



**BAŽANTOVA
KONFERENCE
DOKTORANDŮ**

2012

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha

Editor © Magdalena Bendová a Zdeněk Wagner, 2012

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.
Praha 2012

ISBN 978-80-86186-34-4

OBSAH

Příprava prekurzorů PCDD/PCDF syntetickými reakcemi <i>Mgr. Jan Čermák</i>	5
Kalcinované vrstevnaté hydroxidy Co-Mn-Al na foliích Al ₂ O ₃ /Al a jejich aktivita při úplné oxidaci těkavých organických látek <i>Ing. Jana Ludvíková</i>	7
Příprava nanostrukturovaných materiálů pomocí CVD <i>Ing. Lubomír Krabáč</i>	9
Tenké multifunkční vrstvy ZnO připravené surfatronem a pomocí metody sol-gel <i>Ing. Pavel Dytrych</i>	11
Fotochemické a fotokatalytické čištění odpadních vod <i>Ing. Pavel Krystyník</i>	13
Fotokatalytické procesy pro odstranění nežádoucích látek z pitných a odpadních vod <i>Ing. Lucie Spáčilová</i>	15
Průtočné mikroreaktory pro přípravu meziproduktů pro přípravu léčiv <i>Ing. Magdalena Drhová</i>	17
Aplikace mikro-aparátů pro výzkum nových chemických procesů na ÚCHP AV ČR <i>Ing. Zuzana Vajglová</i>	18
Příprava tenkých vrstev feromagnetických polovodičů <i>Ing. Martin Koštejn</i>	20
Charakterizace dvoufázového toku kapalina/plyn v plochem mikrokanálu a její aplikace <i>Ing. Petr Zálaha</i>	22
Extrakce a možnosti zakoncentrování látek z routy vonné <i>Ing. Markéta Kurčová</i>	24
Modelové použití mikroorganismu <i>E. coli</i> ARL1 jako biosenzoru Hg ²⁺ <i>Mgr. Andrey Solovjev</i>	26
Separace těkavých organických látek (VOC) ze vzduchu pomocí membrán <i>Ing. Veronika Jarmarová</i>	28
AWS viskozimetrie kaolinových suspenzí – vliv povrchu senzorů <i>Ing. Věra Pěnkavová</i>	30

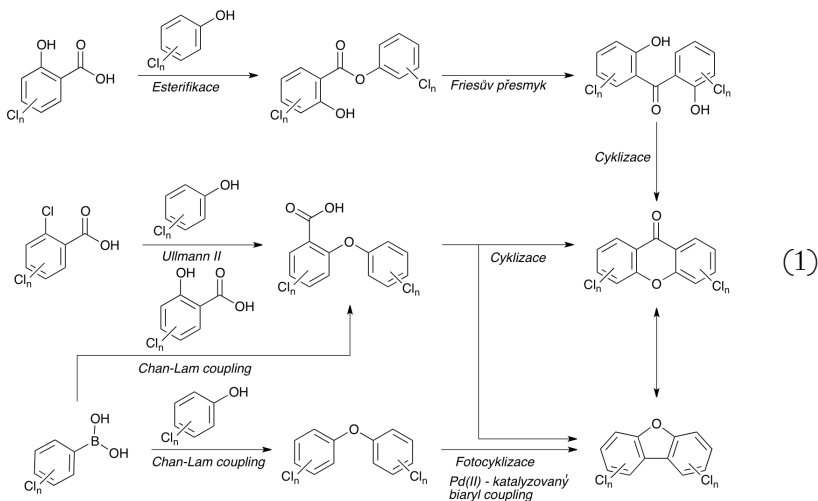
Termodynamické vlastnosti směsí obsahujících iontové kapaliny <i>Ing. Karolina Machanová</i>	32
Určení prostorově závislé viskozity pomocí nerovnovážné molekularní dynamiky <i>Mgr. Stanislav Pařez</i>	34
Vliv meteorologických parametrů na atmosférický aerosol <i>Mgr. Naděžda Získová</i>	35
Charakteristika aerosolových částic ve vnitřním prostředí výstavních sálů <i>RNDr. Ludmila Mašková</i>	37
Denní trendy organického uhlíku v aerosolech v závislosti na jejich těkavosti <i>Ing. Petr Vodička</i>	39
Rychlost růstu nanočástic vzniklých homogenní nukleací vody a kyseliny sírové <i>Mgr. Lenka Škrabalová</i>	40
Matematické modelování chování aerosolů v reálném čase <i>Mgr. Jan Pušman</i>	42
Měření fyzikálních a chemických vlastností aerosolu v reálném čase pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru <i>Ing. Otakar Makeš</i>	44

Příprava prekurzorů PCDD/PCDF syntetickými reakcemi

Doktorand: Mgr. Jan Čermák
Školitel: Dr. Ing. Vladimír Církva

Polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF) jsou polutantů životního prostředí, které jsou v současnosti detekovatelné ve všech složkách globálního ekosystému. Tyto látky vznikají jako vedlejší produkty mnoha průmyslových výrob, při spalování odpadů i při rozsáhlých lesních požárech. Mechanismus jejich vzniku zahrnuje řadu radikálových reakcí v plynné fázi při teplotách mezi 400 a 800 °C, ale i kondenzační reakce chlorovaných aromatických prekurzorů katalyzované přechodnými kovy.¹

Analýza a kvantifikace výskytu PCDD/PCDF v životním prostředí je nadále komplikována nedostatkem analytických standardů. Cílem předkládané práce byla příprava ucelené řady mono- a dichlorovaných prekurzorů PCDD/PCDF a určení jejich retenčních indexů. Pro syntézu těchto látek bylo využito řady přístupů (1), které zahrnují jak využití mikrovlnného ohřevu, tak fotochemických reakcí.



Kondenzační reakcí typu Ullmann II byly připraveny chlorované 2-fenoxybenzoové kyseliny (látky tohoto typu byly detekovány v popílku spaloven)². Jejich cyklizací, jak bylo prokázáno, vznikají PCDF, ale i chlorované xanthen-9-ony. Reakcí fenyloboronové (nebo 2-chlorfenylboronové) kyseliny s fenolem nebo chlorfenoly byl v přítomnosti dvojmocné mědi ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) připraven difenylether a řada mono- a dichlordifenyletherů. Z těchto látek byl pomocí $\text{Pd}^{(II)}$ -katalyzovaného biaryl couplingu připraven chlorovaný dibenzofuran, který je důležitý pro další toxikologické studie.

Literatura

1. Altarawneh, M.; Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, M. E.; Mackie, C. J. Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2009, 35, 245–274.
2. Akimoto, Y.; Nito, S.; Inouye, Y. Aromatic carboxylic acids generated from MSW incinerator fly ash. *Chemosphere*, 1997, 34 (2), 251–261.

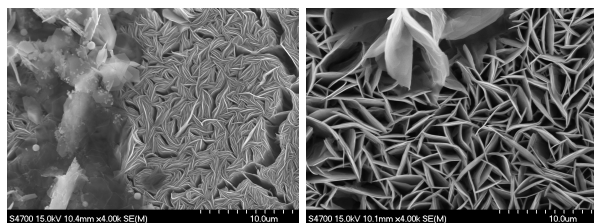
Kalcinované vrstevnaté hydroxidy Co-Mn-Al na foliích $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ a jejich aktivita při úplné oxidaci těkavých organických látek

Doktorand: Ing. Jana Ludvíková

Školitel: Ing. Květa Jirátková, CSc.

Vrstevnaté hydroxidy obsahující přechodné kovy jsou vhodnými prekursory katalyzátorů pro úplnou oxidaci těkavých organických látek (VOC), protože po kalcinaci přecházejí na směs oxidů přechodných kovů, které vykazují homogenní distribuci aktivních složek, vysokou oxidační aktivitu, dostatečně velký měrný povrch a tepelnou stabilitu. Neaktivnějšími kovy při úplné oxidaci organických látek, zejména těch obsahujících kyslík, se ukázaly být Cu, Co, Ni, Mn v kombinaci s Al a/nebo Mg [1]. Nevýhodou katalyzátorů připravených precipitací je však nevyužití celého objemu částic katalyzátoru při rychlých reakcích, ke kterým úplné oxidace patří. Řešením jsou katalyzátory obsahující aktivní složky v tenké vrstvě na povrchu částice katalyzátoru (tablet, kuliček, extrudátů) nebo použití nejrůznějších forem strukturovaných nosičů (monolity, keramické pěny, vlákna). Cílem této práce bylo studium vlastností oxidických katalyzátorů Co-Mn-Al nanesených na foliích $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$.

Katalyzátory byly připraveny reakcí Co, Mn a NH_4 nitrátů za hydrotermálních podmínek (140°C , 65 h, pH 8,5) na anodicky oxidované hliníkové folii (0,1 mm) v roztoku H_2SO_4 . V sušených vzorcích získaných po hydrotermálním nanášení byly identifikovány produkty se strukturou hydrotalcitu. Kalcinací při 500°C na vzduchu vznikly směsné oxidy se strukturou spinelu. S rostoucím molárním poměrem Mn/Co v roztocích celkový obsah (Co+Mn) pozvolna klesal; to souviselo pravděpodobně se značně méně pevným uspořádáním LDH krystalů (Obr. 1). Data vyjadřující jejich aktivitu při oxidaci ethanolu (teploty T_{50} a $T_{50\text{VOC}}$, při kterých byla dosažena 50% konverze ethanolu, resp. všech organických sloučenin) jsou shrnuta v Tabulce 1. Z ní je zřejmé, že teploty T_{50} i $T_{50\text{VOC}}$ klesaly, tj. aktivita se zvyšovala, se zvyšujícím se molárním poměrem Mn/Co.



Obr. 1: Snímky SEM vrstev Co-Mn-Al LDH vytvořených na nosiči $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ v roztocích dusičnanů s molárním poměrem Mn/Co rovným 2 (vlevo) a 8 (vpravo)

Tabulka 1: Vlastnosti LDH-směsných oxidů

Sample	Co+Mn /wt. %	Mn/Co mol. ratio	mmol $\text{H}_2 \text{ g}^{-1a)}$	$T_{50}^{b)}$ /°C	$T_{50} \text{VOC}^{b)}$ /°C
1	9,49	0,48	0,21	153	200
2	10,38	0,61	1,22	146	186
3	11,29	0,38	0,78	162	209
4	12,85	0,75	1,21	139	187
5	14,58	1,19	1,28	142	190
6	19,32	0,64	0,94	150	198

^{a)} 25–500 °C, ^{b)} Teploty T_{50} měřeny při $20 \text{ l g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Výsledky potvrdily, že mangan je při oxidaci organických oxosloučenin aktivnější než kobalt. Během oxidace ethanolu nevznikal žádný oxid uhelnatý a u všech zkoumaných katalyzátorů byl hlavním reakčním meziproduktem acetaldehyd. Porovnájí-li se směsné oxidy nanosené na nosiči $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ s těmi připravenými ze spolusrážených prekurzorů, nejaktivnější nosičové katalyzátory vykazovaly přibližně stejné konverze jako zrněný směsný oxid, avšak při čtvrtinové prostorové rychlosti a zhruba pětinovém množství aktivních složek.

Literatura

1. Kovanda F., Grygar T., Dorničák V., Rojka T., Bezdička P., Jiráková K.: Appl. Clay Sci. 28, 121-136 (2005).

Poděkování

Práce byla podpořena grantem GA ČR P106/10/1762.

Příprava nanostrukturovaných materiálů pomocí CVD

Doktorand: Ing. Lubomír Krabáč
Školitel: RNDr. Vladislav Dříněk, CSc.

Chemical vapor deposition (CVD) neboli chemická depozice z plynné fáze představuje základní metodu přípravy tenkých vrstev. Jeden nebo více chemicky reaktivních prekurzorů je vedeno v plynné fázi do vyhřívaného reaktoru, kde dochází následkem tepelně iniciované reakce ke vzniku tenké vrstvy na povrchu substrátu. Vedlejší produkty chemické reakce jsou odčerpány do vakua nebo odstraněny proudem nosného plynu. V závislosti na aplikovaných reakčních podmínkách existuje velké množství modifikací této metody, např. APCVD (atmospheric pressure CVD), LPCVD (low pressure CVD), MOCVD (metal-organic CVD), PECVD (plasma-enhanced CVD) aj.

Cílem práce bylo připravit germaniové nanodráty (GeNWs), tyto nanodráty povrstvit částicemi SnO_2 a následně odpařit Ge ze struktury připravených nanoútvárů. K syntéze GeNWs technikou LPCVD byl použit prekurzor hexamethyldigerman $\text{Ge}_2(\text{CH}_3)_6$. Povrstvení připravených GeNWs částicemi SnO_2 bylo realizováno metodou laserové ablace, při níž byl povrch terče (SnO_2 tableta) vystaven pulzům laserového svazku. Došlo tak k udělení dostatečného množství energie, potřebného pro depozici částic SnO_2 na substrát s připravenými GeNWs. Takto povrstvený vzorek byl zahříván za vakua na vysokou teplotu, aby došlo k odpaření Ge z jádra povrstvených nanodrátů a vzniku SnO_2 nanotrubic.

Vzorky byly analyzovány metodami elektronové mikroskopie SEM, TEM (HRTEM) a spektroskopickými metodami (Ramanova spektroskopie, EDS). Na základě provedených analýz bylo zjištěno:

GeNWs lze dobře připravit metodou LPCVD při teplotě 650°C a tlaku cca 150 Pa, k částečnému odpaření Ge z jádra nanoútvárů za vzniku SnO_2 nanotrubic začíná docházet při teplotě 700°C .

Díky vlastnostem SnO_2 materiálů (vysoká tvrdost, odolnost vůči oxidaci i za vysokých teplot a vůči působení chemických látek obecně, velmi dobrá elektrická vodivost u nestechiometrického SnO_2 aj.) lze očekávat využití těchto nanotrubiček v mnoha průmyslových aplikacích, např. v nanovodičích pro chemické senzory [2].

Literatura

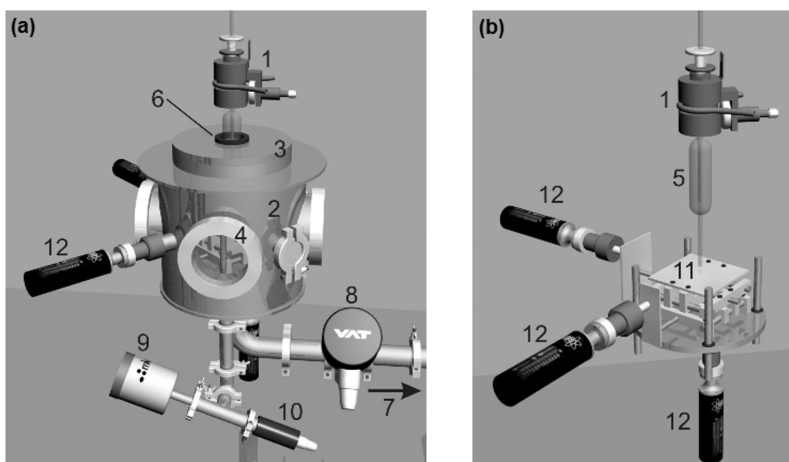
1. Jones A. C., Hitchman M. L.: *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. 582 s. ISBN: 978-0-85404-465-8.
2. Gordon R. G.: Criteria for choosing transparent conductors, *MRS Bulletin*. 2000, roč. 25, s. 52–57. ISSN 0883-7694.

Tenké multifunkční vrstvy ZnO připravené surfatronem a pomocí metody sol-gel

*Doktorand: Ing. Pavel Dytrych
Školitel: doc. Dr. Ing. Petr Klusouš*

V dnešní době je oxid zinečnatý v podobě tenkých vrstev používán hlavně jako účinná fotosenzitivní vrstva a jako materiál pro přípravu nanostrukturálních membrán, vláken, fotokatalyzátorů ap. V tomto příspěvku se zabýváme hlavně přípravou uniformních a neuniformních tenkých vrstev na bázi ZnO. Oxid zinečnatý je vysoce fotoaktivní, navíc také ochotně reaguje bez iniciace světlem.

Schéma zapojení surfatronu (zařízení pro CVD pomocí zdroje plazmatu) je zobrazeno na Obr. 1. Připravené vrstvy byly analyzovány sérií analytických a charakterizačních metod. Tloušťky vrstev byly stanoveny profilometrií. Pozornost byla věnována též stanovení relativní hrubosti povrchu za pomoci AFM, důležitou charakteristikou bylo též stanovení absorpčních hran připravených vrstev a stanovení příslušných šířek zakázaného pásu. V této práci byla spektra



Obr. 1: Experimentální uspořádání surfatronu, pracujícího na frekvenci 2,45 GHz. (a) Zdroj surfatronového plazmatu (b) vnitřek vakuové komory

proměřena dvěma způsoby. V prvním případě se jednalo o stanovení transmisních spekter a následně difúzně-reflektančních. Tímto způsobem bylo možné eliminovat pomocí superpozice rozdíly způsobené různými tloušťkami jednotlivých vrstev. V následujícím kroku byla získaná spektra přepočtena na absorpční. Krystalografické fáze vrstev byly určeny pomocí Ramanovy spektroskopie a pomocí XRD. Při fotoelektrochemických experimentech byly vrstvy ozářeny polychromatickým světlem vystupujícím z vysokotlaké rtuťové výbojky. Závislost proudové hustoty na aplikovaném potenciálu a intenzitě světla byla proměřena po dobu 5 a 30 s pro všechny vzorky. Byly též naměřeny polarizační křivky, lineární voltagramy a amperogramy pro různé doby osvitů a pro různé intenzity vstupního světla. Měření byla provedena v rozsahu potenciálů -400 až 1000 mV. Chemické složení vrstev bylo určeno pomocí RBS a XRF.

Tenké vrstvy ZnO nanášené metodou sol-gel byly připravovány následovně: k roztoku isopropanolu s octanem zinečnatým bylo přidáno přesné množství DEA (diethanolamin) (Zn:DEA bylo 1:1), tento roztok byl poté po dobu 30 minut míchán. Následně byl roztok pomocí dip-coateru nanesen na sklíčka či ITO skla. Sklíčka byla vypálena v peci na 500 °C. U těchto vrstev byly určeny stejné základní chemicko-fyzikální charakteristiky jako u vrstev připravených surfatronem.

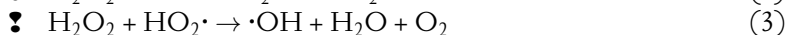
Práce byla financována z projektů GAČR (203/08/H032) a AVČR (KAN400720701).

Fotochemické a fotokatalytické čištění odpadních vod

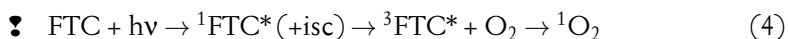
Doktorand: Ing. Pavel Krystyník

Školitel: doc. Dr. Ing. Petr Kluson

Rozpustné organické sloučeniny obsažené v odpadních vodách představují velký problém pro životní prostředí, neboť mohou mít bezprostřední dopad na kontaminaci půdy, podzemních vod a následně mohou ohrožovat zdroje pitné vody. Jednou z možností, jak takové znečištění eliminovat je využití znalostí fotochemie. Tato práce představuje porovnání dvou oxidačních technik použitelných pro odbourávání organických látek z vod. První je založena na přímé fotolýze peroxidu vodíku krátkovlnným UV-C zářením, kterým jsou generovány vysoce reaktivní hydroxylové radikály.



Druhá oxidační metoda je založena na fotokatalýze s využitím ftalocyaninů. Ftalocyaniny jsou makrocyclické organické látky s mnoha zajímavými vlastnostmi. Jednou takovou využitelnou vlastností je schopnost generovat reaktivní singletní kyslík jako důsledek absorpce viditelného záření.



Fotochemické i fotokatalytické reakce jsou prováděny v trubkovém reaktoru pracujícím v diferenciálním režimu. Reakční zóna UV-C/H₂O₂ systému je tvořena křemennou trubicí obklopenou nízkotlakými germicidními výbojkami s maximem vyzařování při 254 nm, u ftalocyaninového reaktoru je skleněná trubice obklopena lampami emitujícími převážně červené světlo o vlnové délce 670 nm. Oxidace probíhají v homogenní kapalně fázi v reakčním objemu 20 l. Studuje se vliv procesních parametrů na degradaci modelových látek a účinnost reakčních systémů na totální oxidaci vedoucí k finálním produktům CO₂ a H₂O. Průběhy reakcí se sledují pomocí HPLC, TOC a UV spektrofotometru.

Degradace modelových látek (4-CP) naznačuje rozdílné řády reakcí vzhledem k odbourávané látce. Zatímco ftalocyaninový systém vykazuje kinetiku reakcí prvního řádu, řád reakcí v peroxidovém systému je závislý na způsobu dávkování peroxidu vodíku do reakční směsi. Peroxidový systém vykazuje 100% účinnost v odbourávání 4-CP, podle způsobu dávkování peroxidu vodíku v jednom případě dokonce během několika minut, ftalocyaninový systém je oproti peroxidovému řádově pomalejší. Z hlediska totálních oxidací na CO_2 a H_2O je peroxidový systém přibližně $10\times$ účinnější než ftalocyaninový. Z hlediska kvantových výtěžků se pohybujeme v rámci desetin procent pro peroxidový systém, ftalocyaninový systém vykazuje kvantové výtěžky o jeden řád nižší, tedy setiny procent.

Fotokatalytické procesy pro odstranění nežádoucích látek z pitných a odpadních vod

Doktorand: Ing. Lucie Spáčilová

Školitel: Ing. Olga Šolcová, DSc.

V dnešní době je fotokatalýza považována za perspektivní metodu pro odbourání organických nečistot z jakéhokoli prostředí, ať se jedná o vodu či ovzduší [1]. Aby fotokatalýza mohla proběhnout, je nutné použít katalyzátor aktivovat UV-Vis zářením.

K těmto účelům se nejčastěji využívá oxid titaničitý, jelikož je šetrný k životnímu prostředí díky své biologické a chemické inertnosti a nulové toxicitě. V tomto případě byl oxid titaničitý aplikován na povrch skleněných kuliček o průměru 1,5 mm sol-gel technikou ve čtyřech vrstvách, aby se docílilo dokonalého pokrytí.

Oxid titaničitý je polovodič typu N a k jeho aktivaci je nutné záření s nižší vlnovou délkou než 400 nm [1]. Zdrojem tohoto záření byla střednětlaká rtuťová výbojka (Philips HOK 4/120 SE, 400 W) s vlnovou délkou 250–420 nm.

Jako nežádoucí látky byly vybrány hormonálně aktivní látky, které jsou velkou hrozbou jak pro živočichy tak pro člověka. Nejvíce jsou postiženy ryby, u kterých se vliv těchto látek projevil již v osmdesátých letech minulého století. Hormonálně aktivní látky (přírodní i umělé) jsou příčinou změny pohlaví ryb, které se dále nemohou rozmnožovat. Regulace endokrinního systému je zajišťována extrémně nízkou koncentrací hormonů v krvi, proto i stopové koncentrace endokrinních disruptorů v prostředí mohou mít významný dopad na živé organismy. Lidským příčiněním se do životního prostředí dostává asi 55 tisíc druhů chemikálií. Zhruba tisícovka z nich může rozvrátit křehkou hormonální rovnováhu v těle lidí i zvířat [2].

Z tohoto důvodu byly jako nežádoucí látky vybrány endokrinní disruptory, které se běžně vyskytují v nízkých koncentracích v odpadních vodách jak v ČR tak po celém světě. Ze skupiny těchto látek byly vybrány pouze tři (bisfenol A, 17-ethynylestradiol a 4-nonylfenol), které se nejčastěji vyskytují v našem okolí (bisfenol A: surovina pro výrobu polykarbonátů a epoxidových pryskyřic, 17-ethynylestradiol: hlavní složka hormonální antikoncepce, 4-nonylfenol: některé detergenty a pesticidy, průmyslové surfaktanty).

V této studii jsou zkoumány vodné roztoky s různými koncentracemi výše uvedených endokrinních disruptorů. Bylo pracováno ve vsádkovém režimu. Dále se zabýváme průtočným reaktorem se sypaným ložem katalyzátoru a reaktorem s pístovým tokem, kde je katalyzátor nanesen na vnitřní straně trubek o vnitřním průměru 4,5 mm. Kromě degradace těchto látek byla zkoumána také jejich toxicita a estrogenita. Účinnost fotokatalýzy po degradaci bisfenolu A, 17-ethynylestradiolu a 4-nonylfenolu ve vodném roztoku byla v průměru 85 %.

Literatura

1. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T.: *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace*. Silikátový svaz, 2002
2. <http://vtm.zive.cz/clanek/zklidni-hormon>, staženo 18. května 2012

Průtočné mikroreaktory pro přípravu meziproductů pro přípravu léčiv

Doktorand: Ing. Magdalena Drbová
Školitel: Prof. Ing. Jiří Hanika, DrSc.
Školitel specialista: Ing. Jiří Křížšál, PhD.

Farmaceutický průmysl patří k odvětvím, která kladou důraz spíše na kvalitu jednotlivých produktů než na jejich masovou produkci. Náklady a časová náročnost na výrobu farmaceutické substance za poslední roky prudce stoupají. Zvyšují se nároky na zkrácení cyklu výzkum–vývoj–výroba–prodej, kvalitu, rychlost a flexibilitu produkce z hlediska kvantity i sortimentu. Dalším významným požadavkem je minimalizace odpadu a vlivu na životní prostředí. To všechno vede k hledání a vývoji nových způsobů výroby jako alternativ k běžně používanému vsádkovému systému. Kontinuální mikroreaktory, díky svým vlastnostem plynoucích z jejich charakteristického rozměru, proto představují jednu z možností pro zlepšení kvality výrobního procesu léčiv.

Glycerolýza sojového oleje byla studována v meandrovém náplňovém mikroreaktoru s imobilizovaným enzymatickým katalyzátorem Novozymem 435, jehož aktivní složkou je lipáza. Lipázy jsou ve vodě rozpustné enzymy. Vzhledem k opačné polaritě mezi lipázami (hydrofilní) a jejich substráty (lipofilní), probíhá reakce na mezifázovém rozhraní. Cílem bylo dosáhnout co nejvyššího procenta monoacylglycerolů, které jsou díky lipofilní a hydrofilní části své molekuly mimo jiné výbornými surfaktanty a emulsifikátory, čehož je hojně využíváno ve farmaceutickém, kosmetickém a potravinářském průmyslu.

Výsledky glycerolýzy byly porovnány s existujícími daty na referenční náplňové koloně. Srovnání meandrového mikroreaktoru a referenční náplňové kolony ukazuje výhody použití mikroreaktoru. I přes nižší aktivitu použitého katalyzátoru a negativní vliv stěnového toku je zřejmé, že lepší kontrolou reakční teploty lze dosáhnout srovnatelných a lépe reprodukovatelných výsledků při několikanásobně menším absolutním množství použitého katalyzátoru.

Aplikace mikro-aparátů pro výzkum nových chemických procesů na ÚCHP AV ČR

*Doktorand: Ing. Zuzana Vajglová
Školitel: Ing. Vladimír Jiříčný, CSc.*

Intenzifikace a bezpečné provozování chemických procesů jsou stále aktuálním tématem. Jednou z možných cest, jak toho dosáhnout představují mikro-technologie, mikro-reaktory a další mikro-aparáty, provozované v průtočném, kontinuálním režimu s intenzivním přenosem hmoty, tepla a hybnosti. Eliminace gradientů koncentrace a teploty v reakčním prostoru mikro-reaktorů (ve směru charakteristického rozměru, který je obvykle < 1 mm) usnadňuje mimo jiné přesné stanovení kinetiky chemické přeměny za přesně definovaných reakčních podmínek. Je evidentní, že řízení kontinuálního procesu v ustáleném stavu je jednodušší a současně zajišťuje časově konstantní, přesně definovanou kvalitu produktu [1].

V překládané přednášce jsou presentovány výsledky měření na třech typech mikro-reaktorů: elektrochemickém, fotochemickém a vysokotlakém, vysokoteplotním kazetovém mikro-reaktoru. Elektrochemický mikro-reaktor (EMR) a fotochemický mikro-reaktor (PMR) byly využity pro dehalogenaci polybromovaných difenyl etherů (PBDE). PBDE jsou látky, které se hojně používají jako zpomalovače hoření především v plastech. Nicméně se jedná o látky vysoce toxické, bioakumulativní a chemicky stálé, které se z výrobků snadno uvolňují a kontaminují tak životní prostředí [2, 3]. Vysokoteplotního kazetový mikro-reaktor s integrovaným mísičem (HT reaktor) byl použit pro exotermní hydrogenaci isobutenu na Pt/Al₂O₃ katalyzátoru.

Výsledky experimentů jsou porovnány s konvenčními reaktory. Dehalogenace PBDE jak v elektrochemickém mikro-reaktoru, tak ve fotochemickém mikro-reaktoru ukazují na výrazné zkrácení doby reakce kdy již po jednom průchodu roztoku suroviny (20 a 96 s) je účinnost odbourávání srovnatelná s výsledky získanými s konvenčními aparáty po několikahodinovém vsádkovém experimentu, přičemž míra odbourávání je hlubší [4].

První experimenty modelové reakce hydrogenace isobutenu s Pt/Al₂O₃ katalyzátorem v HT reaktoru, také ukazují velmi pozitivní výsledky. Konverze isobutenu dosahovala $> 95\%$ za podmínek 100–120 °C, tlaku 10–20 bar a průtoku isobutenu (i-BE) 1,5–123 Nml/min

s molárním přebytkem vodíku. Prostorové rychlosti (WHSV – weight hourly space velocity) vyjádřené v g i-BE do reaktoru za hodinu vztažené na gram katalyzátoru se pohybovali od 0,5 do 38 [g (i-BE) / g (kat.) / h].

Dosažené výsledky dokumentují, že ve vhodné aplikaci jsou mikroreaktory slibnou cestou k vytvoření nových, bezpečnějších a čistších výrobních procesů.

Literatura

1. Křišťál J., J. V., Hanika J, *Modulární mikrosystémy pro výzkum nových procesů*, in *58. Konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2011* 2011: Srní, Šumava, Czech Republic, 24–27 October 2011. p. 7.
2. Konstantinov, A., et al., *Electrolytic debromination of PBDEs in DE-83 (TM) technical decabromodiphenyl ether*. *Chemosphere*, 2008. **72**(8): p. 1159–1162.
3. Birnbaum, L. S. and W. S. Stokes, *Safety Testing: Moving Toward Alternative Methods*. *Environ Health Perspect*, 2010. **118**(1).
4. Zabova H., K. F., Solcova O., *Photodebromination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Catalysis over Nanoporous TiO₂ in Microwave Field*, in *2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes* 2009: Nicosia, Cyprus, 09–11 September 2009. p. 8.

Příprava tenkých vrstev feromagnetických polovodičů

*Doktorand: Ing. Martin Koštejn
Školitel: RNDr. Radek Fajgar, CSc.*

Současný vývoj elektroniky se zaměřuje především na miniaturizaci prvků, pracujících s elektrickým nábojem. Tento směr se však blíží hranici materiálových možností. Proto je stále větší snaha o objevení a využití nových principů, které by umožnily její další rozvoj. Důležitým směrem je možnost využití nejen náboje elektronu, ale také jeho spinu. Pro tento směr se používá označení spintronika.

Pro možnost využití spinu je velmi důležitá příprava nových materiálů, umožňujících např. generaci spinově polarizovaného proudu a případně záznam v podobě magnetizace. Tyto nové materiály by měly mít vodivostní charakteristiku polovodičů, navíc musí mít magnetické vlastnosti a jejich Curieova teplota musí dosahovat alespoň pokojové teploty. Mezi takové materiály by mohly patřit křemík (Si) či germanium (Ge) dopované manganem (Mn).

Pro přípravu manganem dopovaných polovodičů ze IV. skupiny periodické tabulky je nutné použít nerovnovážných metod, které umožní supersaturaci dopantu, nutnou pro získání magnetických vlastností. Mezi tyto metody patří laserem iniciovaná CVD (Chemical Vapor Deposition), která využívá vysoké energie v laserovém svazku, chemických procesů v plazmě a následného velmi rychlého zchladnutí deponovaného materiálu na substrátu.

Cílem této dizertační práce je připravit tenké vrstvy křemíku a germania z prekurzorů SiH_4 a GeH_4 , dopované manganem (z kovového manganu nebo jeho karbonylů), charakterizace vrstev a jejich srovnání se zaměřením na získání optimálních podmínek pro přípravu vrstev s nejlepšími magnetickými vlastnostmi. Materiály budou připravovány technikami reaktivní laserové ablace a laserové depozice z plynné fáze. Mezi základní charakterizace připraveného materiálu budou patřit mikroskopické techniky (SEM, TEM, HRTEM), difrakční techniky (ED a XRD) a spektroskopie FTIR, UV-VIS, Ramanova, fotoelektronová a EDX. Pro měření magnetických vlastností bude použit SQUID magnetometr.

První experimenty byly provedeny pomocí eximerového ArF laseru. Ablací Mn terčíku za přítomnosti 20Pa silanu lze připravit vrstvu

Si:Mn obsahující 11 % Mn. Proces ablace byl sledován optickou emisní spektroskopií. Výsledky charakterizace připravených tenkých vrstev ukazují, že vrstva je homogenní, amorfni a bez přítomnosti Si-H vazeb. Zahříváním na teploty až 1000 °C ve vakuu dochází v malé míře ke krystalizaci a elektronová difrakce ukazuje na tvorbu silicidů manganu.

Literatura

1. Demidov E. S. et al., High-temperature ferromagnetism in laser-deposited layers of silicon and germanium doped with manganese or iron impurities . J. Magn. Magn. Mat. 321 (2009) 690–694
2. L. Ottaviano, A. et al., Room-temperature ferromagnetism in Mn-implanted amorphous Ge. Phys. Rev. B 83, (2011) 134426

Charakterizace dvoufázového toku kapalina/plyn v plochem mikrokanalu a její aplikace

*Doktorand: Ing. Petr Záloba
Školitel: Ing. Vladimír Jiříčný, CSc.*

Mikrostrukturovaná zařízení mají v elektrochemickém využití výhodu velmi malé mezielektrodové vzdálenosti. Díky tomu je ohmický odpor elektrolytu malý a je možné pracovat bez a nebo s malými koncentracemi podpůrných elektrolytů. Ve správně navrženém a provozovaném elektrochemickém mikroreaktoru může elektrochemická reakce probíhat za vysoké konverze a selektivity už při jednom průchodu reakční směsí. V určitých výrobních procesech tak nasazení mikrostrukturovaného elektrochemického reaktoru může vést k významnému snížení nákladů na následné dělení a čištění produktů [1, 2].

Pro úspěšný návrh elektrochemického mikroreaktoru je významné hydrodynamické chování daného systému. Zejména v reakčních systémech, kde na elektrodách při elektrochemické reakci vznikají bubliny plynu a vytváří tak dvoufázový dispergovaný systém s kapalnou reakční směsí [3]. Bubliny ovlivňují jak konverzi a selektivitu reakce blokačí aktivního povrchu elektrody, tak rozložení proudové hustoty v kapalině kolem bubliny.

Pro lepší pochopení vlivu plynné fáze na proudění kapaliny v tenké štěrbině plochého elektrochemického mikroreaktoru byla navržena a vyrobena speciální vizualizační cela, ve které bylo možné charakterizovat hydrodynamické chování systému plyn-kapalina. Byla provedena komplexní experimentální studie pomocí vizualizace dvoufázového toku a metody Particle Image Velocimetry (PIV) ve vertikálně orientovaném plochem mikrokanalu.

Vizualizační měření byla provedena v systému s probíhající elektrochemickou reakcí (oxidace 4-methylanisolu, protireakce redukce methanolu) generující bubliny plynu v mikrokanalu s šířkou 10 mm a hloubkou 0,1 mm. Z fotografií toku byly zjištěny informace o režimech toku a rozdělení velikosti vznikajících bublin.

Měření pomocí metody PIV se prozatím zaměřilo na výzkum hydrodynamiky nereagujícího systému. Etanol byl použit jako modelová kapalina, vzduch jako plynná fáze nahrazoval vznik plynu elektroche-

mickou reakcí. V modelové cele byly bubliny plynu vytvářeny jehlou umístěnou na vstupu mikrokanálu (šířka 10 mm, hloubka 0,1–2 mm, délka 150 mm). Metoda PIV nám umožnila získat vektorové rychlostní pole kapaliny v plochém mikrokanálu v jeho různých hloubkách. Kovření metody byla použita jednofázová měření pouze s kapalinou, kdy byly výsledky porovnávány s teoreticky vypočtenými rychlostními profily. Dvoufázová měření nám poskytla absolutní vektorová rychlostní pole kapaliny okolo jednotlivých bublin stoupajících v plochém mikrokanálu. Pomocí metod zpracování obrazu byla určena rychlost stoupajících bublin a její závislost na operačních podmínkách.

Další analýza získaných dat poskytne informace o lokálním promíchávání dvoufázového toku kapalina/plyn v plochém mikrokanálu a o vlivu bublin na chování kapalného toku. Tyto charakteristiky budou využitelné při návrhu průmyslových elektrochemických mikroreaktorů.

Literatura

1. Kristal, J., et al., Electrochemical microreactor and gas-evolving reactions, *Electrochemistry Communications* 10(2) (2008) 204–207.
2. Bouzek, K., et al., Microstructured reactor for electroorganic synthesis. *Electrochimica Acta* 55(27) (2010) 8172–8181.
3. Lund, H. and O. Hammerich, *Organic electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 2001.

Extrakce a možnosti zakoncentrování látek z routy vonné

Doktorand: Ing. Markéta Kurčová

Školitel: Ing. Helena Sovová, CSc.

Školitel specialista: Ing. Marie Sajfřtová, Ph.D.

Routa vonná (*Ruta graveolens*) se řadí mezi tradiční léčivé rostliny, jejichž pozitivní léčivé účinky na lidský organismus jsou známy již po několik staletí. Původem je z jižní Afriky, v dnešní době je však hojně pěstována i v České republice. Patří mezi druhy rostlin bohaté na silice – těžké olejovité látky. Různé silice nachází široké uplatnění v potravinářství, v parfumérském průmyslu a v neposlední řadě zejména při výrobě léčiv či insekticidů.

Mezi tradiční metody používané k získávání rostlinných výtažků patří destilace vodní párou či extrakce organickými rozpouštědly. Výhody superkritické extrakce CO₂ jsou především rychlejší průběh operace, nižší dopad na životní prostředí a absence zbytkových rozpouštědel v extraktu. Díky silné závislosti vlastností stlačeného plynu na teplotě a tlaku lze jeho rozpouštěcí schopnost snadno obměňovat a přizpůsobit ji požadavkům.

K látkám obsaženým v routě vonné se řadí skupina furanokumarinů – xanthotoxin, bergapten a psoralen, dále kumarin rutamarin. Jsou známy protinádorové účinky, antidiabetická aktivita a řada dalších významných účinků. Celá skupina kumarinů zvyšuje citlivost kůže vůči světlu, následně UVA záření se používá k odstranění kožních problémů. Obsah furanokumarinů v routě vonné záleží na jejím původu (tzn. kde, kdy a za jakých podmínek je pěstována) a na jednotlivých částech rostliny. Mezi nejdůležitější zástupce silice patří 2-undecanone, u kterého byly zjištěny významné insekticidní účinky.

Cílem práce je najít možné postupy zakoncentrování cenných látek routy a porovnat výsledky jednotlivých metod. Součástí je rovněž modelování experimentů v Matlabu a zvětšování měřítka. Jedním z dalších cílů je vyhodnocení fázových rovnováh sledovaných látek v závislosti na extrakčním tlaku a teplotě.

Při superkritické extrakci CO₂ byly použity podmínky pro tlak 12–30 MPa a teplotu 35–80 °C. Kromě toho byla provedena extrakce Soxhletem s použitím *n*-hexanu a ethanolu a byl tak stanoven obsah

látek v rostlině. Vzorokly extraktů byly analyzovány plynovou chromatografií.

Byly zvoleny tři základní metody zakoncentrování sledovaných látek. První sada pokusů byla provedena pomocí frakcionace v čase. Postupně byly odebírány vialky s extraktem a sledovalo se jeho složení v průběhu experimentu. Druhou metodou se dvěma separátory lze z extraktu dobře oddělit vosky. Část výsledků těchto metod byla již dříve prezentována. Poslední zkoumanou metodou je vysokotlaká adsorpce na silikagelu. Na aparatuře je za extraktorem zařazený adsorbér, za adsorpční kolonou se za expanzním ventilem do vialky sbírá první frakce. Následuje desorpce druhé frakce čistým CO₂ za zvýšeného tlaku. Nakonec je desorbována třetí frakce pomocí CO₂ s přidaným ethanolem.

Výsledky třetí metody lze shrnout takto. Podmínky při extrakci byly (12 MPa, 40 °C) a (15 MPa, 35 °C), při desorpci (28 MPa, 40 °C) a s přidáním 2,3 % ethanolu k CO₂ (30 MPa, 40 °C). Veškerý 2-undekanon byl získán v první frakci, na silikagel se neadsorboval. Malá část furanokumarinů se desorbovala již čistým CO₂, ale většina až po přidání ethanolu. Rutamarin byl desorbován pouze za použití ethanolu. Například při pokusu s extrakcí při tlaku 12 MPa obsahovala první frakce 50 % 2-undekanonu a 11 % hentriacontanu, hlavního reprezentantu vosků, druhá frakce 1 % 2-undekanonu a 17 % furanokumarinů a 20 % hentriacontanu, třetí frakce 36 % furanokumarinů a 36 % rutamarinu, vyjádřeno z ploch chromatografických píků.

Modelové použití mikroorganismu *E. coli* ARL1 jako biosenzoru Hg²⁺

Doktorand: Mgr. Andrey Solovyev

Školitel: Prof. Dr. Ing. Martina Macková

Školitel specialista: Ing. Gabriela Kuncová, CSc.

Detekce škodlivých látek biosenzory doplňuje a rozšiřuje klasické analytické metody. Pomocí genového inženýrství byly zkonstruovány celobuněčné biosenzory, a to jak kovů [2], tak i organických látek (BTEX [1], PCB [5] [1]). Mikroorganismus *Escherichia coli* ARL1 je bioluminiscentní bioreportér, který produkuje bioluminescenci selektivně v přítomnosti iontů rtuti.

Cílem práce bylo určení optimálních podmínek a meze citlivosti detekce iontu rtuti pomocí *E. coli* ARL1. Dále bylo testováno zlepšení citlivosti detekce adsorbce iontu rtuti na buněčných stěnách kvasinek *Saccharomyces cerevisiae*. U těchto buněčných stěn byla již dříve ukázána adsorpce iontů kadmia, mědi a stříbra [4].

Nejnižší koncentrace iontů rtuti, kterou se mi podařilo detekovat pomocí indukce bioluminiscence volných buněk *E. coli* ARL1 byla 2 µg/L, zvýšení intenzity indukované bioluminiscence bylo dosaženo přidavkem glukózy v koncentraci 20 mM/L (bioluminiscence je energeticky náročná reakce), a také zvýšením koncentrace kanamycinů až na 250 mg/L. (Kanamycin zvyšuje selekční tlak podporující luminescenční geny.)

Koncentrace rtuti v reálně kontaminovaných vodách je ≈10 ng/L, což je méně než je mez detekce pomocí *E. coli* ARL1. Zakoncentrování iontů rtuti ve vodě, které je nutné pro indukci bioluminiscence, bylo dosaženo adsorbce na buněčných stěnách kvasinek *Saccharomyces cerevisiae*. Dosavadní výsledky prokázaly zatím posunutí meze detekce z 2 µg/L na 50 ng/L.

Literatura

1. B. M. Applegate, S. R. Kehrmeier, and G. S. Saylor A Chromosomally Based *tod-luxCDABE* Whole-Cell Reporter for Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene (BTEX) Sensing. Applied And Environmental Microbiology, July 1998, p. 2730–2735.

2. A. Ivask et.al. A suite of recombinant luminescent bacterial strains for the quantification of bioavailable heavy metals and toxicity testing. *BMC Biotechnology* 2009, 9:41.
3. O. Selifonova et.al. Bioluminescent Sensors for Detection of Bioavailable Hg(II) in the Environment. *Applied and environmental microbiology*, Sept. 1993, p. 3083–3090.
4. J. Szilva and G. Kuncova The application of Sol-gel technique to preparation of a heavy metal biosorbent from yeast cells. *J. of Sol-Gel Science and Technology* 1998, 13, p. 289–294.
5. J. Trögl et.al. Response of the bioluminescent bioreporter *Pseudomonas fluorescens* HK-44 to analogs of naphthalene and salicylic acid. *Folia Microbiology*. 2007, 52, p. 3–14

Separace těkavých organických látek (VOC) ze vzduchu pomocí membrán

Doktorand: Ing. Veronika Jarmarová

Školitel: Ing. Pavel Izák, Ph.D.

Membránové separační procesy zaznamenaly v posledních letech významný rozvoj a patří mezi stabilní a konkurenceschopné technologie pro dělení plynů a těkavých organických látek [1]. Separace organických par ze vzduchu však vyžadují nové membránové materiály, které budou v prostředí par více stabilní a odolné proti stárnutí.

Jedním ze způsobů jak dosáhnout zlepšení vlastností polymerních materiálů je přidávání aditiv na bázi iontových kapalin, nebo nanokompozitů, kterými mohou být uhlíkové nanotrubičky a nanovlákna. Bylo prokázáno významné zvýšení propustností pro všechny testované látky a separačních vlastností pro dvojici plynů CO_2/H_2 u membrán připravených z polymeru p(VDF-HFP) s přísadkou iontové kapaliny 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imidu [2, 3].

Pro účely membránových separací par ze vzduchu byly připraveny kompozitní materiály na bázi kopolymeru poly(ether-*block*-amide), komerčně dostupného jako PEBAX[®], a iontové kapaliny trihexyltetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate. Pro přípravu membrán z tohoto kompozitního materiálu byla použita metoda „solvent casting“. Nejprve byl polymer rozpuštěn ve směsi butanolu a isopropylalkoholu (1:1), poté byla do roztoku přidána v různých poměrech iontová kapalina a po důkladné homogenizaci byl roztok odlit na Petriho misku.

Na integrálním permeamtru byly stanoveny základní transportní vlastnosti nových kompozitních filmů. Měření byla prováděna v time-lag módu, který umožňuje vyhodnocení jak propustnosti membrán, tak difúzních a sorpčních koeficientů měřených látek. Experimenty byly prováděny s párami (pentan, hexane, cyclohexan, toluen, ethanol) a také vybranými plyny (CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 , H_2 , He, propane and butane) pro vyhodnocení ideální selektivity.

Literatura

1. P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4638.

2. J. C. Jansen, G. Clarizia, K. Friess, J. Schauer, P. Izák, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 39–45.
3. P. Bernardo, J. C. Jansen, F. Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izák, V. Jarmarová, M. Kačírková, G. Clarizia, Gas transport properties of PEBAX[®]/Room Temperature Ionic Liquid gel membranes, *Sep. Purif. Technol.*, *in press*. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.02.041

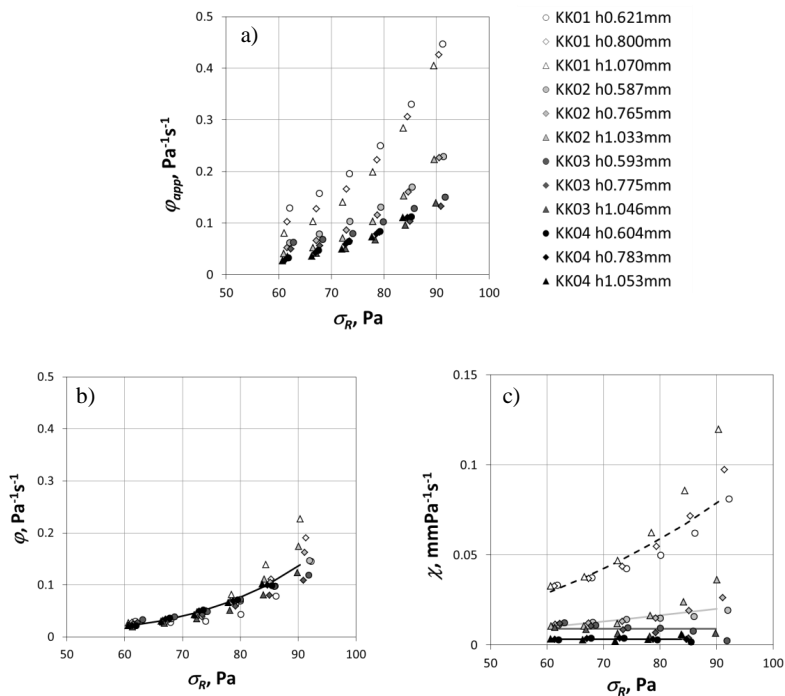
AWS viskozimetrie kaolinových suspenzí – vliv povrchu senzorů

*Doktorand: Ing. Věra Pěnkavová
Školitel: Prof. Ing. Ondřej Wein, Dr.Sc.*

Vodné kaolinové suspenze jsou ve velké míře používány v keramickém, papírenském a barvářském průmyslu. Řadí se mezi mikrodisperzní kapaliny a jako takové vykazují z reologického hlediska typické pseudoplastické chování. Na mezifázovém rozhraní s pevnou stěnou vykazují vodné kaolinové disperze zdánlivý skluz podél stěny (AWS), který je z makroskopického hlediska popisován pomocí skluzové rychlosti (nenulové rychlosti na stěně). Tento jev je velmi dobře známý [1, 2]. Za podmínek toku při nízkých smykových napětích σ na malých hydraulických poloměrech (poloměr kapiláry, štěrbinu senzoru reometru) může jeho zanedbání značně zkreslit interpretaci reologických dat.

AWS viskozimetrie [3] se zabývá kvantitativním stanovením skluzové rychlosti u , resp. skluzového koeficientu $\chi(\sigma) = u/\sigma$, společně s fluiditou $\varphi(\sigma) = \gamma/\sigma$ dané disperzní kapaliny. K vyhodnocení obou těchto materiálových funkcí ze zdánlivé fluidity $\varphi_{app}(\sigma)$, kterou stanovíme z primárních dat (v případě rotačních reometrů z momentu, úhlové rychlosti a geometrie senzoru), je třeba provádět reologická měření při stejných smykových napětích na různých tloušťkách štěrbinu senzoru h . Ze série naměřených dat pak je možno vyhodnotit tzv. lokální filtraci dat obě materiálové funkce – fluiditu a skluzový koeficient, jejichž kombinace udává kompletní reologický popis toku disperze podél pevné stěny. Je zřejmé, že skluzový koeficient je závislý jak na disperzi samotné, tak na vlastnostech obtékané stěny. Tento příspěvek je zaměřen na stanovení skluzového koeficientu pro různé typy povrchu stěny.

Byla provedena reologická měření pro 40% vodnou kaolinovou disperzi na čtyřech kuželových senzorech s různými povrchy (KK01 a KK04 – nerez hlazená a pískovaná, KK02 – titan a KK03 – dural). Z naměřených dat (Obr. 1a) je zřejmé, že naměřené zdánlivé fluidity se liší nejen pro senzory z hlazené a pískované nerez, ale i pro hladké povrchy z různých materiálů. Vyhodnocením dat byly stanoveny skluzové koeficienty pro dané materiály (Obr. 1c). I pro pískovanou nerez (což je povrch standardně používaný s cílem eliminace AWS) je skluzový koeficient nenulový, byť je velmi malý.



Obr. 1: a) Naměřená zdánlivá fluidita pro 40% vodnou kaolinovou suspenzi; b) vyhodnocená fluidita; c) skluzové koeficienty.

Literatura

1. Mooney M.: Explicit formulas for slip and fluidity. J.Rheol. 2(1931) 210-222.
2. Barnes H.A.: A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 56 (1995) 221–251.
3. Wein O., Večeř M., Tihon J., Pěnkavová V.: AWS Viscometry – Principles and Applications. Novel Trends in Rheology IV, AIP Conf. Proc. 1375 (2011) 127–146.

Termodynamické vlastnosti směsí obsahujících iontové kapaliny

*Doktorand: Ing. Karolina Machanová
Školitel: Ing. Magdalena Bendová, Ph. D.*

V poslední době iontové kapaliny získaly na významu v oblasti homogenní katalýzy [1, 2]. Za jejich úspěchem stojí nejen schopnost iontových kapalin rozpouštět celou řadu kovových katalyzátorů, ale i zvýšení selektivity enantioselektivních reakcí. Umění přímé přípravy požadovaného enantiomeru je velice žádanou a vyhledávanou komoditou ve farmaceutickém průmyslu.

Tato práce je zaměřena na řadu iontových kapalin skládajících se z anionu bis(trifluoromethylsulfonyl)imidu a kationu N-alkyl-triethylamonného (zkráceně $[\text{NR}_{222}][\text{NTf}_2]$), kde alkylem je míněn zbytek uhlovodíkového řetězce čítající 6 až 14 atomů uhlíku. Tyto iontové kapaliny byly úspěšně otestovány na enantioselektivní hydrogenaci β -ketoesterů v přítomnosti methanolu jako média [3]. Chirální katalyzátor byl rozpuštěn a takzvaně „zakotven“ ve směsi iontové kapaliny a methanolu pro jeho recyklaci a opětovné použití. Funkcí iontové kapaliny bylo i ochránění citlivého katalyzátoru před přístupem vzdušného kyslíku. Finální extrakce produktů vodou mohla způsobit částečné vymytí iontové kapaliny s katalyzátorem. Proto byly studovány rozpustnosti směsí iontové kapaliny s vodou a se systémem methanol/voda (1:1 hmotnostně). Rozpustnosti byly měřeny v závislosti na teplotě pomocí dvou ověřených metod – objemové [4] a zákalové metody [5]. Data z měření byla popsána modifikovanou rovnicí Floryho-Hugginse [6].

Díky spolupráci s laboratořemi ve Francii a ve Španělsku se práce rozšířila o měření termofyzikálních vlastností čistých látek, jako např. hustoty a viskozity v závislosti na teplotě či indexy lomu při 25 °C. V neposlední řadě byly měřeny dodatkové veličiny ve směsi s methanolem, a to dodatková entalpie H^E a dodatkový objem V^E . Hodnoty těchto dodatkových funkcí byly popsány modelem ERAS [7], u chybějících dat byla použita predikce pomocí modelu COSMO-RS [8].

Literatura

1. Černá I., Stereoselective Hydrogenation in Ionic Liquids and Synthesis of Ionic Liquids, *MSc. Thesis*, ICT Prague, (2008).
2. Ochsner E., Schneiders K., Junge K., Beller M., Wasserscheid P., Highly enantioselective Ru-catalyzed asymmetric hydrogenation of β -ketoester in ionic liquid/methanol mixtures, *App. Cat. A: General* **364** (2009) 8–14.
3. Floriš T., Klusoň P., Bártek L., Pelantová H., Quaternary ammonium salts ionic liquids for immobilization of chiral Ru-BINAP complexes in asymmetric hydrogenation of β -ketoesters *App. Cat. A* **366** (2009) 160–165.
4. Řehák K., Voňka P., Dreiseitlová J., Revision of the volumetric method for measurements of liquid-liquid equilibria in binary systems, *Fluid Phase Equil.* **230** (2005) 109–120.
5. Bendová M., Wagner Z., Liquid–Liquid Equilibrium in Binary System [bmim][PF₆] + 1-Butanol, *J. Chem. Eng. Data* **51** (6), (2006) 2126–2131.
6. De Sousa, H. C.; Rebelo, L. P. N. *J. Polym. Sci. B* **38** (2008) 632–651.
7. Garcia-Miaja, G., Troncoso, J., Romani, L., Excess properties for binary systems ionic liquid + ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model, *Fluid Phase Equilib.* **274** (2008) 59–67.
8. Diedenhofen, M., Klamt, A., COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures – A review *Fluid Phase Equilib.* **294** (2010) 31–38.

Určení prostorově závislé viskozity pomocí nerovnovážné molekulární dynamiky

*Doktorand: Mgr. Stanislav Pařez
Školitel: RNDr. Milan Předota, Ph. D.*

Interakce tekutiny s pevnou látkou v blízkosti jejich rozhraní umožňuje vznik zajímavých jevů, které vedou k odlišnému chování tekutiny, než jak je tomu v homogenní fázi. Tyto jevy ovlivňují zásadním způsobem řadu fyzikálně-chemických procesů významných z technologického i vědeckého hlediska jako např. korozi, heterogenní katalýzu, čištění vod, funkci molekulárních sítí či chemických senzorů. Chování tekutin v nanorozměrech je však jen velmi obtížně a omezeně dostupné experimentálně, nebo zcela nedostupné. Simulace v těchto situacích přinášejí fundamentální výsledky pro pochopení studovaných prostředí a jevů.

Studovali jsme metody pro určování viskozity tekutin pomocí molekulární dynamiky. Podařilo se nám rozšířit stávající nerovnovážnou metodu platnou pro čisté látky na směsi. Metoda určuje prostorovou závislost viskozity tekutiny proudící mezi dvěma rovinnými zdmi analýzou rychlostních profilů všech komponent. Prezентujeme výsledky pro silně neideální roztok voda + methanol mezi rutilovými (TiO_2) stěnami. Hodnota viskozity v bulku je porovnána s výsledky rovnovážné molekulární dynamiky. Navíc jsme určili chování viskozity v blízkosti stěn, což je významné pro predikci dynamiky kapalin v nanorozměrech.

Literatura

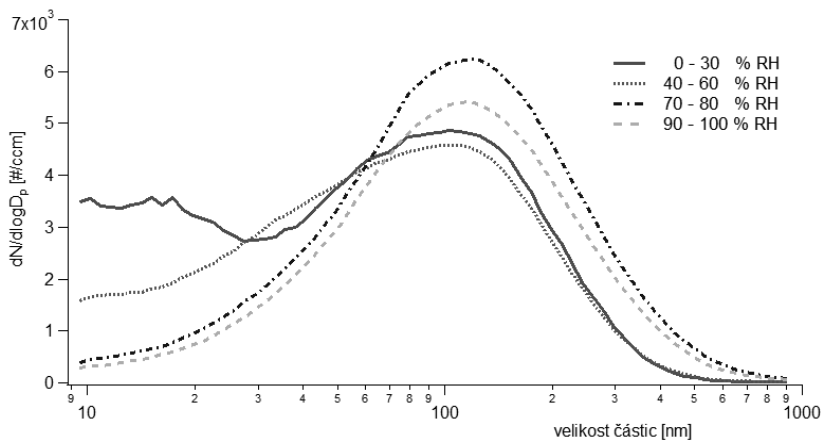
1. S. Pařez and M. Předota, *Determination of Distance-dependent Viscosity of Mixtures in Parallel Slabs using Non-equilibrium Molecular Dynamics*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, **14**(10), 3640–3650.
2. G. Guevara-Carrion, J. Vrabec and H. Hasse, J. Chem. Phys., 2011, **134**, 074508.
3. M. Předota, A. V. Bandura, P. T. Cummings, J. D. Kubicki, D. J. Wesolowski, A. A. Chialvo and M. L. Machesky, J. Phys. Chem. B, 2004, **108**, 12049.

Vliv meteorologických parametrů na atmosférický aerosol

*Doktorand: Mgr. Naděžda Zíková
Školitel: Dr. Ing. Vladimír Ždímal*

Tato práce popisuje vliv některých meteorologických parametrů (relativní vlhkost, atmosférické srážky a mlhy) na rozdělení velikostí částic získaných spektrometrem SMPS za prvních 22 měsíců měření, tj. od 1. 5. 2008 do 28. 2. 2010, na observatoři Košetice, ležící v Českomoravské vrchovině (49°35'S, 15°05'V, 534 m n. m.).

Observatoř Košetice je částí sítě ČHMÚ a specializuje se na monitorování kvality ovzduší a sbírání jak základních meteorologických dat, tak údajů o radiaci a chemii atmosféry a srážek. Stanice se nedávno stala součástí sítě evropských stanic EUSAAR/EUCAARI a byla vybavena skenovacím tříděčem pohyblivosti částic (SMPS) provozovaným Oddělením aerosolových a laserových studií AV ČR. Spektrometr analyzuje suchý rozměr částic v rozsahu velikostí od 9 do 900 nanometrů v pětiminutovém časovém rozlišení. Takto získaná data byla přepočtena do hodinových průměrů a porovnána jak se standardními meteorologickými záznamy o vlhkosti, teplotě a srážkových úhrnech, tak



Obr. 1: Průměrná rozdělení velikostí aerosolových částic při různých hodnotách RH.

se záznamy staničního pozorovatele a byla vypočtena typická spektra pro jednotlivé meteorologické parametry.

Ukázalo se, že při bezesrážkových situacích a situacích bez mlhy závisí celkové početní koncentrace i rozdělení velikostí aerosolu na hodnotách relativní vlhkosti, viz Obr. 1. Při výskytu mlh jsou celkové koncentrace výrazně menší, navíc se nevyskytují vícemodální rozdělení. Podobně tomu je i při vertikálních srážkách, u kterých navíc záleží i na konkrétních typech hydrometeorů.

Literatura

1. A. Asmi et al. (2011) Number size distributions and seasonality of submicron particles in Europe 2008–2009 Atmos. Chem. Phys., 11, 5505–5538

Poděkování

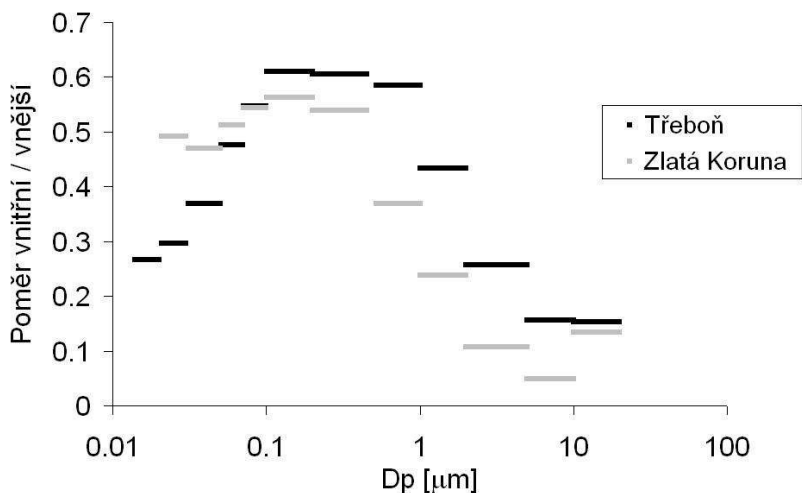
Práce byla podpořena granty P209/11/1342 a SVV-2012-265308.

Charakteristika aerosolových částic ve vnitřním prostředí výstavních sálů

*Doktorand: RNDr. Ludmila Mašková
Školitel: Ing. Jiří Smolík, CSc.*

Znečištění vnitřního ovzduší výstavních sálů představuje závažné riziko pro zde uložené umělecké předměty. Částice primárně znečišťují povrchy předmětů, ale hrubší částice bývají abrasivní a při manipulaci mohou napomáhat mechanickým poškozením. Jemné částice pak mohou být acidické nebo alkalické povahy a bývají též hygroskopické. Vzhledem ke své velikosti mohou pronikat mezi stránky knih, kde jsou dále deponovány a vedle chemické degradace mohou způsobovat také navlhání při změnách relativní vlhkosti (Hatchfield, 2005).

V roce 2012 proběhly dvě intenzivní měřicí kampaně v archivech na Zlaté Koruně a v Třeboni, v průběhu kterých byly sledovány početní a hmotnostní koncentrace částic ve vnitřním a vnějším prostředí a jejich chemické složení. Zároveň zde probíhá dlouhodobé měření



Obr. 1: Poměr průměrných vnitřních a vnějších početních koncentrací částic v závislosti na velikosti částice v Třeboni a na Zlaté Koruně.

koncentrací plyných polutantů a celkové korozivity prostředí. Archiv v Třeboni se nachází přímo u rušné silnice, není vybaven žádným topným ani ventilačním systémem a okna jsou pouze jednoduchá. Depozitář na Zlaté Koruně se nachází v malé obci, je vybaven topením a dvojitými okny.

Výsledky ukázaly na obou místech absenci významnějšího vnitřního zdroje částic. Koncentrace ve vnitřním prostředí tak byly určovány především penetrací částic z vnějšího ovzduší. Z obrázku 1 je patrné, že nejsnadněji z vnějšího do vnitřního prostředí pronikaly částice o velikosti 0,1–1 μm . Menší částice byly silně ovlivněny depozicí pomocí difúze, větší pomocí sedimentace. Z obrázku je dále zřejmé, že dle očekávání v Třeboni byla penetrace vyšší než na Zlaté Koruně. Tyto výsledky byly potvrzeny i pomocí měření ventilační rychlosti. Ta se ukázala v Třeboni téměř desetkrát vyšší než na Zlaté Koruně.

Literatura

Hatchfield, P.B.: Pollutants in the Museum Environment, Archetype Publications Ltd., London (2005).

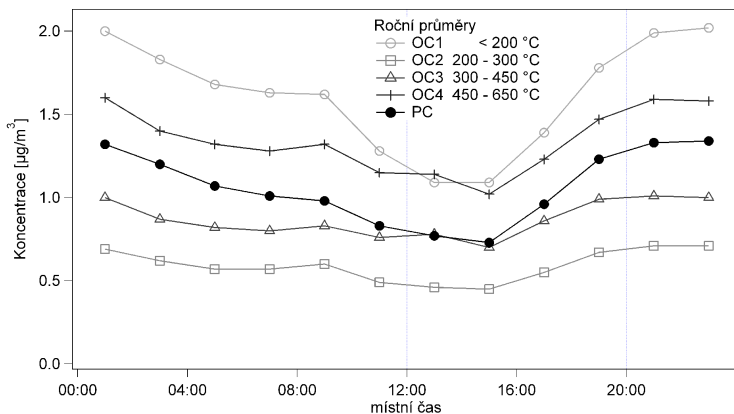
Poděkování

Projekt je podporován grantem Ministerstva kultury DF11P01OVV020.

Denní trendy organického uhlíku v aerosolech v závislosti na jejich těkavosti

*Doktorand: Ing. Petr Vodička
Školitel: Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.*

Přístroj pro analýzu elementárního (EC) a organického uhlíku (OC) v aerosolech umožňuje vedle těchto dvou základních složek ještě podrobněji analyzovat složení OC, a to v závislosti na jeho těkavosti. Práce se zabývá srovnáním denních trendů frakcí OC s různou těkavostí, která byla v závislosti na použité termo-optické analýze následující. Frakce OC1: < 200 °C, OC2: 200–300 °C, OC3: 300–450 °C a OC4: 450–650 °C. Vedle nich byl analyzován i tzv. pyrolytický uhlík (PC) vznikající pyrolýzou OC. Podobně jako na Obr. 1 budou prezentovány denní trendy OC1–OC4 v jednotlivých ročních obdobích a dále srovnání těchto trendů na městské pozadové stanici Praha-Suchdol s pozadovou stanicí pro ČR – Košetice během topné a netopné sezóny.



Obr. 1: Roční průměry denních trendů organického uhlíku různé těkavosti v aerosolech na městské pozadové stanici Praha-Suchdol.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem GA ČR s označením P209/11/1342.

Rychlost růstu nanočástic vzniklých homogenní nukleací vody a kyseliny sírové

*Doktorand: Mgr. Lenka Škrabalová
Školitel: Dr. Ing. Vladimír Ždímal*

Nové aerosolové částice vznikající v atmosféře procesem nukleace mohou působit jako kondenzační jádra a tím ovlivňují nejen vznik oblačnosti, ale nepřímo i radiační bilanci Země. Mechanismus atmosférické nukleace nebyl ještě zcela objasněn, protože vznik nových aerosolových částic je řízen procesy, kterých se účastní částice s průměrem pod 3 nm a většina měřících zařízení neumožňuje tak malé částice detekovat. Dalším důvodem je závislost tohoto procesu na atmosférických a geografických podmínkách [1]. Bylo navrženo několik mechanismů atmosférické nukleace – binární homogenní nebo ionty iniciovaná nukleace kyseliny sírové a vodní páry a ternární nukleace kyseliny sírové, vodní páry a amoniaku; zůstává ovšem nejasné, který mechanismus v atmosféře dominuje [2]. Nově vzniklé aerosolové částice dosahují velikosti přibližně 1,5 nm a následně rostou koagulací s jinými částicemi nebo kondenzací přítomných par. Rychlosti růstu zjištěné při atmosférických měřeních se pohybují v rozmezí od 1 do 20 nm/hod. Rozhodující pro rychlost růstu jsou velikost částice, její hygroskopicit a relativní vlhkost [3]. Kvantitativní popis růstu částic je založen na bilanci látkového toku na částici a z částice. Mechanismus růstu závisí na hodnotě Knudsenova čísla (poměr střední volné dráhy molekul páry a průměru částice). Na počátku procesu růstu je vzhledem k malým rozměrům částic hodnota Knudsenova čísla velká. Složení páry v těsné blízkosti částice lze pokládat za stejné jako celkové složení páry a růst částice můžeme za těchto podmínek popsat jako kinetický proces kondenzace a vypařování molekul páry. U velkých částic s malými hodnotami Knudsenova čísla je koncentrace molekul páry v těsné blízkosti částice snížena v důsledku kondenzace a v tomto případě je růst řízen rychlostí difuze molekul páry k částici [4].

Literatura

1. Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H., E., Petäjä, T., Junninen, H., Dal Maso, M., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M.,

- Hirsikko, A., Laakso, L., Harrison, R. M., Hanson, I., C. Leung, Lehtinen, K. E. J., Kerminen V.-M. (2007) *Science*, 318, 89–92.
2. Kulmala, M. (2003) *Science*, 302, 1000–1001.
 3. Biskos, G., Buseck, P. R., Martin, S. T. (2009) *Aerosol Science*, 40, 338–347.
 4. Biskos, G., Russell, L. M., Buseck, P. R., Martin, S. T. (2006) *Geophysical Research Letters*, 33(7), L07801.

Matematické modelování chování aerosolů v reálném čase

*Doktorand: Mgr. Jan Pušman
Školitel: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.*

Matematické a počítačové modelování aerosolů nachází uplatnění v širokém spektru aplikací od atmosferické fyziky a chemie, ochranu životního prostředí přes jadernou bezpečnost po průmyslové aplikace jako je např. produkce nanomateriálů.

Výchozím bodem našeho popisu jsou bilance hmoty, energie a hybnosti. Ústřední roli v matematickém popisu dynamiky aerosolů hraje Obecná dynamická rovnice (General Dynamic Equation, GDE) [1]. Jedná se o nelineární evoluční rovnici, která zahrnuje popis transportu, koagulace, kondenzace, vypařování, nukleace a depozice aerosolů. V posledních čtyřiceti letech byla vyvinuta řada přístupů k numerickému řešení této rovnice. Mezi nejrozšířenější patří metoda Gelbardova a Seinfeldova [2] spolu s Metodou momentů [3]. Velmi populární se stala také Modální metoda [7]. Některé omezující předpoklady předchozích metod odstraňuje QMOM (Quadrature Method of Moments) [5]. Tento přístup byl autory Marchisim a Foxem modifikován na DQMOM (Direct Quadrature Method of Moments) [4]. Diskutujeme použitelnost jednotlivých metod vzhledem k oblasti využití, výpočetní náročnosti a možnosti dalších modifikací.

V současné době lze většinu CFD (Computational Fluid Dynamics, CFD) programů používaných v akademické sféře a v průmyslu rozdělit na dvě skupiny. Na jedné straně jsou robustní komerční řešení, na druhé kódy, vyvinuté za účelem řešení konkrétního problému. Komerční povaha první skupiny a přílišná specifčnost druhé často značně komplikuje nebo přímo znemožňuje vytváření nových modelů. Ve snaze obejít podobná omezení směřujeme k zapracování řešiče dynamiky aerosolu do knihoven OpenFOAM. Jedná se o otevřený volně šiřitelný soubor CFD knihoven napsaných v jazyce C++. Toto řešení plně implementuje myšlenky Objektově orientovaného programování a umožňuje pracovat s vysokoúrovňovou syntaxí kódu, která je velmi blízko konvenční notaci parciálních diferenciálních rovnic [6].

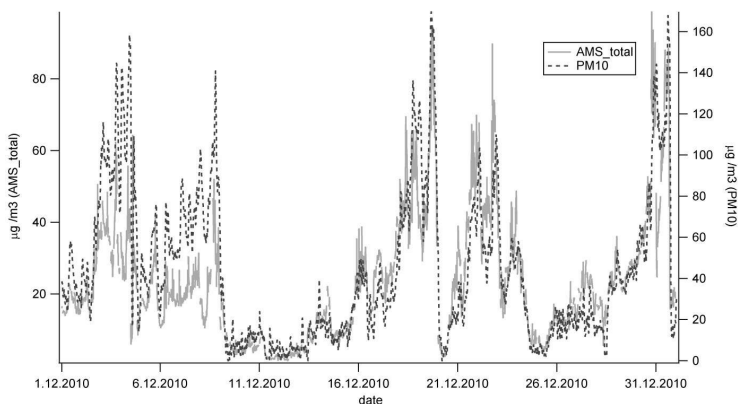
Literatura

1. S. K. Friedlander. *Smoke, dust and haze: Fundamentals of aerosol behavior*. 1977.
2. Fred Gelbard, Yoram Tambour, and John H Seinfeld. Sectional representations for simulating aerosol dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 76(2):541–556, 1980.
3. HM Hulburt and S. Katz. Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, 19(8):555–574, 1964.
4. D.L. Marchisio and R.O. Fox. Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. *Journal of Aerosol Science*, 36(1):43–73, 2005.
5. R. McGraw. Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Science and Technology*, 27(2):255–265, 1997.
6. H. G. Weller, G. Tabor, H. Jasak, and C. Fureby. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques. *Computers in physics*, 12:620, 1998.
7. Evan R. Whitby and Peter H. McMurry. Modal Aerosol Dynamics Modeling. *Aerosol Science and Technology*, 27(6):673–688, 1997.

Měření fyzikálních a chemických vlastností aerosolu v reálném čase pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru

*Doktorand: Ing. Otakar Makeš
Školitel: Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.*

Tato práce se zabývá analýzou kontinuální měsíční datové řady měřené aerosolovým hmotnostním spektrometrem (ToF-AMS od firmy Aerodyne). Jejím cílem je popsat chování vybraných složek atmosférického aerosolu v průběhu měsíčního a denního cyklu a dále porovnat denní trendy vybraných složek atmosférického aerosolu mezi sebou. ToF-AMS je v současné době jediný instrument, který je schopen poskytnout v reálném čase zároveň informace o velikostním i chemickém složení (semi-)volatilní části aerosolového spektra do 1 μm . Použitá data pochází z měřicí kampaně provedené v prosinci 2010 v Praze na Suchdole. Je na nich tedy patrný vliv lokálních topenišť rodinných domů nacházejících se v blízkosti měřicí stanice. Na stanici byla zároveň prováděna základní meteorologická měření (směr a rychlost větru, teplota, vlhkost) a měření koncentrací plynů a frakce PM10 v atmosféře. Díky tomu se nabízí porovnání koncentrací chemických aerosolových frakcí s koncentracemi plynů.



Obr. 1: Porovnání celkové koncentrace částic měřené AMS a PM10

Literatura

Jose L. Jimenez, John T. Jayne, Quan Shi, Charles E. Kolb, Douglas R. Worsnop, Ivan Yourshaw, John H. Seinfeld, Richard C. Flagan, Xuefeng Zhang, Kenneth A. Smith, James W. Morris, and Paul Davidovits, J. Geophys. Res, Vol. 108, No. D7, 8425, 2003

Bažantova konference doktorandů 2012

Sborník abstraktů

Magdalena Bendová a Zdeněk Wagner (editors)

Grafická úprava: Magdalena Bendová a Zdeněk Wagner

Sazba: Zdeněk Wagner

V roce 2012 vydal

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

Rozvojová 2/135

165 02 Praha 6

www.icpf.cas.cz

Tisk WOW, Washingtonova 25, 110 00 Praha 1, www.wow.cz

ISBN 978-80-86186-34-4