie slouží ke zkoumání povrchových skupin, přičemž měření v režimu in situ s využitím metanolu jako sondy umožňuje detailně sledovat adsorpci a desorpci na povrchu materiálu za reálných podmínek a tím určit povrchové defekty. Tato charakterizace umožní posoudit vliv morfologie na vlastnosti připravených vzorků, které mohou v budoucnu sloužit jako nosiče pro přípravu měďnatých katalyzátorů.

Vliv původu a složení frakcí petroleje na výšku nečadivého plamene

Jméno: Petr Maleč

Ročník studia: B1

Školitel: Ing. Bc. Hugo Kittel, CSc., MBA

Petrolej vyráběný z ropy je dominantním palivem pro leteckou dopravu. Aromáty v něm ale mají negativní vliv na tvorbu sazí při spalování, a proto je jejich obsah limitován. Tendence k tvorbě sazí se posuzuje měřením výšky nečadivého plamene (VNP). Vzhledem k zájmu o alternativní komponenty leteckého petroleje byla stanovena VNP následujících skupin alternativních vzorků – směsí i-oktanu a toluenu, hydrorafinovaného a hydrokrakového Jet A-1, dearomatizovaného petroleje z hydrokraku, těžkého FCC benzínu, hydrogenovaného petroleje z pyrolýzy pneumatik, směsí petroleje z hydrokraku s HEFA a vybraných čistých složek, celkem 75 vzorků. Naměřená VNP byla korelována s hustotou, obsahem aromátů a atomárním poměrem $(H/C)_a$ stanovenými pro vzorky dříve. Bylo zjištěno, že VNP všech vzorků lze dobře korelovat s obsahem aromátů (R^2=0,90) a atomárním poměrem $(H/C)_a$ (R^2=0,92) použitím polynomu 3. stupně. Získané korelace VNP na obsahu aromátů a atomárním poměru $(H/C)_a$ lze využít jako relativně rychlý a spolehlivý odhad VNP vzorků petroleje různého původu a složení.

Zvýšení flexibility technologie FCC mísením těžkého benzínu do motorové nafty

Jméno: Bc. Marek Palacký

Ročník studia: M1

Školitel: Ing. Bc. Hugo Kittel, CSc., MBA

FCC technologie se významně podílí na produkci automobilového benzínu (BA). Spotřeba BA v Evropě ale dlouhodobě klesá, naopak motorové nafty (NM) je nedostatek, její spotřeba je vyšší než standardní produkční kapacity v Evropě. Z tohoto důvodu bylo zajímavé posoudit možnost mísení frakce těžkého FCC benzínu do NM jako alternativy k používanému petroleji. Pro mísení NM v laboratorních podmínkách byl použit standardní plynový olej, primární petrolej, těžký FCC benzín a hydrogenovaný těžký FCC benzín z dřívějšího výzkumu. Bylo zjištěno, že hydrogenovaný těžký FCC benzín má o 50 $kg \cdot m^{-3}$ nižší hustotu, o 11,4 jednotek vyšší cetanový index než těžký FCC benzín a PAU byly téměř kompletně hydrogenovány. Byly připraveny směsi plynového oleje s obsahem 0 až 100 % V/V alternativní složky. Směsi plynového oleje a těžkého FCC benzínu nesplňovaly limit hustoty NM. Směsi plynového oleje a hydrogenovaného těžkého FCC benzínu splňovaly požadavky NM v rozmezí koncentrací 9-36 % V/V alternativní složky. Limitem pro mísení byly hustota a viskozita. Získané poznatky potvrdily možnost využít hydrogenovaný těžký FCC benzín jako alternativu petroleje v NM a zvýšit tím flexibilitu provozování jednotky FCC, produkci NM, případně leteckého petroleje v rafinérii.

Provozní spolehlivost zařízení pro detekci hořlavých plynů u směsí zemního plynu a vodíku

Jméno: Bc. Pavel Hron

Ročník studia: M2

Školitel: Ing. Daniel Maxa, Ph.D.

Příměs obnovitelného vodíku do zemního plynu je jednou z cest k částečné dekarbonizaci plynárenské soustavy. Práce je zaměřena na posouzení požárně technického hlediska využití směsí vodíku a zemního plynu, konkrétně hodnocení spolehlivosti současných detektorů úniku hořlavých plynů. Základní součástí těchto přístrojů jsou různé typy senzorů, které se liší selektivitou na jednotlivé hořlavé plyny, což může v případě přítomnosti vodíku způsobovat chybu měření. U provozních detektorů je navíc odezva často uváděna v procentech dolní meze výbušnosti (DMV), vyjadřujících míru rizika požáru nebo výbuchu. DMV metanu, uhlovodíků a vodíku se však zásadně liší, což může výsledek dále zkreslit a vést k nebezpečnému podhodnocení požárního rizika.

Cílem práce je stanovit odezvu detektorů používaných u složek IZS, v průmyslu i v domácnostech při expozici směsím zemního plynu a vodíku ve vzduchu. Sledována byla odezva (v % DMV), čas ustálení signálu a doba zotavení na čistém vzduchu. Pozornost byla věnována křížovým interferencím u elektrochemických senzorů (např. pro detekci oxidu uhelnatého), u nichž vodík jako redukční plyn indukuje falešné indikace. Získaná data umožní zhodnotit aplikační limity stávající detekční techniky, případně doporučit vhodné senzory nebo jejich kombinace.

Syntéza SAF oligomerizáciou ľahkých alkénov.

Jméno: Bc. Norman Siheľa

Ročník studia: M1

Školitel: Ing. Bc. Hugo Kittel, CSc., MBA

Prechod leteckej dopravy na udržateľné letecké palivá (SAF), plnenie cieľov iniciatívy ReFuelEU Aviation a rastúca spotreba vyžadujú vývoj efektívnych syntetických certifikovateľných „drop-in“ palív podľa normy ASTM D7566. Táto práca sa zameriava na možnosti prípravy syntetického leteckého petroleja oligomerizáciou ľahkých alkénov. Pozornosť je venovaná zhodnoteniu nízkovriacich olefinických prúdov ako ľahkého benzínu z fluidného katalytického krakovania (FCC) a ľahkých alkénov z pyrolýzy použitých pneumatík v rámci cirkulárnej ekonomiky. Cieľom práce je na základe literárnej rešerše vybrať a navrhnúť postup syntézy SAF realizovateľný na laboratórnom a technickom vybavení dostupnom na VŠCHT Praha. Práca sa zaoberá princípmi oligomerizácie, voľbou vhodného heterogénneho katalyzátora a reakčných podmienok. Súčasťou je tiež metodický rámec pre stanovenie kľúčových fyzikálno-chemických vlastností pripraveného petroleja a ich porovnanie s normou pre letecký petrolej Jet A-1. Na SVK budú prezentované výsledky rešerše, výber vhodného katalyzátora a príprava experimentov na syntézu SAF v autokláve a laboratórnej prietočnej jednotke.

Vplyv spôsobu prípravy na vlastnosti ZIF-8 a jeho potenciál pre záchyt CO_2 z atmosféry

Jméno: Barbora Štefánková

Ročník studia: B3

Školitelka: Ing. Lenka Polívková, Ph.D.

V súvislosti s klimatickou krízou, spôsobenou najmä narastajúcim množstvom skleníkových plynov v atmosfére, sa rozvinul výskum v tejto oblasti. Medzi skúmané technológie patrí aj DAC (Direct Air Capture). Ide o metódu, pri ktorej je CO_2 zachytávané priamo z atmosféry pomocou rôznych fyzikálno-chemických procesov na pevné sorbenty (S-DAC - Solid Direct Air Capture), prípadne do kvapalných roztokov (L-DAC - Liquid Direct Air Capture).

Práca je zameraná na materiál Zeolitic Imidazolate Framework 8 (ZIF-8). Ide o MOF (Metal-Organic Framework) pozostávajúci z Zn^{2+} iónov a 2-metylimidazolátových ligandov so štruktúrou podobnou zeolitom. Populárnym sa ZIF-8 stal najmä vďaka svojej termálnej a chemickej stabilite a veľkému mernému povrchu.

Cieľom práce bolo porovnať vplyv rôznych postupov prípravy materiálu ZIF-8 na jeho výsledné vlastnosti. Predmetom výskumu bolo porovnanie konvenčnej solvotermálnej metódy, ultrazvukovej metódy a mechanochemickej metódy – a to v podmienkach bez použitia rozpúšťadla (solvent-free) a s použitím minimálneho množstva rozpúšťadla (liquid-assisted grinding). Charakterizácia materiálov bola realizovaná pomocou XRD analýzy. Ďalej bola vykonaná analýza BET pre určenie špecifického povrchu a distribúciu pórov jednotlivých materiálov.

V nadväzujúcom výskume bude stanovovaná schopnosť pripravených materiálov adsorbovať CO_2 pri rôznych koncentráciách CO_2 v modelovej plynnej zmesi.