

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

**Využití Mg-Fe směsných oxidů
syntetizovaných z různých prekurzorů jako
katalyzátorů pro transesterifikaci olejů**

AUTOR PRÁCE: Bc. Alena Jílková

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.

Diplomová práce

2018

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

**The using of Mg-Fe mixed oxides
synthesized from various precursors as a
catalysts for the transesterification of oils**

AUTHOR: Bc. Alena Jílková

SUPERVISOR: doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.

Thesis

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Alena Jílková**
Osobní číslo: **C16530**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Název tématu: **Využití Mg-Fe směsných oxidů syntetizovaných z různých
prekurzorů jako katalyzátorů pro transesterifikaci olejů**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši o současném stavu výzkumu hydrotalcitů a směsných oxidů (o jejich přípravě, vlastnostech a použití). Dále popište transesterifikaci jako modelovou reakci pro jejich testování v různých typech reaktorů.
2. Syntetizujte Mg-Fe hydrotalcity a směsné oxidy z různých prekurzorů a charakterizujte je dostupnými technikami.
3. Otestujte syntetizované oxidy v transesterifikaci rostlinného oleje ve dvou typech reaktorů.
4. Výsledky zhodnoťte a pokuste se najít vztahy mezi strukturou/aktivitou/stabilitou, které porovnejte s dostupnou literaturou.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Jaroslav Kocík

Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s.

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 4. 5. 2018

Alena Jílková

Tato diplomová práce byla zpracována s využitím výsledků dosažených za použití infrastruktury v režimu open access v rámci projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (kód projektu LM2015039), který finančně podpořilo Ministerstvo školství mládeže a tělovýchovy České republiky z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím projektu Rozvoje centra UniCRE, identifikační kód LO1606.

Velké díky patří mé rodině a příteli, kteří mě po dobu studia podporovali. Ráda bych také poděkovala doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. a Ing. Jaroslavovi Kocíku, Ph.D. za odborné vedení při přípravě této diplomové práce a za jejich cenné rady, které jsem od nich získala.

Anotace

Diplomová práce se zabývá směsnými oxidy (Mg-Fe a Mg-Al) jako katalyzátory pro transesterifikaci. Transesterifikace je reakce, při níž vzniká směs methylesterů vyšších mastných kyselin. Nejprve jsou popsány hydrotalcity, jejich syntéza, využití a kalcinace, při které dochází ke vzniku směsných oxidů. V další části jsou popsány jednotlivé typy katalýz pro transesterifikaci, tj. homogenní, heterogenní a enzymatická. Hydrotalcity byly syntetizované z různých prekurzorů (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Syntetizované materiály (hydrotalcity i směsné oxidy) byly charakterizovány několika metodami (XRD, SEM, ICP, TGA-MS), ze kterých byl stanovován reálný poměr kovů, specifický povrch, velikost krystalinitů, porozita atd. Směsné oxidy byly testovány jako katalyzátory v transesterifikaci ve vsádkovém reaktoru při stejných podmínkách. Nakonec byl vybraný Mg-Fe směsné oxid testován v průtokovém reaktoru za různých podmínek (teplota a zatížení katalyzátoru) a jeho aktivita porovnána s Mg-Al směsným oxidem. Nakonec byl proveden i dlouhodobý katalytický test (320 h.) pro zjištění stability katalyzátorů. Byla také stanovena stabilita katalyzátoru.

Klíčová slova: hydrotalcity

směsné oxidy

transesterifikace

bionafta

Annotation

This diploma thesis deals with mixed oxides (Mg-Fe and Mg-Al) as catalysts for transesterification. Transesterification is a reaction that produces a mixture of higher fatty acid methyl esters. Hydrotalcites are first described, their synthesis, utilization and calcination, which result in the formation of mixed oxides. In the next part the individual types of catalysis for transesterification are described, ie homogeneous, heterogeneous and enzymatic. Hydrotalcites were synthesized from various precursors (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). The synthesized materials (hydrotalcites and mixed oxides) were characterized by several methods (XRD, SEM, ICP, TGA-MS) from which the real metal ratio, specific surface area, crystallinity size, porosity, etc. were determined. Mixed oxides were tested as catalysts in transesterification in batch reactor under the same conditions. Finally, the selected Mg-Fe mixed oxide was tested in a flow reactor under various conditions (temperature and catalyst load) and its activity compared to Mg-Al with mixed oxide. Finally, a long-term catalytic test (320 h) was carried out to determine the stability of the catalysts. Catalyst stability was also determined.

Keywords: hydrotalcity

composite oxides

transesterification

biodiesel

Obsah

Seznam zkratk	11
1 Úvod	12
2 Literární rešerše	14
2.1 Hydrotalcity	14
2.1.1 Příprava hydrotalcitů	16
2.1.2 Kalcinace hydrotalcitů a její vliv na strukturu	16
2.1.3 Využití směsných oxidů	18
2.2 Transesterifikace	18
2.2.1 Obecný popis reakce	18
2.2.2 Suroviny	19
2.2.3 Bionafta	21
2.3. Druhy katalýz při transesterifikaci	22
2.3.1. Katalýza	22
2.4 Druhy reaktor	25
2.5 Principy experimentálních metod	26
3 Experimentální část	29
3.1 Příprava hydrotalcitů	31
3.2 Transesterifikace	32
3.2.1 Transesterifikace vsádkovém reaktoru	32
3.2.2 Transesterifikace v průtokovém reaktoru	33
3.3 Charakterizace materiálů	35
4 Výsledky a diskuze	38
4.1 Transesterifikace v průtokovém reaktoru	38
4.1.2 Charakterizace hydrotalcitů a směsných oxidů	38
4.1.3 transesterifikace v průtokovém reaktoru	43
4.2 Syntéza hydrotalcitů z různých prekurzorů	45
4.2.2 Charakterizace	46
4.2.3 Transesterifikace ve vsádkovém reaktoru	54
5 Závěr	56
6 Literatura	58

Seznam zkratek

DAG – diacylglycerid

G – glycerol

GC – plynová chromatografie

HT – hydrotalcit

HTc – směsný oxid

ICP-EOS – Emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem

MG – monoacylglycerid

SEM – Skenovací elektronová mikroskopie

TAG – triacylglycerid

TGA – Termogravimetrická analýza

WHSV – (weigh hour space velocity)- zatížení katalyzátoru

XRD – rentgenová difrakční analýza

a – vzdálenost kationtu (kovu) od kationtu (kovu), nm

c – vzdálenost tří vrstev kationtových a aniontových, nm

D – velikost krystalitů, nm

S_{BET} – specifický povrch, m²/g

T_{max.} – maximální teplota, °C

w – hmotnostní procenta, hm. %

1 Úvod

První zmínka o hydrotalcitech se datuje kolem roku 1840. Jedná se o podvojně vrstevnaté hydroxidy, které se vyskytují v přírodě, ale dají se také syntetizovat. Jejich syntéza byla z počátku složitá. Jakmile byly splněny všechny technologické parametry syntéz hydrotalcitů, mohly být tyto materiály použity v průmyslu. V dnešní době mají využití v mnoha oblastech. Syntetické hydrotalcity začala jako první syntetizovat Japonská firma Kyowa Chemical Industry Co, která získala v 60. letech minulého století patent [1]. Hydrotalcitů od té doby bylo připraveno a popsáno velké množství. Mezi sebou se liší jak ve fyzikálních, tak v chemických vlastnostech. Pro svoje specifické vlastnosti a jejich produkty, které vznikají kalcinací (směsné oxidy) jsou neustále studované. V dnešní době mají velké zastoupení v celé řadě oborů.

Jednou z vlastností hydrotalcitů je, že snižují hořlavost materiálů, jsou to tzv. retardéry hoření. Princip je takový, že při hoření dochází k uvolňování vody a oxidu uhličitého, přičemž v plameni vzniká velké množství radikálů, které zabraňují hoření [2].

Jelikož hydrotalcity jsou materiály, které mají alkalický charakter a díky tomu jsou schopny vázat jiné látky, mají velký význam v oblasti farmacie. Mezi látky, které se dají na hydrotralcity navázat řadíme např. z oblasti léků ATB, ibuprofen, vitamíny [3,4]. Hydrotalcity se využívají jako tzv. antacidum [5]. Antacidum je druh léčiva, které v žaludeční šťávě neutralizuje kyselinu chlorovodíkovou. Vyšší koncentrace kyseliny chlorovodíkové způsobují obtíže trávicího traktu jeho překyselením nebo při léčbě peptidických vředů [2].

Při výrobě a zpracování polymerů se uplatňují hydrotalcity. Hydrotalcity se využívají jako neutralizační aditiva při zpracování polyolefinů. Dále se mohou být součástí stabilizačních směsí, které se využívají pro zpracování výrobků na bázi polyvinylchloridu [3].

Směsné oxidy, které vznikají kalcinací (tepelná úprava) hydrotalcitů, se uplatňují v sorpčních a dekontaminačních procesech. Sorbenty jsou schopny na sebe vázat různé látky z kapalně nebo plynné fáze např. kyselinotvorné plyny jako oxidy síry, dusíku, amoniak, merkaptany, popřípadě i vodu. U reakcí, které jsou bazické, mohou být využity k odstraňování látek z roztoků, které tvoří v zásaditém prostředí nerozpustné sloučeniny. Uplatňuje se toho často při čištění odpadních vod [2].

Směsné oxidy lze použít v oblasti heterogenní katalýzy. Využívají se jako katalyzátory, ale také jako nosič aktivních komponent. Směsné oxidy jsou schopny katalyzovat

transesterifikaci, což je reakce živočišných tuků nebo rostlinných olejů s nízkomolekulárním alkoholem za vzniku bionafty.

Žádná lidská činnost se dnes neobejde bez paliv, zejména v dopravě. Mezi tzv. fosilní paliva (neobnovitelné zdroje) řadíme ropu, benzín, uhlí a zemní plyn. Tyto látky mají tu nevýhodu, že znečišťují ovzduší, což má vliv i na zdraví. Z ekologického hlediska přináší tedy velká rizika. Z této příčiny se hledají nová paliva. V dnešní době se hovoří o tzv. biopalivech. Biopaliva jsou vyráběná z obnovitelných zdrojů (energie větru a slunce, vody, biomasy či bioplynu). Ze zemědělských a lesnických zbytků lze také vyrobit biopaliva. Lze je připravit i chemickou cestou (hydrolýzou, enzymatickou cestou, fermentací) anebo termochemickou cestou (pyrolýza, zplyňováním, rozkladem vodou). Tyto procesy jsou zatím ve fázi výzkumu.

Jednou ze surovin pro přípravu biopaliv jsou rostlinné oleje. Arašídový olej použil Rudolf Diesel při testování svého motoru [6]. V 80. letech došlo k výraznějšímu rozvoji v testování motorových paliv. Nafta se stala levnější surovinou než rostlinné oleje, a proto byly motory upravovány pro její použití. Dnes se rostlinné oleje nevyužívají jako palivo pro motory, protože mají větší viskozitu, která je pro motory nevhodná. Z tohoto důvodu musí být rostlinné oleje upraveny tak, aby splňovaly fyzikálně-chemické vlastnosti, které mají být podobné motorové naftě, což je hlavní důvod studia bionafty.

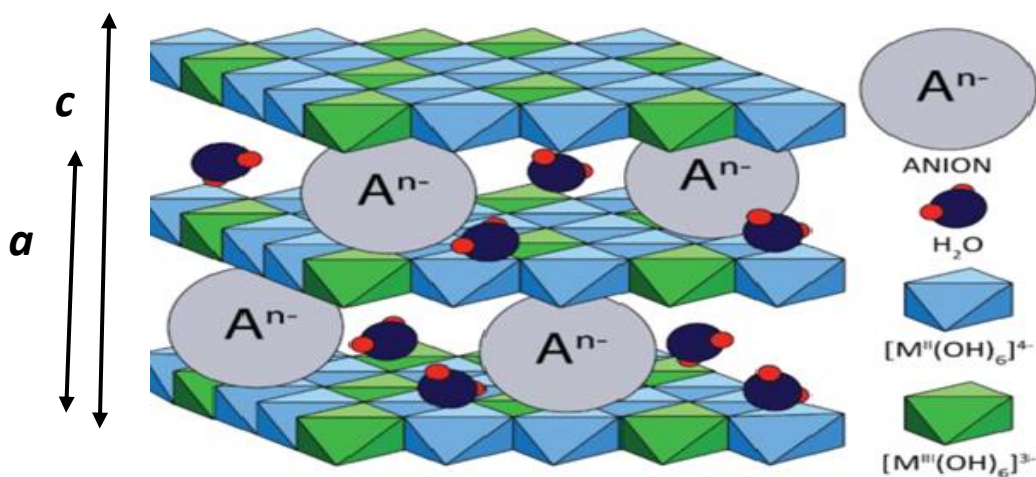
Dalším alternativním palivem je etanol, který se přidává do benzínu a dnes je dostání u některých čerpacích stanic. Tato směs obsahuje 85% bioetanolu a 15% benzínu, označuje se jako natural E85 [3]. Nejvíce bioetanolu se produkuje z kukuřice v Brazílii [4].

2 Literární rešerše

2.1 Hydrotalcity

Jak už bylo zmíněno v úvodu, hydrotalcity jsou podvojně vrstevnaté materiály, které lze zařadit do skupiny iontových jílu. Významným zástupcem této skupiny je hydrotalcit, podle něhož je i odvozen název této skupiny materiálů - hydrotalcity.

Struktura hydrotalcitů byla odvozena od Brucitu, což je hydroxid hořečnatý. Kationty hořčíku jsou zbudovány ve vrcholech oktaedru a jsou oktaedricky koordinované s hydroxylovými anionty. Jednotlivé vrstvy brucitového typu jsou spojeny pomocí vodíkových vazeb. Ionovou výměnou mohou být hořečnaté kationty nahrazeny trojmocným kationtem, jehož poloměr je podobný poloměru Mg^{2+} . Nejčastěji se nahrazují hlinitými kationty. Vzniklá vrstva má tak kladný náboj. Poté se vrstva popíše vztahem $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}$, kde x je rovno podílu molárního zastoupení trojmocného kationtu (v tomto případě hliníku). Kladné náboje vytváří síť, která je kompenzována anionty. Anionty leží mezi dvěma kladně nabitými vrstvami a tvoří tzv. aniontovou vrstvu. Nejčastěji se ve struktuře vyskytují uhličitánové anionty, které jsou nereaktivní. Na aniontovou vrstvu jsou vázány vodíkovými můstky. Složení této vrstvy je možné popsat vztahem $[(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O]^{x-}$, kde m je stechiometrický koeficient. Mezi kladně nabitými vrstvami a aniontovou mezivrstvou působí elektrostatické přitažlivé síly. V této vrstvě, se také vyskytují molekuly vody [5].



Obrázek č. 1. *Struktura hydrotalcitů* [7]

Hydrotalcity jsou krystalické látky. Jejich struktura je znázorněna na obr. 1, na kterém lze vidět mřížkové parametry a , c . Mřížkový parametr a reprezentuje vzdálenost kov-kov a vypočítává se jako $a = 2 \cdot d_{110}$. Mřížkový parametr c určuje vzdálenost 3 vrstev kationtových a aniontových a vypočítává se jako $c = 3 \cdot d_{003}$. Obecně lze hydrotalcity popsat vztahem

$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2] A^{n-}_{x/n} mH_2O$, kde M je kationt příslušného prvku a A je aniont, který kompenzuje kladný náboj ve vrstevnaté struktuře [8].

Při syntéze hydrotalcitů lze využít pouze kationty, mající podobný poloměr jako kationty hořečnaté, aby vznikla oktaedrická struktura. Kationty, které mají větší poloměr jsou např. kationty Ba^{2+} a Ca^{2+} a jsou problematické pro přípravu hydrotalcitů. Mezi kationty, které jsou problematické pro použití, patří především Cu^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{3+} a Ni^{3+} . U těchto kationtů dochází k tzv. Jahn-Tellerovu efektu, který způsobuje porušení oktaedrického uspořádání ve vrstvě hydrotalcitů. Vlivem narušení oktaedrického uspořádání dochází k poklesu energie elektronů a jejich stabilitě. Kationty V^{3+} a Ti^{3+} se nevyžívají, jelikož jsou na vzduchu nestabilní [9]. Jednotlivé poloměry kationtů jsou uvedeny v tabulce č.1 [5].

Tabulkač.1 – *Efektivní poloměr vybraných kationtů* [5]

M^{3+} , Å	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Cr	V	Ti
	0,5	0,62	0,62	0,63	0,64	0,69	0,74	0,76
M^{2+} , Å	Be	Mg	Cu	Ni	Zn	Mn	Cd	Ca
	0,3	0,65	0,69	0,72	0,74	0,8	0,97	0,98

Pro anionty, které jsou součástí hydrotalcitů a nacházejí se v anionové vrstvě, neexistuje žádné omezení. Hydrotalcity se syntetizují z prekurzorů, což jsou soli příslušných kovů (např. dusičnan železitý). Jestliže syntéza hydrotalcitu probíhá ve vodném prostředí, je obtížné vyhnout se kontaminaci materiálu vlivem přítomnosti CO_2 , který je rozpuštěn ve vodě. Z tohoto důvodu budou téměř vždy i uhličitanové ionty ve struktuře. Je možné využít anorganické ionty např. F^- , Br^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , lze využít i organické kyseliny např. adipová, malonová [10].

Jak již bylo zmíněno, hydrotalcity se dělí na přírodní a syntetické. Množství vody, které se nachází v aniontové vrstvě, se liší u přírodních a syntetických hydrotalcitů : přírodní hydrotalcity mohou na jednu molekulu látky (oktaedrál ní) navázat až čtyři molekuly vody, naopak syntetické hydrotalcity váží menší počet molekul vody. Ke ztrátě molekul vody, které jsou fyzikálně sorbované, dochází při laboratorní teplotě. Při teplotě (197 – 217 °C) dochází k úplné dehydrataci hydrotalcitů, přesný teplotní interval závisí na molárním zastoupení trojmocného aniontu. S rostoucím zastoupením trojmocného kationtu je teplotní interval posunut k nižším teplotám [9].

Množství vody, obsažené ve struktuře hydrotalcitu, lze změřit pomocí TGA a vypočítat dle vztahu (1)

$$m = 1 - N_x/n \quad (1)$$

kde, N je počet míst obsazených aniontem, n je mocenství aniontu a x je molární zastoupení trojmocného kationtu, pak je výsledek m množství vody v objemových procentech.

2.1.1 Příprava hydrotalcitů

Existuje více metod, jak připravit hydrotalcity: koprecipitace, hydrotermální syntéza, sole-gel a iontová výměna [11].

Nejvíce se využívá tzv. precipitační metoda. Jestliže je koprecipitace uskutečněná pomocí dvou a více kationtů, je důležité její přesycení (supersaturace). Přesycení se dosáhne buď pomocí fyzikálních (výparem) nebo chemických (nejčastěji změna pH) metod. Koprecipitace lze provést třemi navzájem odlišnými postupy:

1. Titrační metoda: roztoku kationtů je titrován roztokem bází (KOH, K₂CO₃) a s rostoucí hodnotou pH, dochází k vysrážení hydrotalcitů. Touto metodou se však nezíská čistý hydrotalcit [12].
2. Příprava hydrotalcitů při konstantním pH a vysokém přesycení: oproti titrační metodě se roztok kationtů rychle přileje do roztoku bází. Vzniklý hydrotalcit má nízký stupeň krystalizace.
3. Příprava hydrotalcitů při konstantním pH a nízkém přesycení: jedná se o velmi využívanou metodu koprecipitace. Spočívá v tom, že jsou připraveny dva roztoky: roztok kationtů a roztok bází. Roztok kationtů je postupně dávkován do reaktoru obsahující destilovanou vodu. Roztok bází je přidáván, tak aby udržoval hodnotu pH v alkalickém rozmezí [13].

Ve všech třech koprecipitacích postupech přípravy hydrotalcitů se získá sraženina (hydrotalcit s vyšším stupněm krystalizace, který vzniká vlivem nízkého přesycení), která byla poté filtrována, promyta a vysušena [12,13].

2.1.2 Kalcinace hydrotalcitů a její vliv na strukturu

Ke změně struktury hydrotalcitů dochází vlivem teploty (kalcinace). Tyto strukturální změny lze sledovat pomocí několika technik. Nejčastěji se využívá XRD, FTIR nebo in-stu UV-VIS, TG/DSC. Na změnu struktury může mít vliv rychlost ohřevu, teplota, délka kalcinace a atmosféra kalcinace (N₂, O₂, vzduch).

Průběh změny struktury během kalcinace bude popsán na Mg-Fe hydrotalcitu. Při jeho zahřívání nastává při 200°C k dehydrataci - uvolňují se volně vázané molekuly vody. Tyto

molekuly vody se vyskytují mezi tzv. Brucitovými vrstvami. Jakmile se teplota zvýší nad 200°C, dochází ke snížení rozměru krystalografických buněk hydrotalcitu. Dalším zahříváním hydrotalcitu se kolem 280°C rozbijí vazby Fe-(OH)-Mg-(OH). Dále se rozpadají hydroxylové skupiny (ve formě vody), které jsou vázané na železo. Při této teplotě je ještě vrstevnatá struktura zachována, ale postupně dochází k deformacím jednotlivých brucitových vrstev. Okolo 400°C se rozbijí Mg-(OH)-Mg-OH můstky, což způsobí uvolnění vody. Vrstevnatá struktura již není stálá, vytváří se amorfni směs oxidů Mg a Fe. Dosáhnutím teploty nad 580°C se uvolní oxid uhličitý, který je vázán ve struktuře ve formě uhličitanových aniontů. Vzniká tak směsný oxid hořečnatý a železitý. Nad teplotou 800°C se vytváří spinelová fáze $MgFe_2O_4$, která je již nereaktivní v transesterifikaci [13].

Vlastnosti hydrotalcitů ovlivňuje poměr kationtů, které tvoří Brucitovou vrstvu. Nejvýraznějším změnám vlastností dochází u bazických vlastností, paměťový efekt, tvorbou tzv. nestechiometrických spinelových fází a parakrystalinitu (stav, kdy se hydrotalcit vyskytuje mezi amorfni a krystalickým stavem, zamezení rekrystalizace) [14].

Vlivem kalcinace se vytváří spinelová struktura, která má dvě fáze, stechiometrickou a nestechiometrickou. Rozdíl mezi těmito spinelovými fázemi je v tom, při jaké teplotě se provádí kalcinace hydrotalcitů. Při teplotě vyšší jak 800°C nastává stechiometrická spinelová fáze. Naopak při nižších teplotách dochází ke tvorbě nestechiometrické spinelové fázi. Nestechiometrická spinelová fáze se také tvoří při vyšším zastoupení dvojmocného. Bylo zjištěno, že při vyšších kalcinačních teplotách vytvoří dvojmocný kationt směsný oxid, který způsobí přechod z nestechiometrické struktury na stechiometrickou spinelovou strukturu, při čemž se vytvoří směsný oxid [15].

Paměťový efekt je schopnost směsných oxidů přijímat určité množství vody a aniontů a tím dojde k obnovení původní vrstevnaté struktury hydrotalcitů. Opět závisí na kalcinační teplotě. S rostoucí teplotou směsné oxidy ztrácí paměťový efekt. Dále závisí na množství kationtů v brucitové vrstvě. [5]

Mg-Fe hydrotalcity ve své struktuře obsahují Brönstedova bazická centra. Tyto centra vznikají postupnou výměnou aniontů za OH^- ionty. Lewisova centra vznikají v průběhu kalcinace. Jejich tvorba (množství, síla) závisí na teplotě kalcinace a poměru jednotlivých kovů tvořící hydrotalcit [16].

Směsné oxidy, vznikající nejen kalcinací Mg-Fe hydrotalcitů, obsahují 3 druhy center s rozdílnou bazickou silou. Nejsilnější povrchová centra tvoří O^{2-} skupiny, O^- skupiny, které se vyskytují v blízkosti hydroxylových skupin, vytváří středně silná povrchová centra. Nejslabšími centry jsou OH^- skupiny. S poměrem Mg-Fe roste počet bazických center - Acido-bazické vlastnosti směsných oxidů lze studovat pomocí metod (např. TPD- CO_2 , FTIR-pyridin) [16].

2.1.3 Využití směsných oxidů

Směsné oxidy mají tyto vlastnosti: acido-bazicitu, velký specifický povrch a velký stupeň disperze kationtů kovů na povrchu. Velké uplatnění mají směsné oxidy v heterogenní katalýze, o kterých bude zmínka v následující kapitole (2.3.1), kde se používají jako katalyzátory nebo jako nosiče aktivních komponent. V průmyslu našly směsné oxidy uplatnění v medicíně, zpomalovače hoření, sorbenty nebo molekulová síta.

V rámci této diplomové práce byly použity směsné oxidy, jako katalyzátory při heterogenní transesterifikaci. Směsné oxidy jsou schopny katalyzovat i další reakce, např.: alkylační, kondenzační a redoxní.

Směsné oxidy mají vysokou sorpční kapacitu, a proto se využívají jako sorbenty. Díky paměťového efektu dochází k tomu, že sorbované ionty se dostávají do struktury směsných oxidů a dojde k obnově vrstevnaté struktury. Sorpční vlastnosti se využívají především při zachytávání kyselinotvorných plynů (SO_2 , NO_2 , NH_3 , H_2S a merkaptánů) nebo organických látek (olejů, aminů, fenolů, barviv) [17,18,19,20].

2.2 Transesterifikace

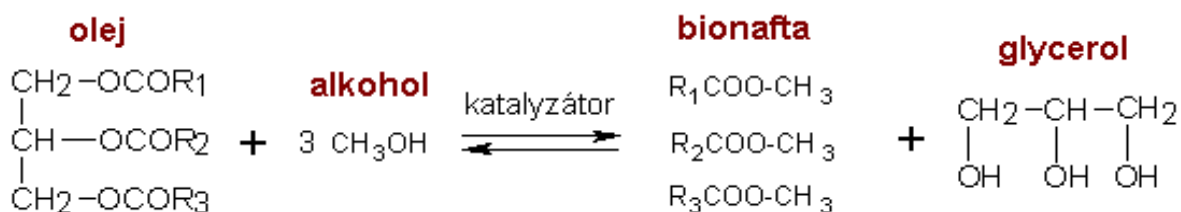
2.2.1 Obecný popis reakce

Jednou z reakcí, kde se využívá heterogenní katalýzy, za použití směsných oxidů je transesterifikace. Transesterifikace je reakce triacylglyceridů (TAG) s nízkomolekulárním alkoholem. Triacylglyceridy jsou obsaženy v olejích nebo tucích. Jako nízkomolekulární alkohol se nejčastěji používá metanol, lze použít i etanolu a butanolu. Transesterifikace je reakce, při níž vzniká ester vyšších mastných kyselin s nízkomolekulárním alkoholem. Reakce probíhá ve třech následných krocích, které jsou zpětné.

Jedna molekula triacylglyceridu v prvním kroku reaguje s molekulou alkoholu, při čemž vzniká jedna molekula esteru a diacylglyceridu (DAG). Ve druhém kroku DAG reaguje

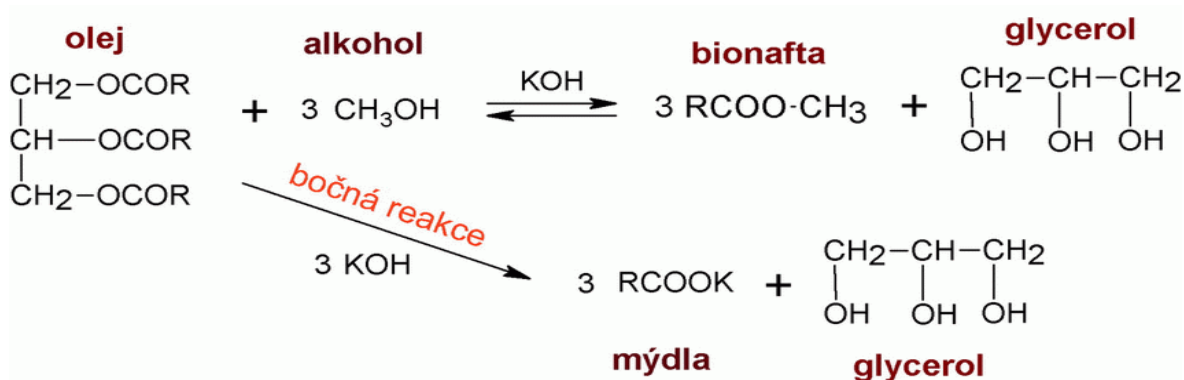
s další molekulou alkoholu za vzniku esteru a monoacylglyceridu (MAG), který následně reaguje s další molekulou alkoholu za vzniku molekuly esteru (ME) a glycerolu (G). Pro jednotlivé kroky transesterifikace je charakteristická rychlostní konstanta přímé a zpětné reakce. Danému kroku odpovídá i rovnovážná konstanta [21]. Složení reakční směsi ovlivňuje druh katalyzátoru, druh a složení vstupních látek, teplota a tlak. Aktivační energie pro jednotlivé kroky se pohybuje v rozsahu 2184 kJ/mol [22].

Reakční schéma je nastíněno na obr. 2. Na obr. 3 je znázorněna reakce, kde za použití KOH, jako katalyzátoru, dochází k boční reakci (zmýdelnění).



$R_{1,2,3}$ jsou hydrofóbní zbytky mastných kyselin

Obrázek č. 2. obecné reakční schéma transesterifikace [23]



Obrázek č. 3. reakční schéma s boční reakcí [23]

Reakce probíhala na fázovém rozhraní kapalin, jelikož olej s alkoholem jsou navzájem nemísitelné kapaliny. Je důležité, aby fázové rozhraní bylo co největší, proto je potřeba během reakce s reakční směsí míchat. Kdyby nebylo použito míchání, reakce by probíhala pomalu. Existuje mnoho typů míchadel, které byly studovány pro optimální počet otáček za minutu, aby míchání probíhalo intenzivně [22,23]. Jestliže se použije heterogenní katalyzátor, vzniká složitější třífázový systém (dvě nemísitelné kapaliny a pevný katalyzátor).

2.2.2 Suroviny

Vstupními složkami pro výrobu bionafty jsou rostlinné oleje, živočišné tuky a olej z mikroskopických řas, alkohol (metanol, etanol, butanol).

Oleje/tuky

Oleje obsahují triacylglyceroly, ve kterých jsou vyšší mastné kyseliny vázány s glycerolem esterovou vazbou. Na esterovou vazbu se vážou kyseliny přes OH-skupinu glycerol [20]. Struktura mastných kyselin je tvořena uhlíkatým řetězcem. Řetězec se skládá více než deseti atomů uhlíku. Jednotlivé atomy uhlíků mohou být mezi sebou vázány jednoduchou nebo dvojnou vazbou, která se může v řetězci opakovat vícekrát. Mastné kyseliny se rozdělují do dvou skupin: nasycené (kyselina palmitová a stearová) a nenasycené (kyselina olejová, linoleová, linolová nebo eruková). Zastoupení jednotlivých vyšších mastných kyselin v rostlinných olejích a živočišných tucích zobrazuje níže uvedená tabulka č. 2.

Tabulka č.2: zastoupení vyšších mastných kyselin

Olej/tuk	Zastoupení vyšších mastných kyselin, hm. %					
	palmitová	stearová	olejová	linolová	linoleová	Ostatní
Řepkový	3	1	64	22	8	2
Slunečnicový	6	3	17	74	0	0
Sójový	12	3	23	55	6	1
Bavlníkový	28	1	13	58	0	0
Palmitový	44	5	39	11	0	1
Hovězí lůj	25	18	36	3	1	0
Vepřové sádlo	24	13	41	10	1	0

Rostlinné oleje se od živočišných tuků liší v zastoupení mastných kyselin vázaných v molekule triacylglycerolu. U živočišných tuků je naopak vyšší podíl triacylglyceridů nasycených mastných kyselin. Mastné kyseliny (jejich struktura) vázané na triacylglycerid ovlivňuje vlastnosti produktu.

Volné mastné kyseliny jsou označovány FFA (z angl. free fatty acids). Vyšší obsah volných mastných kyselin v olejích je způsoben hydrolýzou triacylglyceridů. Z tohoto důvodu by semena rostlin (např. řepka olejka) měla obsahovat co nejméně vody. Číslo kyselosti vyjadřuje obsah volných mastných kyselin (mg KOH/g vzorku).

Živočišný tuk lůj je získáván v kafilériích, kde se zpracovávají vedlejší živočišné produkty (vepřového, hovězího původu). Velký obsah volných mastných kyselin a vody u těchto tuků způsobuje, že je limitováno využití bazických homogenních katalyzátorů. Homogenní katalyzátory budou vysvětleny níže.

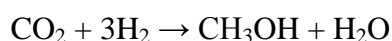
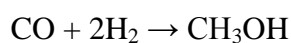
Vypěstování rostlinných olejnin je závislé na podnebí, proto jednotlivé státy pěstují různé druhy olejů. Ve střední Evropě se nejvíce pěstuje řepka olejka, která se využívá i na výrobu bionafty. Řepkový olej má vysokou výhřevnost a semena řepky olejnaté jsou bohaté na velký podíl oleje (42 - 50%) [24].

Alkoholy

Strukturu alkoholu tvoří uhlovodíkový řetězec, na kterém je vázána hydroxylová skupina-OH. Systematické názvosloví alkoholů se tvoří dle jeho umístění. Pokud je alkohol hlavní skupinou, pak se napíše název uhlovodíku s koncovkou -ol, jestliže alkohol není hlavní skupinou, tak před uhlovodík napíšeme koncovku hydroxy a za uhlovodík koncovku důležitější skupiny.

Alkoholy se uplatňují při reakcích např. Guerbetovy nebo transesterifikační reakce. Při transesterifikaci se nejvíce používá metanol. V této práci je transesterifikace provedena za použití metanolu, proto je uveden stručný popis tohoto alkoholu [25].

Existují dvě technologie pro přípravu metanolu. Jednou z nich je příprava ze zemního plynu. Přípravu metanolu ze zemního plynu (vzniká pomocí zplyňování), popisují reakce [26]:



Optimální teplota pro tyto reakce je 220–280 °C a tlak 5–10 MPa. Katalyzátorem reakce může být např. Cu, ZnO či Al₂O₃.

Druhá metoda přípravy metanolu využívá jako surovinu biomasu. Metanol má řadu dalších uplatnění. Používá se jako rozpouštědlo, denaturační činidlo pro denuraci ethanolu, přísada do pohonných látek nebo jako samostatná pohonná látka.

2.2.3 Bionafta

Bionafta je směs esterů vyšších mastných kyselin s nízkomolekulárním alkoholem. Nejvíce využívaným alkoholem je metanol, a proto se setkáváme s označením MEŘO (methylester řepkového oleje) v angličtině FAME (fatty acid methylester).

Bionafta je obnovitelný zdroj energie. Lze ji připravit transesterifikací rostlinného oleje, živočišného tuku či odpadních fritovacích olejů. Bionaftu lze označit za ekologické palivo (je netoxická). Emise jsou nižší ve srovnání s motorovou naftou a to především u oxidu uhličitého a prachových částic. Další výhodou bionafty je, že ve srovnání s motorovou naftou má vyšší mazivost. Některé části motoru jsou promazávány pouze palivem, proto bionafta zvyšuje životnost motoru [27,28,29].

Nevýhodou bionafty je její cena, která je z 80 – 85 % tvořena cenou rostlinného oleje. Z tohoto hlediska se snaží výrobci použít stejně efektivní, ale při tom levnější alternativu (odpadní živočišný tuk, filtrovací oleje). Filtrovací olej však musí být zbaven nečistot a nežádoucích zbytků. Jestliže je bionafta dlouho skladována, může dojít k tzv. degradaci. Degradaci dochází oxidací dvojných vazeb v molekulách mastných kyselin, avšak lze ji zpomalit pomocí aditiv. Jako aditiva se často používají antioxidanty [21,28]. Vlivem vzdušné vlhkosti probíhá v bionaftě hydrolýza esterů a nastává tvorba volných mastných kyselin. Volné mastné kyseliny mají tu nevýhodu, že způsobují korozi v palivových systémech [30].

Vlastnosti bionafty se v Evropské unii řídí mezinárodní normou EN 14214/2008. Díky této normě je stanovena kvalita bionafty. Jsou v ní parametry, které musí bionafta splňovat, jako například obsah vody, hustotu, viskozitu, bod vzplanutí, obsah volného glycerolu [12].

2.3. Druhy katalýz při transesterifikaci

2.3.1. Katalýza

Katalýza je proces, při kterém dochází k urychlení chemické reakce vlivem rozpadu aktivovaného komplexu na katalyzátor a produkt. Aktivovaný komplex vzniká během chemické reakce a má nižší aktivační energii. Stechiometrie reakce se vlivem katalyzátoru nemění na rozdíl od mechanismu, který je ovlivněn katalyzátorem. Katalyzátor vstupuje do reakce, nespotebovává se, produkuje tvorbu nestálých meziproductů, které se následně rozpadají na produkt a katalyzátor. Katalyzátor však nemá vliv na Gibbsovu energii a na rovnovážnou konstantu. Negativní působení katalyzátoru na reakci způsobí zpomalení nebo úplné zastavení reakce. Poté tedy nemluvíme o katalyzátoru, ale o látce, která se nazývá inhibitor. Katalyzátory lze rozdělit podle mnoha kritérií. Podle způsobu provedení reakce lze rozdělit katalyzátory například na homogenní, heterogenní a enzymatické.

Transesterifikace může využívat řadu katalyzátorů, které jsou popsány dalších kapitolách. V tabulce č. 3. jsou uvedeny druhy katalyzátorů, jejich výhody a nevýhody. Transesterifikaci

lze uskutečnit i bez použití katalyzátoru. Používá se tzv. superkritický alkohol, což je alkohol, u kterého je stav nad kritickou teplotou a tlakem. Superkritické alkoholy mají nízké difúzní koeficienty, které jsou charakteristické pro chování plynů, ale také vysoké hustoty, což naznačuje na chování kapalin. Reakce probíhá velmi rychle, jelikož probíhá v jedné fázi. Výhodou transesterifikace je, že se získávají čisté produkty. Nevýhodou je, že reakce probíhá při teplotách nad 350°C a tlacích 30-40 MPa.

Tabulka č. 3.: *druhy katalyzátorů*

Druh katalyzátoru	Výhody	Nevýhody
Homogenní bazický	<ul style="list-style-type: none"> • nízké náklady na katalyzátor • dobrá konverze • velmi rychlá reakce 	<ul style="list-style-type: none"> • bočná reakce - zmýdelnění • nelze získat katalyzátor zpět
Homogenní kyselý	<ul style="list-style-type: none"> • dostupnost katalyzátoru • dobrá konverze • nízká citlivost na vlhkost 	<ul style="list-style-type: none"> • volba konstrukčního materiálu • nízká reakční rychlost
Heterogenní (kyselí, bazický)	<ul style="list-style-type: none"> • opětovné použití katalyzátoru • šetrnost k životnímu prostředí 	<ul style="list-style-type: none"> • energetická náročnost provozu • cenově a časově nákladná příprava katalyzátoru
Enzymatický	<ul style="list-style-type: none"> • mírné podmínky reakce • využití bezodpadové technologie • získávání glycerolu bez nákladné separace 	<ul style="list-style-type: none"> • vysoká cena lipáz • nízká konverze • velmi snadná deaktivace katalyzátoru
Bez katalyzátoru	<ul style="list-style-type: none"> • reakce v jedné fázi • vysoká reakční rychlost • vysoká konverze 	<ul style="list-style-type: none"> • vysoká energetická a ekonomická náročnost • vyšší reakční podmínky

Homogenní katalýza

Během homogenní katalýzy se katalyzátor vyskytuje ve stejné fázi jako reakční složky. Homogenní katalyzátory dělíme do dvou skupin: bazické (KOH, NaOH) a kyselá (H₂SO₄, HCl). Větší uplatnění našly v průmyslu bazické katalyzátory, které poskytují vyšší výtěžky esterů. Náklady pro pořízení bazických katalyzátorů je nízká [31]. Aktivita bazického katalyzátoru je snižována vlivem kyselin, které jsou obsaženy v oleji. Během reakce dochází k boční reakci, tzv. zmýdelnění. Jde o reakci, kdy hydroxid alkalického kovu reaguje

s mastnými kyselinami na sodná nebo draselná mýdla. Tyto problémy by měly řešit heterogenní katalyzátory. Nejčastějšími podmínky, při které je uskutečněna bazická homogenní katalýza jsou: 60 °C, 1 hmotnostním procentu katalyzátoru k oleji, molárním poměru metanol/olej 6:1 a 600 otáček za minutu [32].

Mezi homogenní kyselé katalyzátory řadíme H_2SO_4 a HCl . Využívají se pro transesterifikaci olejů s vyšším číslem kyselosti.

Heterogenní katalýza

Heterogenní katalýza je děj, při které se katalyzátor nachází v jiné fázi než výchozí látky. Reakční směs se nejčastěji společně s produkty vyskytuje ve formě kapalné, naopak katalyzátor je ve formě pevné. Oproti homogenní katalýze, reakce s využitím heterogenního katalyzátoru probíhá jen na určitých místech. Tato místa označujeme jako aktivní centra. Během reakce dochází k difúzi reaktantů k aktivnímu centru, adsorpci na aktivní centrum, reakci, desorpci produktů a následné difúzi pryč od povrchu katalyzátoru. Heterogenní katalyzátory lze rozdělit dle jejich vlastností do tří skupin: kyselé, zásadité a oxidačně-redukční. Jestliže dojde k uvolnění aktivní komponenty z bazického heterogenního katalyzátoru, dojde ke tvorbě mýdel a ke snížení výtěžku esteru [33].

Mezi kyselé katalyzátory, které jsou vhodné pro transesterifikaci olejů, obsahující velké množství volných mastných kyselin, řadíme heteropolykyseliny, sulfanový zirkon nebo kyselé zeolity [34,35]. Heterogenní bazické katalyzátory jsou například bazické zeolity, hydrotalcity, směsné oxidy.

Heterogenní katalyzátory mají tu výhodu, že se dají opět použít. Nevýhoda je, že může nastat jejich deaktivace, která může být způsobena několika způsoby. Nejčastěji je deaktivace způsobena vlivem katalytických jedů, koksování nebo spékání katalyzátorů. Deaktivaci lze potlačit optimalizací reakčních podmínek a úpravou výchozích látek [36]. Aby se v případě heterogenní katalýzy dosáhlo stejného výtěžku esteru jako v případě homogenní katalýzy, probíhá reakce za vyšších teplot a tlaku. Dále může nastat problém, že při transesterifikaci dochází k uvolnění aktivní komponenty do reakční směsi.

V dnešní době jsou heterogenní katalyzátory intenzivně studovány. Jejich využití při transesterifikaci, by mělo řešit některé problémy, které nastávají u homogenních katalyzátorů (především boční reakce tzv. zmýdelnění), jelikož k reakci dochází na aktivních místech,

kteřá jsou pevně vázána na katalyzátoru, tak nedochází k tvoření mýdel, které snižovaly výtěžky produktu.

Enzymatická katalýza

Enzymy jsou složité organické molekuly, které katalyzují biochemické reakce nejčastěji v živé soustavě, proto jsou spíše označovány jako biokatalyzátory (přírodní, rostlinné a živočišné). Enzymy způsobují, stejně jako chemické katalyzátory, snížení aktivační energie, ovlivňování reakční rychlosti nikoliv rovnovážný stav. Největší zastoupení enzymů však tvoří proteiny tvořené bílkovinnou částí, která se nazývá apoenzym a nebílkovinnou částí tzv. kofaktorem (vyskytuje se i výjimka, kterou tvoří tzv. ribozomy) [37].

Nejvíce se jako enzymatické katalyzátory při transesterifikaci využívají imobilizované lipázy (např. *Candida antarctica*). Výhodou je, že před samotnou reakcí nemusí být vstupní suroviny upravované. Jsou energeticky nenáročné a lze s nimi pracovat za mírných podmínek. Zvýšená teplota způsobí ztrátu jejich aktivity (denaturace). Separace katalyzátoru je bezproblémová. Pořizovací cena lipáz je vysoká, což je obrovská nevýhoda. Další nevýhoda je jejich snadná deaktivace. K deaktivaci lipázy nastane tehdy, když je vyšší poměr metanol/olej. Nejvýhodnější poměr metanol/olej je 6:1. Při tomto poměru bylo dosaženo nejvyšších výtěžků esterů. Závisí i na době reakce. Optimální je, aby reakce probíhala 48 hodin [38]. Dalšími nevýhodami je nízká konverze a v neposlední řadě nízká reakční rychlost [39].

Během reakcí nevznikají odpady (bezodpadová technologie). Enzymatická katalýza je velmi ekologická, ale průmyslově se zatím nepoužívá.

2.4 Druhy reaktor

Vsádkový reaktor

Vsádkový reaktor se skládá z nádoby, míchadla a teplotní sondy. Jednotlivé komponenty reakční směsi jsou do reaktoru dávkované najednou. Po dobu reakce je nutné, aby byla reakční směs intenzivně míchána. Je důležité vybrat vhodné míchadlo a míchat určitou rychlostí. Při heterogenní katalýze by při nedostatečné rychlosti míchání reakční směsi mohlo dojít k ulpění katalyzátoru na dně reaktoru. Průběh heterogenní katalytické reakce je v tomto případě ovlivněn nedokonalým transportem reakční směsi ke katalyzátoru. Teplota, tlak a složení reakční směsi jsou v průběhu reakce v celém objemu stejné. Z toho plyne, že složení reakční směsi nezávisí na místě, ale na čase.

Vsádkové reaktory se dělí na otevřené a uzavřené. V otevřených reaktorech se využívá atmosférický tlak. V uzavřených vsádkových reaktorech, které se nazývají autoklávy, se využívá vyšších tlaků. Součástí vsádkového reaktoru může být ventil pro odběr vzorků. Vsádkový reaktor je vhodný pro pomalé reakce [40].

Průtokový trubkový reaktor s pevným ložem katalyzátor

Průtokový trubkový reaktor s pístovým tokem se označuje PFR (plug flow reactor). Jedná se o reaktor, ve kterém reakční směs postupuje reaktorem bez podélného mísení a je promíchávána kolmo ke směru toku reakční směsi. Složení reakční směsi se mění dle vzdálenosti, kterou urazí v trubkovém reaktoru (jiné složení na vstupu než na výstupu). Mění se tedy reakční rychlost, která je na vstupu vyšší než na výstupu. Se vzrůstající délkou reaktoru klesá koncentrace výchozích látek [40].

Trubkový reaktor může být bez výplně a nebo může obsahovat pevný katalyzátor. Trubkový reaktor se využívá pro reakce, při kterých se očekává hodnota aktivační energie vysoká [40]. Dále se uplatňuje pro následné reakce, které probíhají na pevném katalyzátoru. Nevýhodou je pořizovací cena [40].

2.5 Principy experimentálních metod

Pro studium a charakterizaci hydrotalcitů, směsných oxidů, existuje mnoho analytických metod. V této kapitole budou uvedeny metody, kterými byly charakterizovány katalyzátory Mg-Fe a Mg-Al, které byly syntetizovány z dusičnanů jako prekurzorů.

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Tato analytická metoda se používá pro charakterizaci pevných krystalických látek (struktura, tvar velikost částic). Využívá se rentgenové záření o vlnové délce 0,01 až 1 nm, což je přibližně stejná vzdálenost krystalografických rovin. Při XRD dochází k tomu, že rentgenové vlny dopadají na krystalografické roviny, od kterých se odráží. Měří se intenzita odraženého světla v závislosti na úhlu otočení vzorku [31].

Termogravimetrická analýza (TGA) – hmotnostní spektroskopie (MS)

Metoda je založena na studiu závislosti hmotnosti vzorku nebo relativní změně hmotnosti vzorku, na změně teploty nebo na času. Do kelímku nejčastěji z platiny nebo korundu se nadávkuje vzorek. Určí se teplotní program (ohřev či chlazení) lineární rychlostí. Měření probíhá v atmosféře (inertní nebo oxidační), která je volitelná. Jako inertní prostředí se

využívá dusík nebo argon. V případě oxidačního prostředí je nejlevnější i nejvýhodnější použít vzduch. Touto metodou lze stanovit obsah vlhkosti ve vzorku, teplotní stabilitu vzorku a stanovení čistoty chemických sloučenin [32].

Hmotnostní spektrometrie je fyzikálně-chemická metoda, která slouží k analýze a stanovení elementárního složení vzorku nebo molekuly. Princip je takový, že látky se ionizují buď měkčím nebo tvrdým ionizátorem, čímž se i rozpadají na fragmenty. Dále se separují a analyzují. Separace probíhá na detektoru na základě rozdílného m/z , kde m je hmotnost a z je náboj. Následně vybrané ionty jsou detekovány na vhodném analyzátoru [41].

Izoterma

Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett a Edward Teller v roce 1938 v rámci svých experimentů vyslovili formulaci pro popis izotermy. Jedná se o matematický model, který kvantitativně popisuje fyzikální adsorpci plynu do více vrstev na povrchu pevných látek. BET metoda umožňuje změřit specifické plochy povrchu disperzních a porézních materiálů [34].

Specifická plocha povrchu tuhé látky má jednotku m^2/g . U neporézních materiálů se specifický povrch pohybuje v intervalu od desetin do desítek m^2/g , závisí však na velikosti částic. Bylo zjištěno, že čím je menší velikost částic, tím vykazují větší povrch. Specifický povrch porézních materiálů se pohybuje v rozsahu stovek až tisíců m^2/g . Velikost póru je definována jako nejmenší vzdálenost protilehlých stěn (tzv. efektivní velikost póru). Dle velikosti pórů existují tři skupiny: mikropóry (< 2 nm), mesopóry (2 – 50 nm) a makropóry (nad 50 nm). Objem pórů je objem všech kanálů, mezer uvnitř porézní pevné látky a vyjadřuje se nejčastěji v jednotkách cm^3/g .

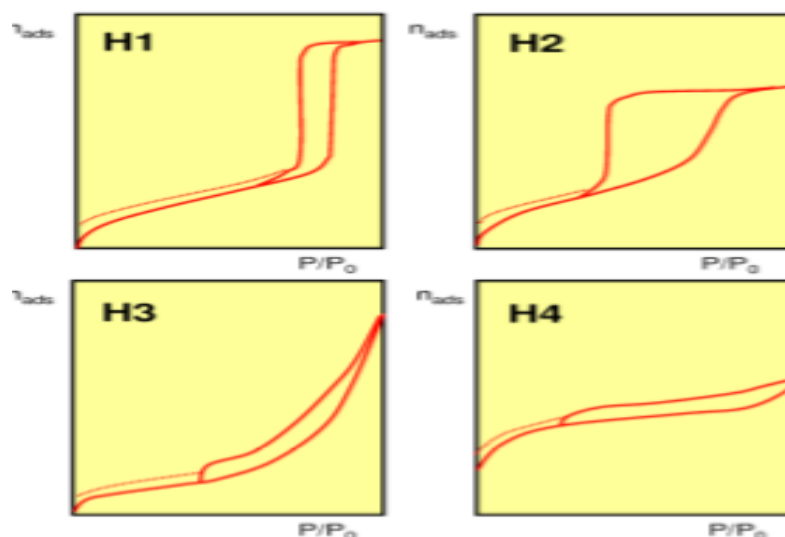
Tabulka č. 4: *charakterizace izoterem*

Typ izotermy	charakterizace
Izotermy typu I	Konkávní průběh, nízké relativní tlaky, vyskytuje se u mikroporézních materiálů,
Izotermy typu II	za nízkých tlaků konkávní k ose tlaku a u vysokých tlaků konvexní. Tento typ izotermy je typický pro neporézní či makroporézní adsorbenty
Izoterma typu III	je konvexní v celém rozsahu tlaků

Izoterma typu IV	Začátek křivky je shodný s typem II, vyšší tlak, vykazuje hysterezní smyčku (čtyři typy)
Izoterma typu V	je konvexní, hystereze, není běžná
Izoterma typu VI	tzv. schodovitá izoterma, je velmi vzácná a souvisí s vrstvo-vrstvovou adsorpcí na velice jednotných površích

Izotermy se dělí do šesti skupin dle průběhu adsorpce a reakčních podmínek. Charakterizace jednotlivých izoterm je uvedena v tabulce č. 4 [42].

Hysterezní smyčky mají různé tvary, které závisí na velikosti, tvaru pórů a umístění v izotermní křivce. Definují se čtyři typy hysterezních smyček, které jsou uvedeny na obr.4.



Obrázek 4. Hysterezní smyčky [42].

- H1 hysterezní smyčka: její průběh je téměř kolmý (kolmé schody, které jsou rovnoběžné na adsorpční a desorpční křivce). Tato smyčka se často vyskytuje u materiálů s válcovitými póry.
- H2 hysterezní smyčka: správný popis této hysterezní smyčky není jednoduchý a je předmětem intenzivního studia.
- H3 hysterezní smyčka: vyskytuje se u materiálu s deskovitými částicemi, které vytvářejí v meziprostoru štěrbinové póry.

- H4 hysterezní smyčka: tato smyčka je charakteristická pro materiály s úzkými štěrbinovými póry. Od smyčky H3 se liší v tom, že velikost pórů se vyskytuje v intervalu, který je charakteristický pro mikropóry [42].

Emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Jedná se o analytickou metodu, která slouží ke stanovení koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Analyzovaný vzorek je převeden do roztoku, který je následně zmlžen. Vzniklá mlha je unášena proudem argonu do hořáku, kde je teplota argonového plazmatu 6 000 – 10 000 K. Při této teplotě dochází k zániku chemických vazeb a odpaření rozpouštědla. V plazmatu dochází k excitaci elektronů z nižší energetické hladiny do vyšší. Excitace je však nestabilní a dochází k návratu vybuzených elektronů na svoji původní energetickou hladinu. Při návratu dochází k emitaci světla o určité vlnové délce. Emitované světlo je podle velikosti vlnových délek rozděleno na monochromátoru. Z rozděleného světla jsou fotony vedeny na detektor, který převádí intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita signálu, vznikajícího přechodem energetických stavů analyzovaného prvku pak odpovídá množství prvku, přítomného v analyzovaném roztoku.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Tato metoda se používá pro studium povrchových vrstev vzorků. Mikroskop využívá elektromagnetické pole, ve kterém dochází k ohybu a lomu elektronového paprsku. Žhavená katoda emituje elektrony, které jsou urychleny elektrickým napětím. Pomocí elektromagnetických kondenzorových čoček se vytváří primární elektronový paprsek. Paprsek skenuje povrch vzorku souběžně s elektronovým paprskem v pozorovací obrazovce. Mikroskop obsahuje elektromagnetické cívky, které umožňují skenování povrchu vzorku díky vychýlení primárního elektronového paprsku. Informace o povrchu materiálu jsou získané pomocí sekundárních elektronů, které jsou vybuzeny z primárního svazku. *SEM* pracuje za vysokého vakua [43].

Plynová chromatografie (GC)

Plynovou chromatografií řadíme mezi analytické separační metody. Využívají se dvě fáze: stacionární (oxid hlinitý, silikagel nebo polymerní sorbenty) a mobilní (helium nebo dusík). Vzorek je do kolony zaváděn pomocí mikrostříkačky do předem vyhřátého prostoru, ze kterého se ihned odpaří. Proudem nosného plynu je unášena do chromatografické kolony, která je umístěna v termostatu. Teplota termostatu je volena dle stanovovaných látek, avšak měla

by se pohybovat v blízkosti středního bodu varu dělených látek. Látky se separují v koloně na základě afinity ke stacionární fázi. Dle toho se dělí látky na málo zadržující a silně zadržované. Látky málo zadržené vychází z kolony jako první s krátkým elučním časem, silně zadržované látky vycházejí z kolony později. Takto rozdělené látky se vedou z kolony do detektoru, který se volí dle vlastností měřených látek. Nejvyužívanějšími detektory jsou teplotně-vodivostní, plamenově-ionizační [44]

3. Experimentální část

3.1 Příprava hydrotalcitů

V této části je popsána syntéza hydrotalcitů Mg-Fe, která byla provedena z různých prekurzorů. Předpokládaný molární poměr u všech na syntetizovaných hydrotalcitů byl 3:1.

Seznam chemikálií

Syntéza	Název	Vzorec	Mr, g/mol
Příprava katalyzátorů	Hydroxid draselný	KOH	56,11
	Uhličitan draselný	K ₂ CO ₃	138,11
	Dusičnan hořečnatý	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	256,41
	Dusičnan železitý	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	404,00
	Síran hořečnatý	Mg(SO ₄) ₂ .7H ₂ O	246,48
	Síran železitý	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .7H ₂ O	399,88
	Chlorid hořečnatý	MgCl ₂ .7H ₂ O	203,31
	Chlorid železitý	FeCl ₃ .6H ₂ O	270,29
	Bromid železitý	FeBr ₃	296,56
	Bromid hořečnatý	MgBr ₂ .6H ₂ O	292,20
Transesterifikace	Řepkový olej	-	881,00
	Metanol	CH ₃ OH	32,04

Syntéza Mg-Fe hydrotalcitů

V kapitole 2.1.1 jsou uvedené jednotlivé metody příprav hydrotalcitů. V této práci jsem využila metodu koprecipitační.

Mg-Fe hydrotalcit byl syntetizován koprecipitační metodou v dvouplášťovém reaktoru. Syntéza probíhala při laboratorní teplotě 25 °C. Byl připraven roztok bází a roztok kationtů. Roztok bází byl připraven rozpuštěním 60 g NaOH a 7,9 g Na₂CO₃ v 500 ml deionizované vody. Druhý roztok vznikl rozpuštěním prekurzorů v 500 ml deionizované vodě. Jednotlivé prekurzory jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Do reaktoru bylo přidáno 250 ml deionizované vody a kationtový roztok byl dávkován membránovým čerpadlem (8 ml min⁻¹). Do reaktoru byl přidán alkalický roztok tak, aby pH směsi bylo udržováno na konstantní hodnotě 10. Směs byla intenzivně míchána hřídelovým míchadlem (1400 otáček za minutu). Po přidání celého množství kationtového roztoku se reakční směs nechala intenzivně míchat 24 hodin při stejné teplotě. Vytvořený hydrotalcit byl oddělen od reakční směsi filtrací. Dále byl promyt deionizovanou vodou, dokud pH filtrátu není 7 a sušen 24 hodin při 80 °C.

Tabulka č. 5: navážky použitých prekurzorů

Prekurzor	Navážka, g
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100,16
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	52,22
$\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70,61
$\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	125
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29,93
FeBr_3	11,04
$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25,00

Příprava směsných oxidů

Jak bylo zmíněno v kapitole 2.1.2, vlivem teploty dochází k narušení vrstevnaté struktury hydrotalcitů a ke vzniku směsných oxidů. Kalcinace pro všechny připravené hydrotalcity Mg/Fe v molárním poměru 3:1, byla provedena stejným způsobem. Vzorek byl nadávkován do kalcinační misky a následně byl umístěn do muflové pece Habermann. Teplotní program kalcinace byl sestaven ze dvou částí. Nejprve byl hydrotalcit zahříván rychlostí 5 °C/min po dobu 100 minut, čímž bylo po tomto čase dosaženo teploty 500 °C, při které byl následně hydrotalcit ponechán 4 hodiny. Takto připravené směsné oxidy byly využity jako katalyzátory při transesterifikaci řepkového oleje.

3.2 Transesterifikace

3.2.1 Transesterifikace vsádkovém reaktoru

Transesterifikace byla měřena ve vsádkovém reaktoru značky Parr 4560-ovladač od firmy Parr Instrument Company, který je na obrázku č. 5. Byla připravena reakční směs smícháním 25 g oleje, 28 ml metanolu (tj. molární poměr metanol/ olej 24:1), dále byl do reaktoru přidán 1 g katalyzátoru. Po nadávkování reakční směsi se reaktor sestavil. Poté byl zapnut ohřev. Jakmile bylo dosaženo 120 °C, bylo zapnuto míchání (300 rpm) a tím byla zahájena reakce, která probíhala 8 hodin. Tlak v reaktoru byl v průběhu reakce kolem 500 kPa. Po ukončení reakce byla u vzorku provedena filtrace za sníženého tlaku a zároveň byla provedena tzv. demetanolýza. Při demetanolýze dochází k odstraňování přebytečného metanolu díky stálému míchání filtrátu při teplotě 100 °C a sníženému tlaku. Zbytek reakční směsi byl kvantitativně převeden na fritu a byl zfiltrován. Získaný filtrát byl převeden do děličky, ve které se případně

rozdělila esterová a glycerolová fáze. Poté byly vzorky analyzovány na plynové chromatografii, kde bylo zjištěno jednotlivé zastoupení mono-, di-, triglyceridů a ester.



Obrázek 5. *Vsádkový reaktor*

3.2.2 Transesterifikace v průtokovém reaktoru

Transesterifikace řepkového oleje s methanolem byla provedena v komerčním nerezovém reaktoru s pevným ložem Parr (délka: 820 mm, průměr vložky: 9,4 mm) s kontrolorem 4871 je zobrazen na obr.6. Transesterifikace v průtokovém reaktoru byla založena na zjištění vlivu zatížení katalyzátoru, které se označuje WHSV (weigh hour space velocity), vlivu teploty a životnosti katalyzátorů.



Obrázek č. 6: *Průtokový trubkový reaktor s pevným ložem katalyzátor*

1. zátěžový test: po nadávkování katalyzátoru do trubkového reaktoru byl zahájen nástřik řepkového oleje 5 g/h a metanolu 4,5 g/h. Reakce probíhala při 115 °C a 128 hodin. Po uplynutí 32 hodin byl zvýšen průtok oleje na 10 g/h a methanolu na 8,75 g/h. Po 68 hodinách byl zvýšen průtok oleje na 15 g/h a metanolu na 13,11 g/h. Po uplynutí dalších 32 hodin, byl snížen průtok oleje na 5 g/h a metanolu na 4,5g/h. První dva vzorky byly odebrány po 6 hodinách, poté po 4 hodinách a poslední dva po 6 hodinách. Po odebrání posledního vzorku byla reakce ukončena. Byla snížena teplota na 100 °C za průtoku dusíku, reaktor byl odtlakován a poté byl proveden proplach xylenem

2. Teplotní zkouška: po nadávkování katalyzátoru do trubkového reaktoru byl zahájen nástřik řepkového oleje 5 g/h a metanolu 4,5 g/h. Reakce probíhala při 115 °C 32 hodin a vzorky byly odebrány každé 4 hodiny. Po uplynutí 32 hodin, byla zvýšená teplota na 150 °C a opět byly odebrány vzorky po 4 hodinách. Po dalších 32 hodinách byla zvýšena teplota na 200 °C. Po této době došlo ke snížení teploty na 115 °C a vzorky byly odebrány po 6 hodinách, poslední dva vzorky se odebíraly po 4 hodinách. Reakce probíhala 128 hodin. Po

ukončení reakce byl reaktor chlazen pomocí průtoku dusíku na teplotu 100 °C, reaktor byl odtlakován a poté byl proveden proplach xylenem.

3. dlouhodobý test – životnost katalyzátoru: po nadávkování katalyzátoru do trubkového reaktoru byl zahájen nástřik řepkového oleje 5 g/h a metanolu 4,5 g/h. Reakce probíhala při 115 °C 326 hodin a vzorky byly odebírány každé 4hodiny. Po ukončení reakce byl reaktor promytý xylenem.

3.3 Charakterizace materiálů

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD vzorků byla měřena panem Doc. Ing. Ludvíkem Benešem, CSc. na difraktometru D8 Advance od firmy Bruker AXS, který využívá Cu-K α katodu. Dále se uplatňuje sekundární záření. Množství analyzovaného směsného oxidu bylo v rozmezí 1-50 μ m. Měření bylo provedeno na katedře fyzikální chemie na Univerzitě Pardubice.

Termogravimetrická analýza (TGA) – hmotnostní spektroskopie (MS)

TGA měření bylo provedeno v Unipetrolu výzkumně vzdělávacím centru. Měření provedla paní Mgr. Romana Velvarská Do otevřeného hliníkového kelímku bylo nadávkováno 20 mg vzorku, který byl vložen do TG přístroje. Rychlost teplotního nárůstu byl 10 °C/min z laboratorní teploty. Měření proběhlo v atmosféře dusíku (20 cm³/min.)

Emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Kovy byly změřeny na emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem Agilent 725 ICP OES po předchozí miner alizaci vzorku. Jde o simultánní přístroj s optickou detekcí, ale lze použít i jiný druh ICP s vhodnou citlivostí na dané prvky. Měření provedla paní Ing. Lenka Konrádová na Unipetrolu výzkumně vzdělávacím centru.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie byla měřena na přístroji JEOL JSM 5500LV panem Ing. Milanem Vlčkem, CSc. ve společné laboratoři pevných látek na Univerzitě Pardubice. Přístroj provádí povrchovou charakterizaci vzorku s rozlišením až 4 nm a zvětšením 18 – 300 000x. Povrch se pozoruje ve zpětně odražených elektronů, při čemž mohou být viděny různé fáze či nehomogenita. Přístroj pracuje při nízkém tlaku 1-270 Pa. Pro identifikaci kovů a určení molárního poměru je k přístroji JEOL JSM 5500LV připojen EDX (rentgenově energiově disperzní) mikroanalyzátozem IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10). Přístroj je zobrazen na obr. 7.



Obrázek č. 7: Skenovací elektronový mikroskop s rentgenovým energiově disperzním analyzátozem

N₂-fyzisorbce

Byla změřena izotermy, ze které byl spočítán specifický povrch materiálů a velikost pórů. Měření provedl pan Ing. Jan Šafář, CSc. na Unipetrolu výzkumně vzdělávacím centru.

Plynová chromatografie

Obsah mono-, di-, triacylglyceridů, methylesteru a volného glycerolu lze stanovit pomocí plynové chromatografie. Byl použit plynový chromatogram GC 2010 od firmy Shimadzu s plamenově ionizačním detektorem. Plamen tohoto detektoru byl tvořen směsí vodíku a vzduchu. Plynový chromatograf obsahuje kapilární kolonu, která je z nerezové oceli MET-Biodiesel od firmy Sigma-Aldrich a tvoří stacionární fázi kolony. Mobilní fázi představuje helium (10 ml/min.). Vzorek pro analýzu byl připraven z esterové fáze (10–100 mg), k níž bylo nadávkováno 100 μ l derivatizačního činidla (N-metyl-N-(trimetylsilyl) trifluoroacetamid). Poté byl vzorek důkladně promíchán na třepačce po dobu 15 min. Po 15 min. byl ke vzorku přidán n-hexan (8 ml) a opět byl důkladně promíchán. Takto připravený vzorek byl analyzován na chromatografu. Pomocí Hammiltnovi mikrostříkačky, která je umístěna v autosampleru, byl proveden nástřik vzorku (1 μ l). Složení esterové fáze (mono-, di-, triacylglyceridy, methylester a volný glycerol) bylo zjištěno metodou kalibrační přímky.

4. Výsledky a diskuze

Cílem této práce bylo studium a porovnání vlastností Mg-Fe a Mg-Al směsných oxidů syntetizovaných z dusičnanů příslušných kovů jako prekurzorů a studium jejich katalytických vlastností v transesterifikaci řepkového oleje v průtokovém a vsádkovém reaktoru. Dále byl studován vliv použitých prekurzorů (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- a Br^-) při transesterifikaci řepkového oleje s metanolem. Jednotlivé hydrotalcity a směsné oxidy byly charakterizovány několika technikami (XRD, TGA-MS, SEM atd.). Z charakterizace vzorků bylo pozorováno jak se mezi sebou liší v jednotlivých charakterizacích (specifický povrch, velikost krystalitů, úbytek hmotnosti atd.), a který z nich je neaktivnější při transesterifikaci.

V následujícím textu budou uvedeny zkratky HT – hydrotalcit (např. HT_Mg-Fe_NO₃, je označení pro hydrotalcit Mg-Fe, který byl syntetizován z dusičnanů) a HTc – směsný oxid (HTc_Mg-Fe_NO₃, při čemž se jedná o směsný oxid Mg-Fe syntetizovaného z dusičnanů).

4.1 Transesterifikace v průtokovém reaktoru

Mg-Al směsné oxidy jsou více studovány než směsné oxidy Mg-Fe. Jen málo publikací se zabývá průtokovým reaktorem s využitím směsných oxidů jako katalyzátorů. Mnoho studií je zaměřeno na směsné oxidy Mg-Fe syntetizované z dusičnanů, kde výtěžek esteru byl cca 60 % ve vsádkovém reaktoru. Cílem této práce bylo porovnat výtěžek esterů, získaného v průtokovém a ve vsádkovém reaktoru a srovnat s výtěžkem pro Mg-Al směsný oxid.

Hydrotalcity Mg-Fe a Mg-Al s konstantním molárním poměrem 3:1, byly syntetizovány z dusičnanů jako prekurzorů. Kalcinací těchto hydrotalcitů, došlo ke vzniku směsných oxidů, které byly testovány v transesterifikaci řepkového oleje methanolem v průtokovém reaktoru. Hydrotalcity i směsné oxidy byly charakterizovány technikami, jako je XRD, TGA-MS, SEM a jiné. Transesterifikace byla měřena při různém zatížení katalyzátoru (WHSV- weigh hour space velocity), reakční teplotě a byl proveden dlouhodobý katalytický test pro posouzení životnosti katalyzátorů. Stabilita katalyzátoru byla určena pomocí metody ICP viz. kap. 2.5.

Jen málo směsných oxidů, bylo studováno v průtokovém reaktoru. Směsný oxid Zn-Al s molárním poměrem 2:1 byl testován v průtokovém reaktoru [45]. L.Bournay a kolektiv testovaly také směsné oxidy Zn-Al, ale bez jakékoliv charakterizace katalyzátorů a nebyla zveřejněna specifikace transesterifikačních podmínek [46]. Další studie je zaměřena na testování komerčních Mg-Al hydrotalcitů (Pural © MG76) při transesterifikaci sójového oleje s metanolem nebo W. Jindaponem publikoval transesterifikaci palmového oleje methanolem

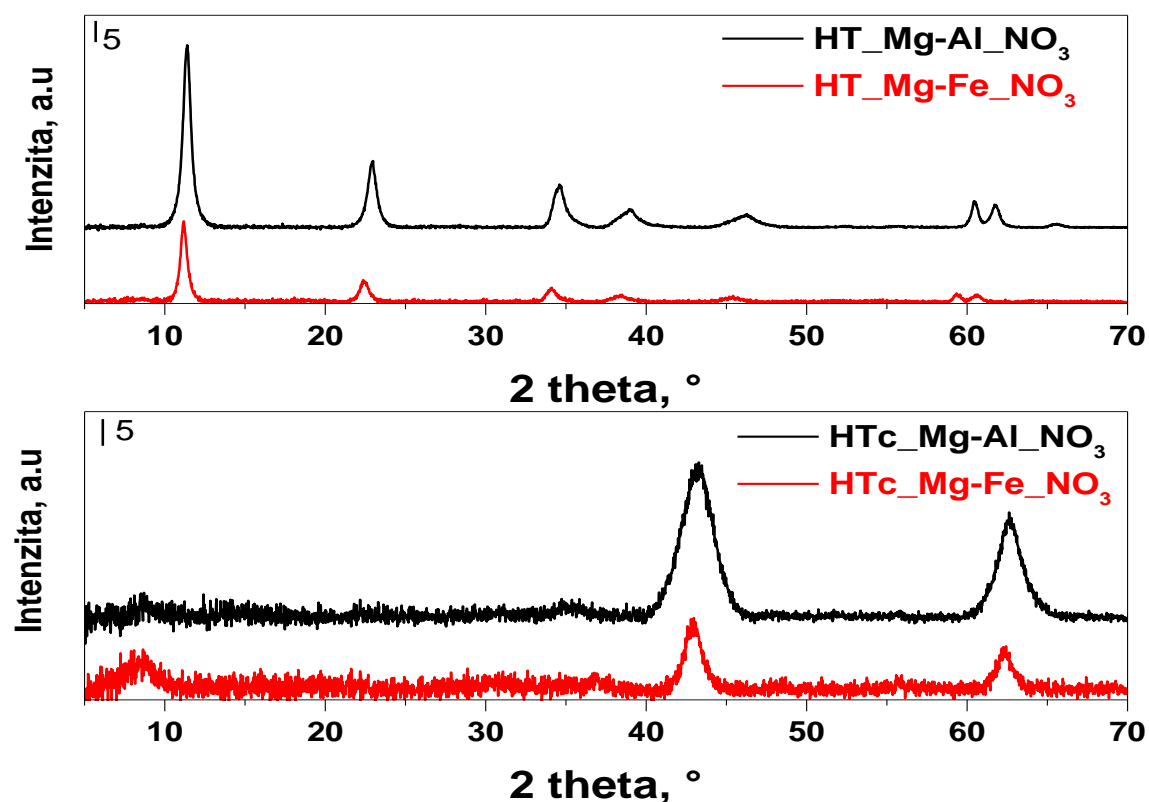
katalyzovaným extrudátem směsi sloučenin Ca, Zn a Al. Extrudát byl kalcinován při 400 °C a při této teplotě došlo ke vzniku CaO jako hlavní aktivní fáze [47], která byla dispergována na povrchu nosiče oxidu hlinitého.

4.1.2 Charakterizace hydrotalcitů a směsných oxidů

Ověření struktury hydrotalcitů

XRD:

Struktura HT a HTc byla charakterizována pomocí XRD. V případě hydrotalcitů (obr. 8) byly difrakční linie pozorovány v úhlu $2\theta \approx 11,6, 23,2, 34,1, 38,2, 59,9$ a $60,9^\circ$ [48], což jsou typické hodnoty pro vrstevnaté materiály a tak byla potvrzena tvorba HT. Difrakční diagram kalcinovaných hydrotalcitů (HTc) při 500 °C je znázorněn na obr.8.



Obrázek č. 8: Difraktogramy HT a HTc

Byly pozorovány intenzivní difrakční linie při 43,0 a 62,5 °, které jsou typické pro fázi MgO [49,50] a tak byla potvrzena tvorba směsných oxidů [51]. Vyšší intenzita linií znamená vyšší krystalitovou fázi MgO, která nebyla začleněna do HTc [52]. Mřížkové parametry a a c hydrotalcitové mřížky, které byly vypočteny na základě d_{003} a d_{110} (z difrakčních linií při 11,6

a 59,9 °), jsou uvedeny v tabulce č.6. Oba parametry jsou v rozmezí hodnot publikovaných pro čisté hydrotalcitové fáze a byly vyšší pro HT_Mg-Fe_NO₃ než HT_Mg-Al_NO₃, což bylo způsobeno větším iontovým poloměrem železa (0,535 Å pro hliník a 0,845 Å pro železo) [47].

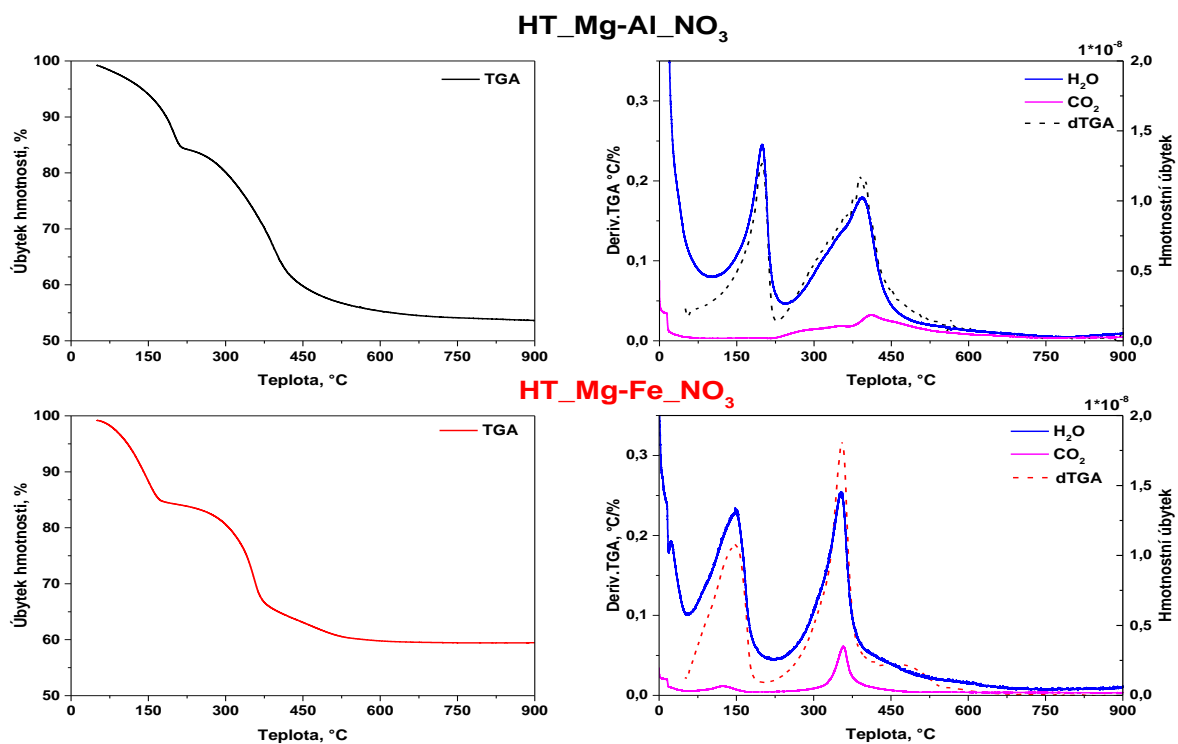
Velikost krystalitů (D) HT a HTc je uvedena v tabulce č. 6. Velikost krystalitů HT byla vypočítána z difrakční linie 11,6 ° a HTc 62,5. Po kalcinaci obou materiálů se velikost krystalitů snížila, jak je uvedeno v tabulce č. 6 [53].

Tabulka č. 6.: Velikost částic HT a HTc zjištěné pomocí XRD metody

Materiál	Hydrotalcit			Směsný oxid
	<i>a, nm</i>	<i>c, nm</i>	<i>D, nm</i>	<i>D, nm</i>
Mg-Al_NO ₃	0,31	2,34	14,10	0,6
Mg-Fe_NO₃	0,31	2,41	16,30	0,8

Termogravimetrická analýza (TGA)

Pomocí TGA byla studována přeměna hydrotalcitů HT_Mg-Al_NO₃, HT_Mg-Fe_NO₃ syntetizované z dusičnanů jako prekurzorů na příslušný směsný oxid. S rostoucí teplotou dochází k rozkladu materiálu. Rozklad probíhá ve třech následných krocích, viz. obrázek č. 6 [49]. V prvním kroku, který nastává v teplotním intervalu 40-200 °C, dochází ke ztrátě vody, která je obsažena v aniontové vrstvě a fyzikálně adsorbovaná [54]. V teplotním intervalu 200-400 °C nastává druhý krok rozkladu, který je připisován ke ztrátě vody vázané na hydroxylové skupiny a rozklad uhličitánů v aniontové vrstvě [55]. Zbytek vrstevnaté struktury se rozkládá při teplotách 400-600 °C, což je znázorněno na TGA křivce 3 skokem a dochází k tvorbě směsných oxidů [55]. Záznam z TGA-MS je na obr. č. 7. Maximální teploty (T_{max}) a úbytek hmotnosti (w) byly vypočteny z derivačního záznamu TGA křivek pro každý krok (tabulka 7). V případě Mg-Al_NO₃ hydrotalcitu byly stanoveny pouze dva kroky. Kromě toho maximální teplota pro každý stupeň a celková ztráta hmotnosti byla pro HT_Mg-Al_NO₃ vyšší než pro hydrotalcit Mg-Fe_NO₃, tj. hydrotalcit Mg-Al_NO₃ byly stabilnější [56]



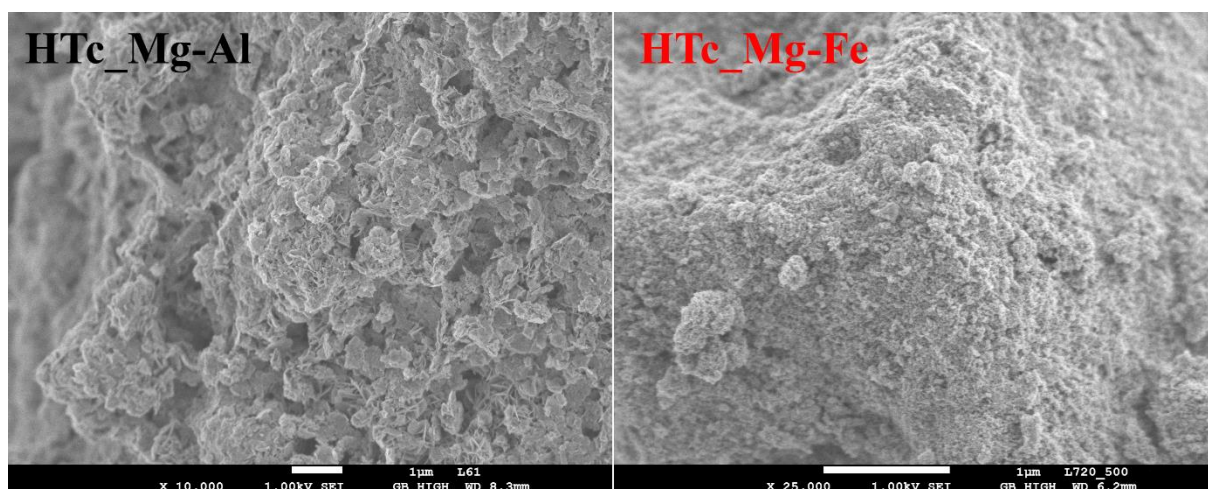
Obrázek č. 8: Proces kalcinace hydrotalcitů Mg-Al, Mg-Fe

Tabulka č. 7 : Výsledky TGA pro hydrotalcity

Hydrotalcit	První krok		Druhý krok		Třetí krok		Celkový úbytek hmotnosti
	T_{max1} , °C	w_1 , hm.%	T_{max2} , °C	w_2 , hm.%	T_{max3} , °C	w_3 , hm.%	
HT_Mg-Al_NO ₃	200,1	15,05	308,3	22,5	-	-	38,0
HT_Mg-Fe_NO ₃	147,4	12,32	321,3	21,84	480,1	10,46	44,6

SEM:

Pomocí metody SEM byly pořízeny mikrofotografie vzorků. Na obrázku č.9 jsou mikrofotografie směsných oxidů HTc_Mg-Al_NO₃, HTc_Mg-Fe_NO₃, na kterých lze vidět rozpad vrstevnaté struktury, ke které došlo vlivem kalcinační teploty. Směsné oxidy připravené z hydrotalcitů s molárním poměrem 3:1 mají vysokou krystalinitu, jak bylo uvedeno v publikaci [57].



Obrázek č. 9.: Mikrotografie směsných oxidů HTc_Mg-Al_NO₃, HTc_Mg-Fe_NO₃

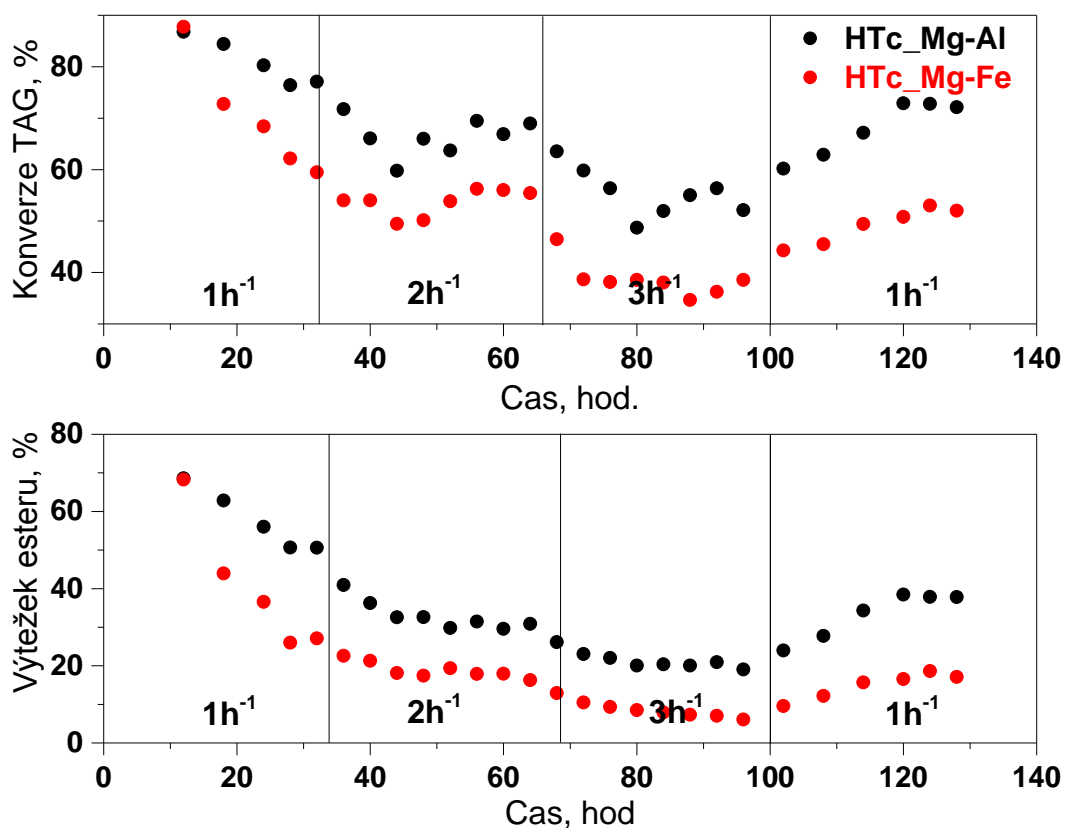
N₂-fyzikální adsorpce

Na základě měření adsorpčních izoterm a následné jejich vyhodnocení metodou BET byl zjištěn specifický povrch, který byl vyšší u HT_Mg-Fe_NO₃ (95,3 m²/g) než u HT_Mg-Al_NO₃ (60,9 m²/g). Po kalcinaci obou materiálů se velikost krystalitu snížila, zatímco specifický povrch se zvýšil, protože plocha povrchu se zvyšuje se snižováním velikosti částic. Byly publikovány různé hodnoty S_{BET} z HT_Mg-Fe_NO₃: přibližně 150 m² g⁻¹ pro všechny molární poměry Mg/Fe [58]. Naopak, nižší hodnoty specifického povrchu (19-45 m² g⁻¹) byly stanoveny u molárního poměru Mg/Fe od 1,4:1 do 1,6:1 [59]. V případě Mg/Al byl stanoven specifický povrch HT v rozmezí 137 až 121 m² g⁻¹ pro molární poměr Mg/Al od 2:1 do 4:1 a po následné kalcinaci došlo k jeho mírnému zvýšení (171 až 159 m² g⁻¹) [60]. Na druhou stranu Vulić a kolektiv publikoval S_{BET} vyšší než ostatní autoři: 250 m² g⁻¹ pro směsné oxidy Mg-Al_NO₃ kalcinované při teplotě 500 °C s molárním poměrem 2,3:1. Proto je hodnota S_{BET} diskutabilní a pravděpodobně závisí na dalších podmínkách syntézy.

4.1.3 transesterifikace v průtokovém reaktoru

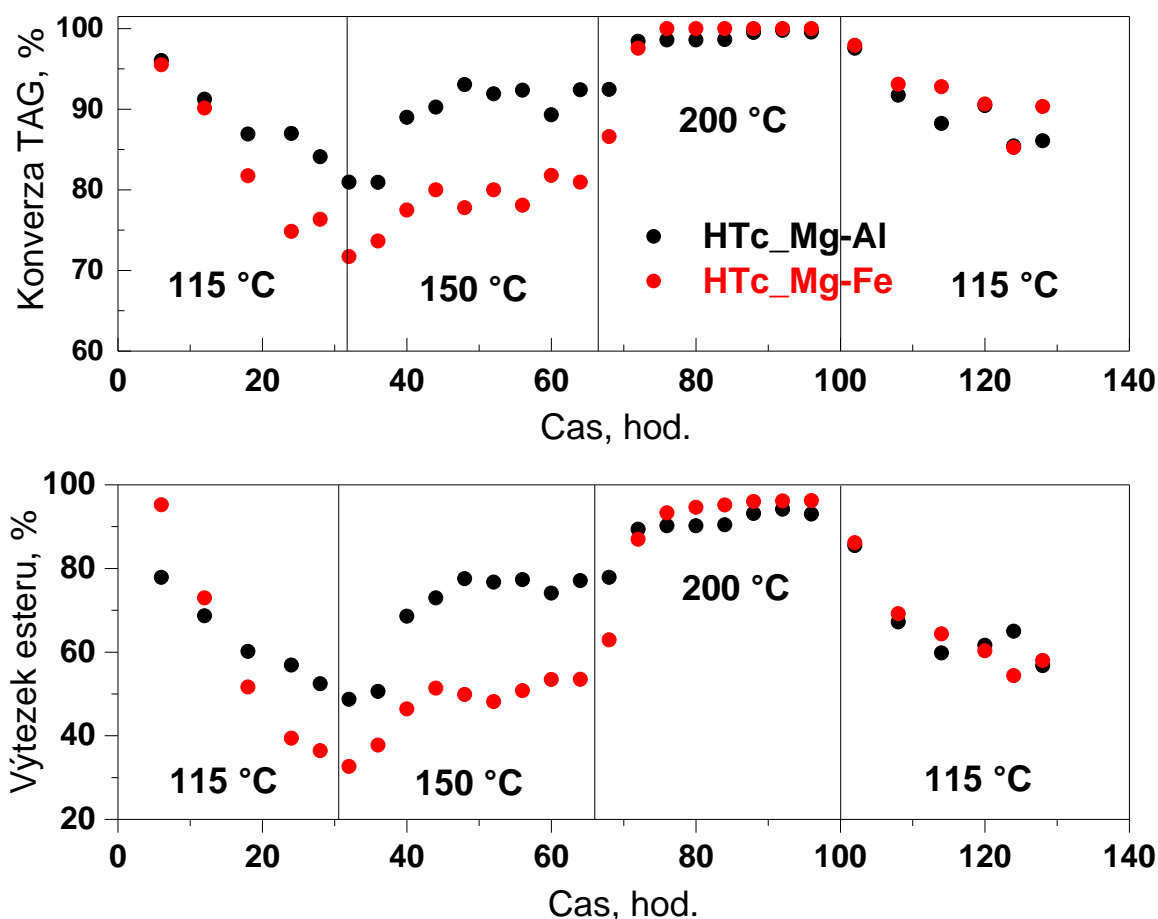
Byl studován vliv zatížení katalyzátoru (WHSV) a různé teploty HTc_Mg-Al_NO_3 a HTc_Mg-Fe_NO_3 . Molární poměr methanol/olej byl 24:1 [61]. Tento poměr byl použit na základě obecných výsledků předchozích prací, které byly studovány na katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice.

WHSV bylo měněno z 1, 2 a 3 h^{-1} (reakční doba 32 hodin pro každou WHSV) a WHSV 1 h^{-1} se nakonec opakovala k ověření stability katalyzátoru (obr. 10). Bylo zjištěno, že výtěžky esterů a konverze triacylglyceridů se snížily se zvýšením WHSV. V případě směsných oxidů Mg-Al konverze triacylglyceridů dosáhla 78% 1 h^{-1} a snížila se na 68% pro 2 h^{-1} , poté na 55% pro 3 h^{-1} . Výtěžek methylesterů byl však nižší a rychleji klesal z přibližně 60% pro WHSV 1 h^{-1} až 25% pro WHSV 3 h^{-1} , protože se vytvořily diacylglyceridy a monoacylglyceridy.



Obrázek č.10.: zatížení katalyzátorů (WHSV)

Aktivita katalyzátoru HTc_Mg-Fe byla nižší, což odpovídá nižší celkové bazicitě [61]. HTc_Mg-Fe než HTc_Mg-Al. Navíc byla určena stabilita obou katalyzátorů. Bylo zjištěno, že množství vyloučených kationtů vzrůstá s rostoucím WHSV pro směsné oxidy Mg-Al. Celkové množství vyloučených kationtů bylo 3,5 hm. % hořčíku a 2,1 hm.% hliníku. Na druhé straně množství vyloučených kationtů ze smíšených oxidů Mg-Fe bylo nižší o 2,4 hm. % hořčíku a 0,5 hm. % železa [61].



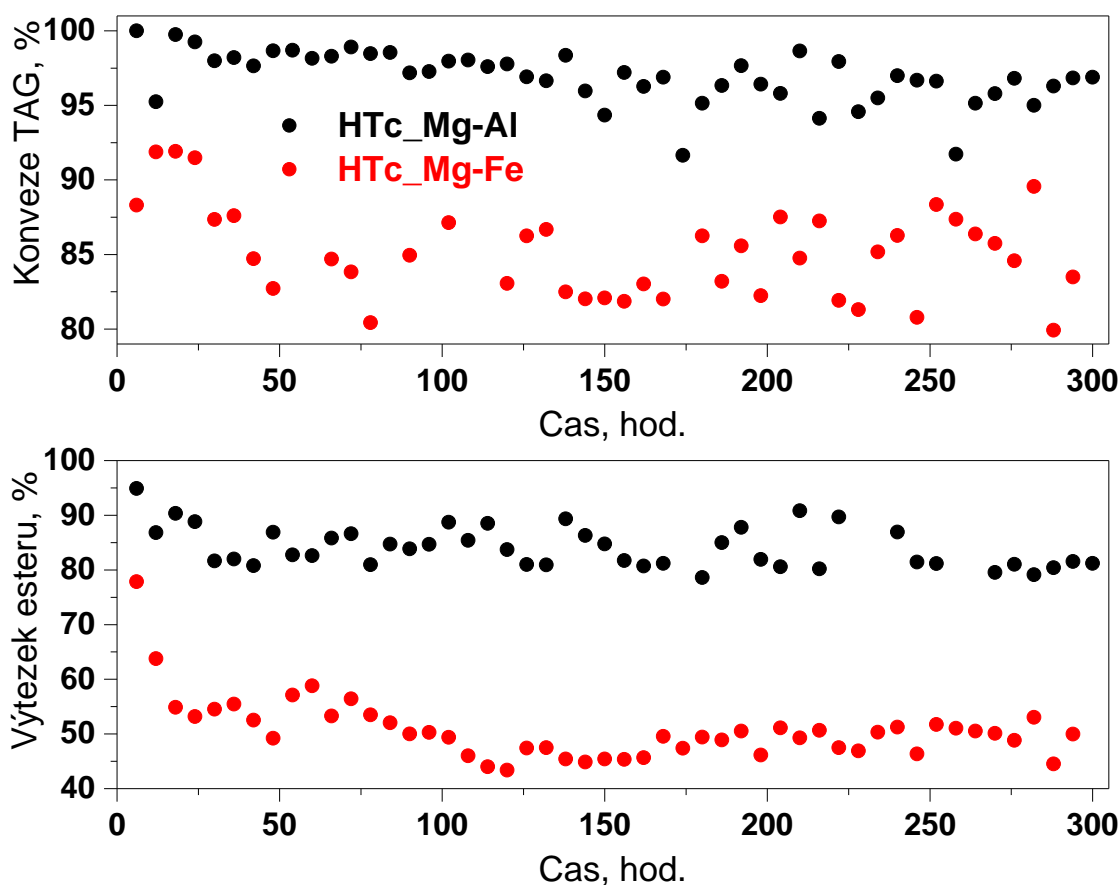
Obrázek č. 11.: vliv teploty na aktivitu smíšených oxidů

Směsné oxidy Mg-Al a Mg-Fe byly testovány při třech různých teplotách (115, 150 a 200 °C), přičemž byl pozorován vliv teploty na jejich aktivitu (obr. 11). Pro studium reakční teploty byla použita konstanta WHSV (1 h^{-1}), protože při ní byla dosažena nejvyšší konverze. Transesterifikace byla provedena při třech teplotách 115, 150 a 200 °C a poté byla znovu nastavena teplota 115 °C k ověření stability katalyzátoru. Konverze triglyceridů, stejně jako výtěžek esteru, se zvyšovala se zvyšující se teplotou pro oba smíšené oxidy. Nicméně konverze HTc_Mg-Al_{NO₃} byla vyšší než HTc_Mg-Fe_{NO₃} pro všechny teploty, protože

Mg-Al mají vyšší bazicitu než Mg-Fe (měřeno pomocí TPD-CO₂), konkrétně: pro Mg-Al 194 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ a Mg-Fe 104 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, tj. bazicita byla u Mg-Al cca 2x větší než u Mg-Fe.

Při teplotě 200 °C byla konverze triglyceridů a výtěžek esterů téměř stejná cca 97 hm.%.

Doba životnosti katalyzátoru (obr. 12) prokázala, že oba katalyzátory mají dlouhou životnost, což je příznivé pro chemický průmysl. Reakce probíhala 320 hodin a katalyzátor byl stále stabilní.



Obrázek č. 12.: dlouhodobý test - test životnosti katalyzátorů

Směsný oxid HTc_Mg-Al_NO₃ a HTc_Mg-Fe_NO₃ byly také testovány jako katalyzátory transesterifikační reakce ve vsádkovém reaktoru při třech totožných teplotách jako v průtokovém reaktoru (115, 150 a 200 °C). Jednotlivé výtěžky methyl esterů při těchto teplotách jsou zobrazeny v tabulce č. 15, z které lze vidět, že jsou aktivnější HTc_Mg-Al_NO₃ než HTc_Mg-Fe_NO₃, avšak výtěžek esteru byl nižší než je publikováno v literatuře. Zeng a kolektiv [62] a Xie a kolektiv [63] se zabývali studiem transesterifikace rostlinných olejů s metanolem a přišli na to, že nejvyšší aktivitu aji Mg-Al (85 %) směsné oxidy s

molárním poměrem Mg/Al 3:1. Hájek a kolektiv testovali směsné oxidy HTc_Mg-Al_NO₃, které byly použity jako katalyzátory v transesterifikaci, poskytovaly výtěžek esteru cca 70 %, reakce probíhala při 120 °C [36].

Tabulka č. 8: výtěžek esterů při různých teplotách ve vsádkovém reaktoru

Směsný oxid	T = 115 °C	T = 150 °C	T = 200 °C
HTc_Mg-Al_NO ₃	24,82	69,72	84,21
HTc_Mg-Fe_NO ₃	16,7	54,67	85,42

4.2 Syntéza hydrotalcitů z různých prekurzorů

Byly syntetizovány hydrotalcity Mg-Fe ze čtyř různých typů prekurzorů (NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻) o předpokládaném molárním poměru 3:1. Jednotlivé směsné oxidy byly charakterizovány a použity při heterogenní transesterifikaci. Cílem bylo zjistit vliv prekurzorů na vlastnosti hydrotalcitů a z nich kalcinací připravených směsných oxidů. Syntetizované materiály byly charakterizovány několika technikami. Nakonec byla směsné oxidy použity jako katalyzátory pro transesterifikaci.

4.2.2 Charakterizace hydrotalcitů a směsných oxidů

Určení reálného molárního poměru Mg/Fe

Strukturní a katalytické vlastnosti jsou ovlivňovány molárním poměrem dvojmocného a trojmocného kationtu (Mg/Fe), proto je důležité určit reálný poměr těchto kationtů ve směsných oxidech. Reálný poměr byl určen pomocí dvou metod (ICP-EOS a EDX). ICP-EOS se řadí mezi objemové metody, tj. lze určit celkové složení vzorku, naopak EDX je metoda, která určuje povrchové složení vzorku. Reálné poměry jednotlivých směsných oxidů, které byly určeny pomocí těchto dvou metod jsou v tabulce č. 9. Z tabulky vyplývá, že poměry jednotlivých metod se liší. Složení vzorků je jiné na povrchu, než složení v objemu katalyzátorů, což ukazuje na ne příliš velkou homogenitu vzorku. Lze tedy vidět, že na povrchu je více železa než v objemu.

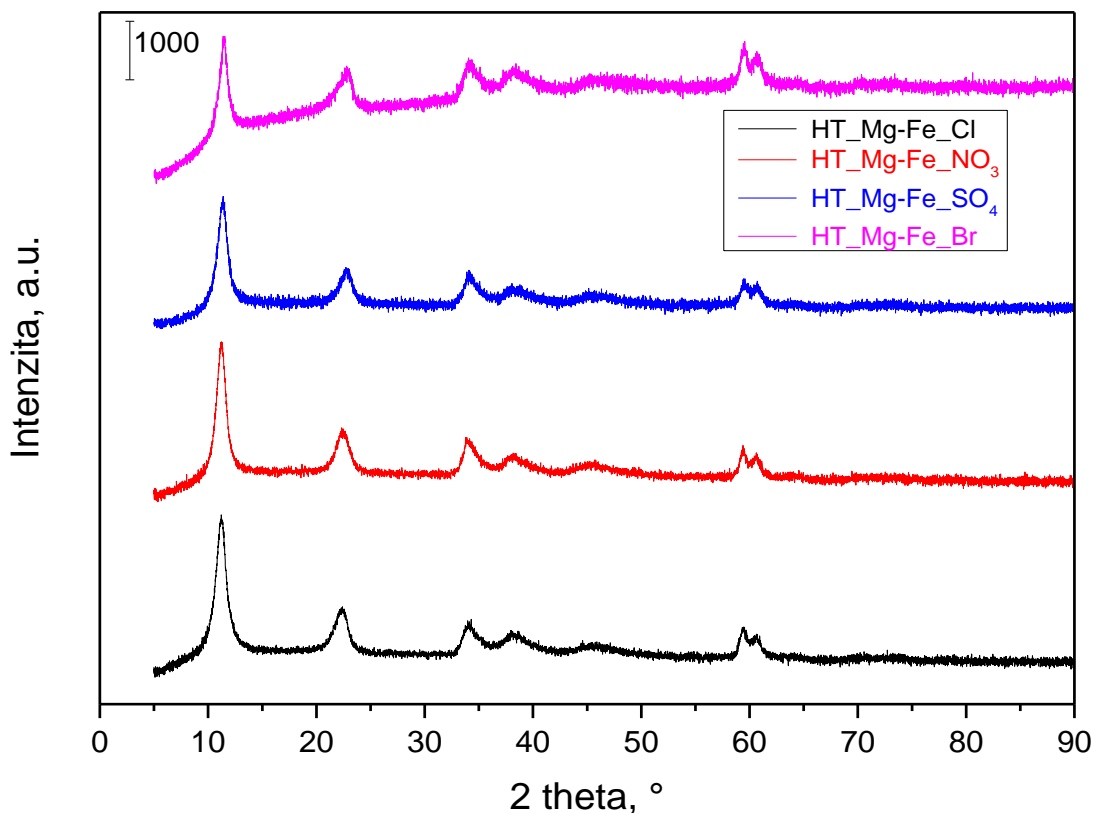
Tabulka č. 9 : reálný molární poměr Mg/Fe

Vzorek	ICP	EDX
HTc_Mg-Fe_NO ₃	2,94	2,03
HTc_Mg-Fe_Cl	3,79	1,18
HTc_Mg-Fe_SO ₄	2,76	1,87
HTc_Mg-Fe_Br	2,99	2,07

Ověření struktury hydrotalcitů

XRD:

Bylo důležité zjistit, zda byl opravdu syntetizován Mg-Fe hydrotalcit. Struktura připraveného materiálu byla studována pomocí metody XRD (kapitola 2.5.1). Tato metoda byla použita i pro kalcinované hydrotalcity. Difraktogramy jednotlivých Mg-Fe hydrotalcitů syntetizovaných z jednotlivých prekurzorů jsou zobrazeny na obrázku č.13.

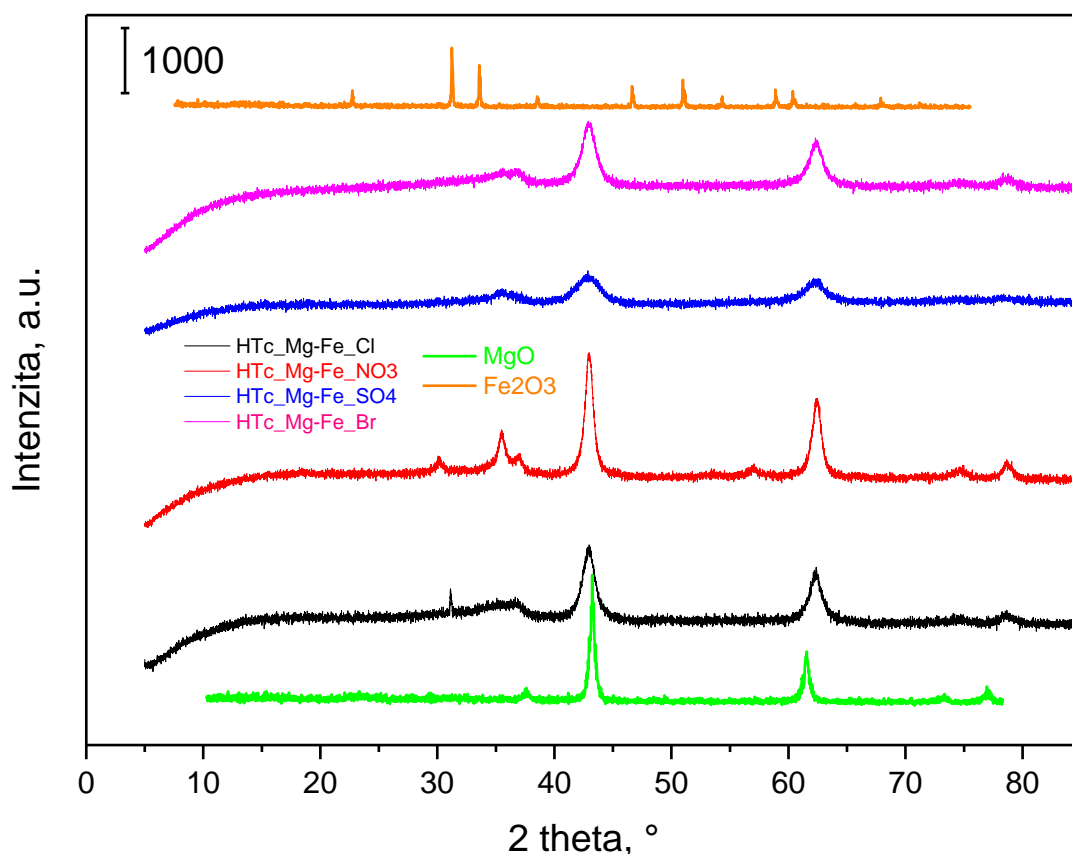


Obrázek č. 13. XRD hydrotalcitů Mg-Fe

V polohách $2\theta \approx 11,6^\circ$, $23,2^\circ$, $34,1^\circ$ a $59,9^\circ$ jsou viditelné linie, které potvrzují vytvoření vrstevnaté struktury [36], tj. hydrotalcit byl vytvořen.

Vlivem teploty dochází k rozpadu vrstevnaté struktury a ke vzniku směsných oxidů. Struktura směsných oxidů byla také určena pomocí XRD. Difraktogramy jednotlivých HTc_Mg-Fe

prekurzorů jsou na obr. 13. Z těchto difraktogramů je zřetelné, že signály charakteristické pro hydrotalcity neobsahují. Z toho vyplývá, že vrstevnatá struktura byla zhroucena a došlo ke vzniku směsných oxidů. Přepokládal se výskyt MgO a Fe₂O₃, jejich charakteristické signály, jsou zobrazeny na obr. 14. Charakteristické linie v případě MgO leží v polohách $2\Theta \approx 37^\circ$, 43° a $62,5^\circ$, které byly identifikované i u všech čtyřech typů směsných oxidů [36]. Čím strmější je linie MgO, tím více je ve struktuře nezabudovaného MgO [66]. Pro Fe₂O₃ jsou charakteristické linie v polohách $2\Theta \approx 33^\circ$, 36° , 41° , 50° , 54° a 63° [38]. Výskyt byl prokázán jen v případě použití dusičnanů jako prekurzorů, avšak obsahoval jen jednu charakteristickou linii (v poloze 36°), tj. HTc_Mg-Fe_NO₃ obsahoval Fe₂O₃, což je fáze navíc.



Obrázek č. 14: XRD směsných oxidů Mg-Fe

Rentgenová difrakční analýza, také slouží k určení parametru a , c a velikosti krystalitu (D) příslušných materiálu. Jednotlivé velikosti krystalitů jsou uvedeny v tabulce č. 10. Velikost

částic byla počítaná dle Scherrerova vztahu: $D = 0,9\lambda / (\beta\cos)$. U hydrotalcitů byla velikost krystalitů počítaná z difrakční linie $11,6^\circ$ a pro směsné oxidy z linie $43,6^\circ$ (tabulka č.10). V dřívějších studiích bylo zjištěno, že s rostoucím molárním poměrem hydrotalcitů se zvyšuje i velikost jejich krystalitu, ale jen do poměru Mg:Fe 3:1. Pokud bude větší poměr dochází k poklesu velikosti krystalitů. Vlivem kalcinace dochází ke zmenšení velikosti částic [52].

Tabulka č.10: *velikost krystalitu jednotlivých hydrotalcitů a směsných oxidů*

Materiál	Hydrotalcit			Směsný oxid
	<i>a</i> , nm	<i>c</i> , nm	<i>D</i> , nm	<i>D</i> , nm
Mg-Fe_NO ₃	0,31	2,40	6,88	10,55
Mg-Fe_Cl	0,31	2,92	6,05	4,70
Mg-Fe_SO ₄	0,31	2,36	6,27	9,25
Mg-Fe_Br	0,31	Nelze změřit	Nelze změřit	5,19

Pomocí XRD bylo zjištěno, že parametr *a*, což je vzdálenost kovu od kovu (obr. 1), je u všech syntetizovaných hydrotalcitů z různých prekurzorů dosahuje stejné hodnoty 0,31 nm (tabulka č.10), naopak parametr *c* (vzdálenost 3 kationtových a aniontových vrstev, obr. 1) se lišil (tabulka č.10). Nejvyšší byl u HT_Mg-Fe_Cl, který však měl nejmenší velikost krystalitů. Nejvyšší velikost krystalitů byla u hydrotalcitu připraveného z dusičnanů, u hydrotalcitu syntetizovaného z bromidů jako prekurzoru nešla stanovit velikost krystalitů. Opět největší velikost krystalitů byla změřena u HTc_Mg-Fe_NO₃ a nejmenší u HTc_Mg-Fe_SO₄. Kyowa Chemical Industry a kol. studovali hydrotalcity Mg-Al syntetizovány z prekurzorů (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) [1], které byly charakterizovány pomocí XRD, parametr *c* se u těchto hydrotalcitů pohyboval v rozmezí 0,7-0,9 nm, což je méně než u hydrotalcitů Mg-Fe, které byly syntetizovány ze stejných prekurzorů. Mohlo by to být způsobeno efektivním poloměrem trojmocného kationtu hliníku a železa, který je větší u železa.

Vlastnosti materiálů

Vlastnosti připravených materiálů byly studovány pomocí různých metod, které jsou popsány v této části.

Termogravimetrická analýza (TGA) – hmotnostní spektroskopie (MS)

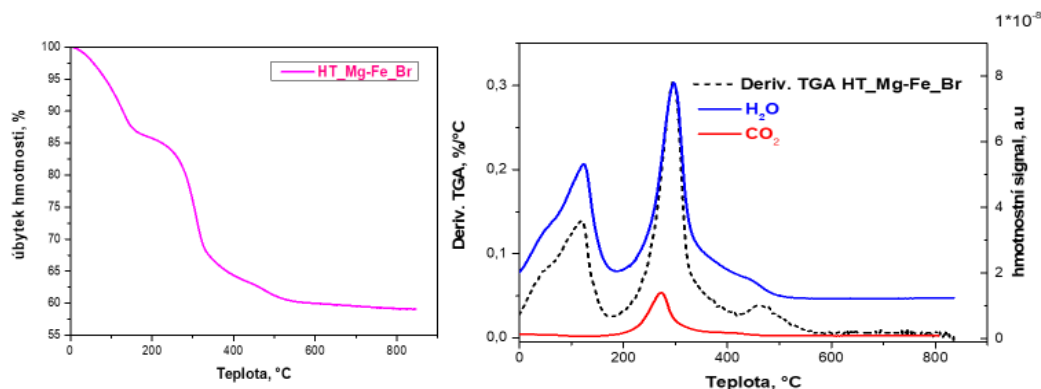
Jak již bylo zmíněno rozklad HT proběhl ve třech krocích, které byly charakterizovány různými teplotami [65]. Maximální teploty (T_{max}) a úbytek hmotnosti byly vypočteny z

derivačního záznamu TGA křivek pro každý krok (tabulka 11). Konkrétní teplota skoků (z dTGA křivky) a k tomu příslušný úbytek hmotnosti je uveden v tabulce č. 12. Z této tabulky vyplývá, že celkový úbytek vzorků se pohybuje kolem 40 %. Tento úbytek celkové hmotnosti se shoduje i s literaturou [66]. V prvním skoku se teplota jednotlivých prekurzorů pohybovala v teplotním intervalu 89-95 °C, při čemž úbytek hmotnosti byl v rozmezí 5-7 hm.%. Výjimku tvořily bromidy, kde T_{max1} byla 121 °C a úbytek hmotnosti 9,8 hm.%. Ve druhém kroku byla T_{max2} 287-317 °C a úbytek hmotnosti 9-16 hm.%. Třetí skok nastal při teplotách 379 – 422 °C. Opět u bromidů byla vyšší teplota $T_{max3} = 462$ °C.

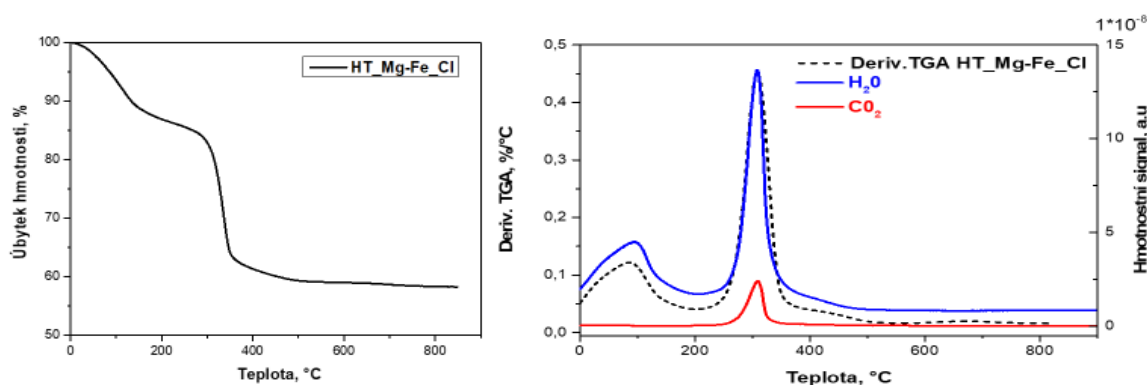
Materiál	První krok		Druhý krok		Třetí krok		Celkový úbytek hmotnosti
	T_{max1} , °C	w_1 , hm.%	T_{max2} , °C	w_2 , hm.%	T_{max3} , °C	w_3 , hm.%	
HT_Mg-Fe_NO ₃	95,48	7,01	287,22	16,15	393,74	13,88	37,04
HT_Mg-Fe_Cl	89,08	6,82	308,71	9,98	422,78	22,3	39,12
HT_Mg-Fe_SO ₄	90,06	5,68	317,24	14,30	379,79	14,05	34,03
HT_Mg-Fe_Br	121,23	9,80	294,57	14,59	461,52	13,24	37,63

Tabulka č.11: výsledky TGA

Pro identifikaci látek vzniklé z rozkladu z vrstevnaté struktury se používá hmotnostní spektrometrie. Z hmotnostní spektroskopie by stanoveno, že většina úbytku hmoty odpovídá vodě uvolněné ze struktury a méně oxidu uhličitého, což je v slouladu s publikovanou literaturou. V prvním skoku dochází k uvolnění pouze vody, ve druhém se uvolňuje voda i oxid uhličitý. TGA-MS záznam pro HT_Mg-Fe_Br a HT_Mg-Fe_Cl jsou zobrazeny na obrázku č.15a, 15b.

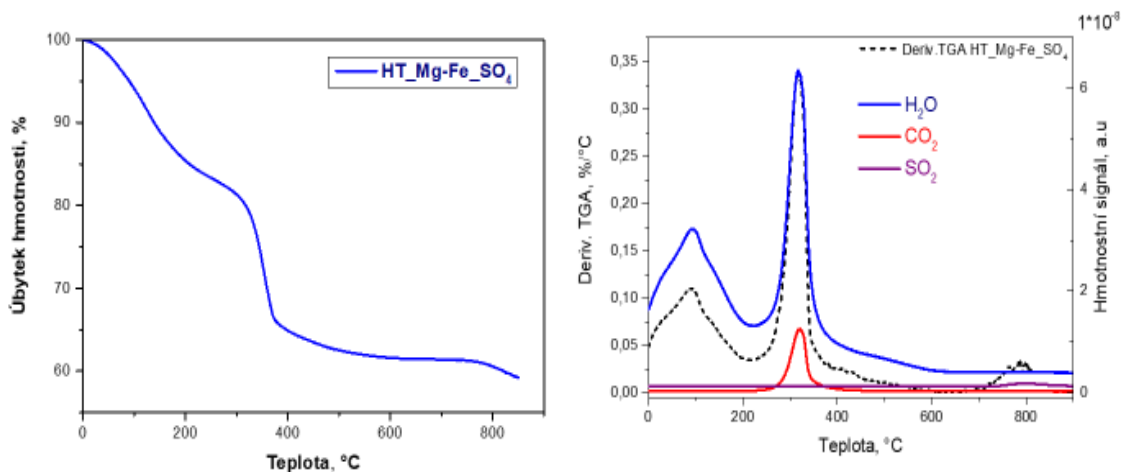


Obrázek č.15a: TGA-MS záznam pro HT_Mg-Fe_Br

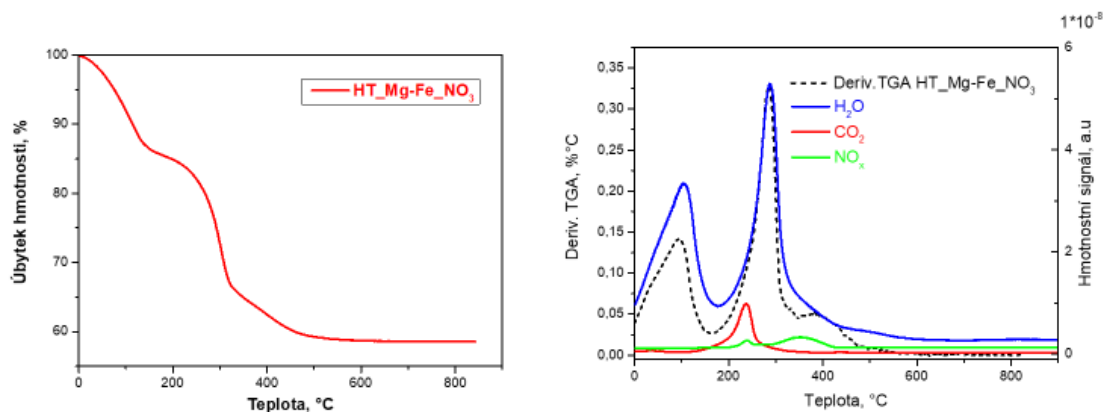


Obrázek č.15b: TGA-MS záznam pro HT_Mg-Fe_Cl

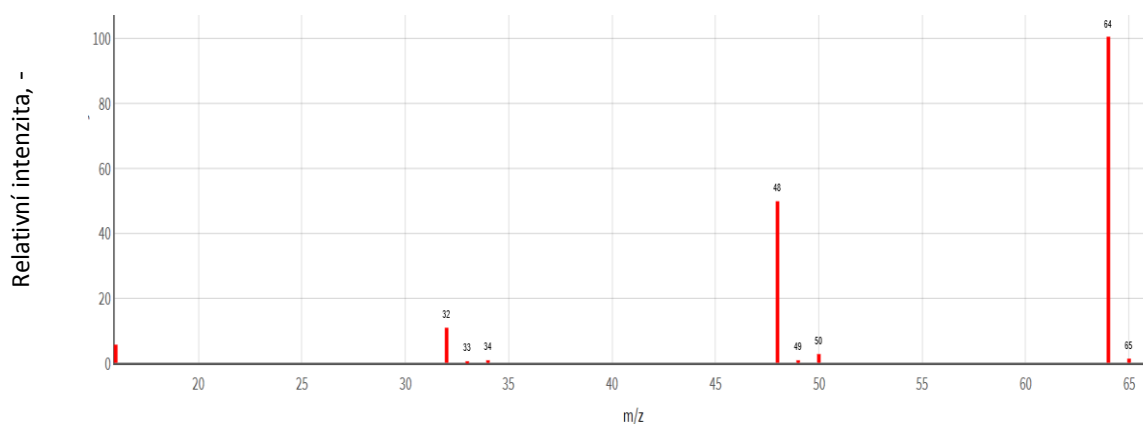
Pro zjištění dalších látek, které byly předpokládány, že se uvolňují byly stanoveny poměry m/z . V případě HT_Mg-Fe_SO₄ byly naměřeny poměry m/z 32, 48, 64 což bylo podle knihovny spekter (obr. č. 17) přiřazeno SO₂ [67]. Obdobným způsobem pro HT_Mg-Fe_NO₃ byl identifikovaný poměr m/z , který byl přiřazen k NO_x. TGA-MS záznam pro HT_Mg-Fe_SO₄ a HT_Mg-Fe_NO₃ jsou zobrazeny na obr. 16a, 16b.



Obrázek č.16a: TGA-MS záznam pro HT_Mg-Fe_SO₄



Ě.16b: TGA-MS záznam pro HT_Mg-Fe_NO₃



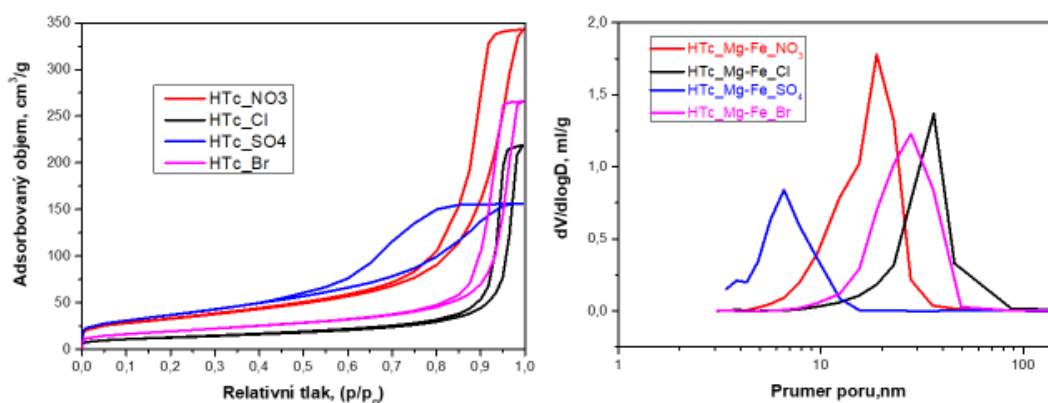
Obrázek č. 17: hmotnostní spektrum SO₂

N₂-fyzikální adsorpce

Pomocí N₂-fyzikální adsorpce byly změřeny adsorpční izotermie studovaných směsných oxidů, jejichž vyhodnocením metodou BET byl určen specifický povrch, objem pórů a celkový objem pórů. Na obr. 18 jsou viditelné dva typy hysterezních smyček, které byly porovnány s obr. 4. Očekávala se podobná hysterezní smyčka u HTc-Mg-Fe_Cl a HTc_Mg-Fe_Br, jelikož chloridy a bromidy patří do skupiny halogenidů. Směsné oxidy HTc-Mg-Fe_Cl, HTc_Mg-Fe_Br a HTc_Mg-Fe_NO₃ vykazovaly hysterezní smyčku H1. Výrazně se lišila hysterezní smyčka u HTc_Mg-Fe_SO₄, která byla typu H2. Rozdíl mohl být způsoben

velikostí iontové síly, jelikož sírany mají dva elektrony na rozdíl od chloridů, bromidů a dusičnanů.

Objem mezopórů (cm^3/g) a celkový objem pórů (cm^3/g) byl u všech čtyřech typů směsných oxidů podobný ($0,2 - 0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$), z čehož plyne, že se jedná o mezopórezní materiály a i z naměřené absorpční izotermy studovaných směsných oxidů, která byla typu IV je jasné, že se jedná o mezopórezní materiály, protože izoterma typu IV je charakteristická pro mezopórezní materiály. Největší mezopóry měly HTc_Mg-Fe_NO₃ ($0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$) a nejmenší objem mezopóru byl změřen u HTc_Mg-Fe_SO₄ ($0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$), což je uvedeno v tabulce č. 12 a na obr. 18 (vpravo). HTc_Mg-Fe_SO₄ mají nejmenší průměr pórů (nm) a HTc_Mg-Fe_Cl mají nejvyšší průměr pórů. Specifický povrch byl nejvyšší u HTc_Mg-Fe_SO₄ ($153,2 \text{ m}^2/\text{g}$) a nejmenší byl u HTc_Mg-Fe_Cl ($47,3 \text{ m}^2/\text{g}$), při čemž HTc_Mg-Fe_Cl poskytovaly nejvyšší výtěžek esteru v transesterifikaci.



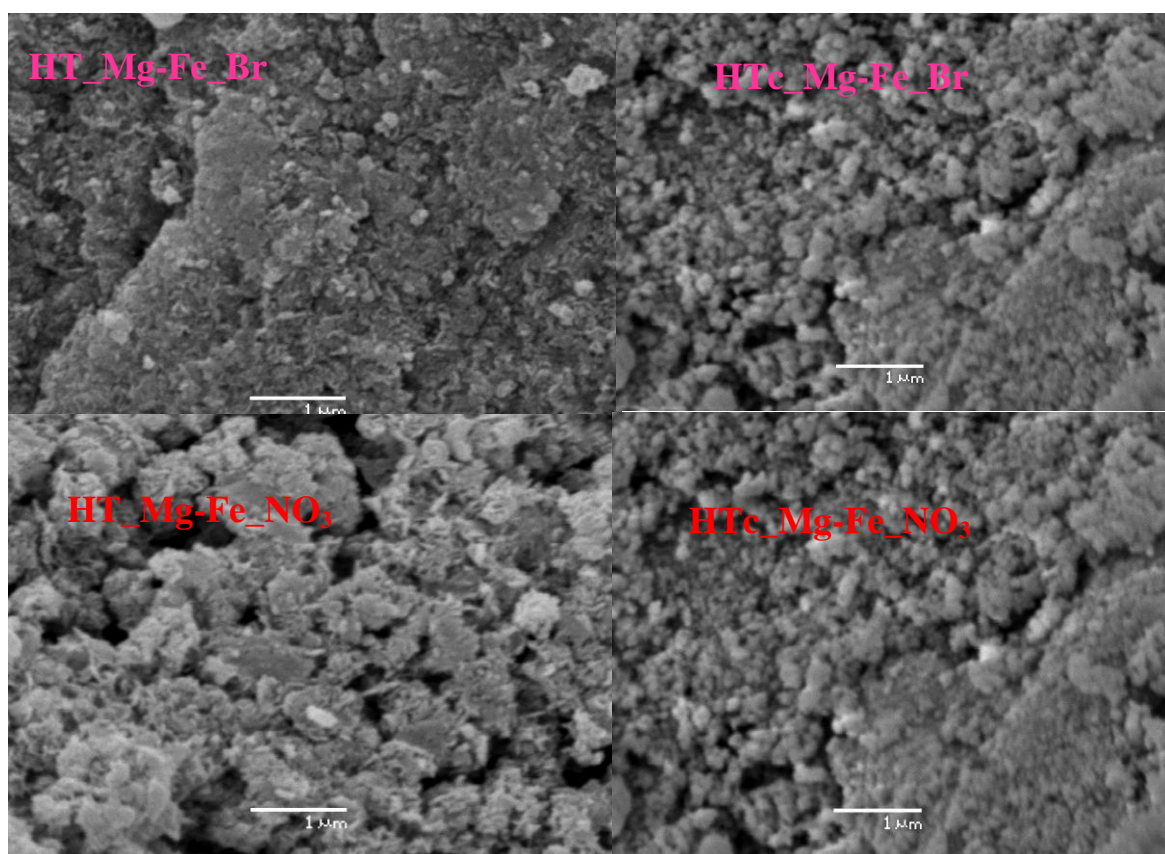
Obrázek č. 18: *N₂-fyzikální adsorpce*

Tabulka č. 12: *výsledky z BET izoterm*

Vzorek	Objem mezopórů, cm^3/g	Specifický povrch S_{BET} , m^2/g	Celkový objem pórů, cm^3/g
HT_Mg_Fe_NO ₃	0,54	140,3	0,54
HT_Mg-Fe_Cl	0,33	47,3	0,34
HT_Mg_Fe_SO ₄	0,24	153,2	0,24
HT_Mg-Fe_Br	0,41	70,01	0,41

SEM

Pomocí metody SEM byly pořízeny mikrofotografie vzorků. Na obrázku č.19 jsou mikrofotografie hydrotalcitů a směsných oxidů, na kterých lze vidět rozpad vrstevnaté struktury, ke které došlo vlivem kalcinační teploty.



Obrázek č.19.: mikrofotografie SEM

4.2.3 Transesterifikace ve vsádkovém reaktoru

Pro zjištění vlivu jednotlivých prekurzorů na výtěžek esteru byla provedena za stejných podmínek transesterifikační reakce (120 °C, 300 otáček/ min, 0,6 MPa) Výsledky pro jednotlivé směsné oxidy jsou uvedeny v tabulka č. 13.

Tabulka č. 13: *Výtěžek esteru*

Směsný oxid	Výtěžek esteru, %
HTc_Mg-Fe_NO₃	25,70
HTc_Mg-Fe_Cl	38,37
HTc_Mg-Fe_SO₄	35,89
HTc_Mg-Fe_Br	25,04

Nejvyšší výtěžek esteru poskytují směsné oxidy syntetizované ze síranů a chloridů, který je podobný (38 a 36 hm.%). Transesterifikace probíhá na povrchu katalyzátor, je tedy důležité co největší povrch a co největší velikost pórů. HTc_Mg-Fe_SO₄ má nejvyšší specifický povrch, ale nejmenší velikost pórů. Naopak HTc_Mg-Fe_Cl má nejnižší specifický povrch (cca 3x než je HTc_Mg-Fe_SO₄), ale největší velikost pórů (cca 7 x menší než HTc_Mg-Fe_SO₄). Nicméně výtěžky jsou nižší než je publikováno v literatuře, např.: Mg-Fe směsné oxidy syntetizované z dusičnanů, kde se výtěžek esteru pohybuje kolem 60 % [66]. Dále jsou publikovány hydrotalcity syntetizované z chloridů jako prekurzorů, výtěžek esteru je cca 50 %. Syntéza hydrotalcitů ze síranů a bromidů ještě nebyla publikována. Příčinnou rozdílného výtěžku mohou být odlišné podmínky syntézy nebo transesterifikační reakce.

5. Závěr

Diplomová práce se zabývá studiem Mg-Fe hydrotalcitů, které byly syntetizovány z různých prekurzorů (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) a následně vlivem kalcinační teploty byly převedeny na směsné oxidy, které byly využity jako katalyzátory při heterogenní transesterifikační reakci řepkového oleje s metanolem (24:1). K ověření, zda byly připravené hydrotalcity a následně směsné oxidy, byly materiály charakterizované několika technikami (XRD, SEM, ICP, TGA, GC).

První část diplomové práce se zabývá popisem hydrotalcitů a směsných oxidů (syntéza, struktura, vliv kalcinace, využití). Dále byla popsána transesterifikace a využití katalyzátorů (homogenní, heterogenní, enzymatická). Větší pozornost byla kladena na heterogenní transesterifikaci, která byla součástí experimentu. V experimentální části byla popsána syntéza hydrotalcitů, následně jejich charakterizace a testování v průtokovém a ve vsádkovém reaktoru.

V průtokovém reaktoru byly testovány dva typy směsných oxidů Mg-Al a Mg-Fe s reálným molárním poměrem 3:1. Jejich struktura byla potvrzena pomocí XRD. Nejdříve bylo testováno zatížení katalyzátorů (WHSV) při třech hodnotách (1, 2 a 3 h^{-1}). Bylo zjištěno, že nejvhodnější je WHSV 1 h^{-1} , kdy katalyzátor dosahoval nevyššího výtěžku esterů (75 %). Při tomto zatížení byl proveden druhý test, kde byl zjišťován vliv teploty (115, 150 a 200 $^{\circ}\text{C}$) na konverzi. Obecně lze konstatovat, že Mg-Al směsné oxidy mají větší výtěžek esteru než Mg-Fe, kromě teploty 200 $^{\circ}\text{C}$. Při této teplotě byl výtěžek esterů pro oba směsné oxidy téměř stejný a dosahoval téměř 100 %. Třetí test prokázal dlouhou dobu životnosti katalyzátoru: po 320 byl katalyzátor stále aktivní (u Mg-Al byl výtěžek esteru cca 85 %, u Mg-Fe byl výtěžek esteru cca 60 %). Byla sledována stabilita a bylo zjištěno, že Mg-Al je stabilnější a aktivnější než Mg-Fe.

Byly syntetizovány čtyři typy hydrotalcitů, které se mezi sebou lišili ve volbě prekurzorů (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Tyto směsné oxidy, byly použity jako katalyzátory při transesterifikaci řepkového oleje s metanolem ve vsádkovém reaktoru. Jejich struktura byla ověřena pomocí XRD a dále byly charakterizovány několika technikami (SEM, TGA-MS, ICP-EOS atd.). Transesterifikace probíhá na povrchu katalyzátor, je tedy důležité co největší povrch a co největší velikost pórů. HTc_Mg-Fe_SO₄ má nejvyšší specifický povrch, ale nejmenší velikost pórů. Naopak HTc_Mg-Fe_Cl má nejnižší specifický povrch (cca 3x než je HTc_Mg-Fe_SO₄), ale největší velikost pórů (cca 7 x větší než HTc_Mg-Fe_SO₄). Výtěžky esterů jsou nižší než je publikováno v literatuře.

Překvapivě malá výtěžnost esteru byla při použití dusičnanů jako prekurzorů (26 %). Z předešlých studií bylo zjištěno, že HTc_Mg-Fe_NO₃ použit jako katalyzátor v transesterifikační reakci poskytoval výtěžek esteru kolem 60 %. Domnívám se, že pokles výtěžku esteru téměř o 30 % mohl být ve správné volbě reakčních podmínek syntézy katalyzátoru.

6. Literatura

- [1] Kumura, T., Imataki, N., Hasui, K., Inoue, T., Yasutomi, K. (Kyowa Chemical Industry): US 3 539 306, 1970.
- [2] Ústav chemie pevných látek. In: Applied mineralogy [on-line]. [cit. 17. 2. 2016]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/min/en/research-team-mineralogy>, 2003.
- [3] Jakubíková, B., Kovanda, F. Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicíně, Chemické listy, č. 104, s. 906-912, 2010.
- [4] Dabholkar, V. V., Badhe, K. S., Kurade, S. K. Calcined Mg/Fe hydrotalcite catalysed synthesis of pyrano-pyrazoles at ambient temperature, International Journal of Research in Engineering and Applied Sciences, č. 6, s. 176-186, 2016.
- [5] Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catalysis Today, č. 11, s. 173-301, 1991.
- [6] Ferreira, O. P., Alves, O. L., Gouveia, D. X., Filho, A. G. S., de Paiva, J. A. C., Filho, J. M. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds, Journal of Solid State Chemistry, č. 177, s. 3058-3069, 2004
- [7] Tronto, J., Bordonal, A. C., Naal, Z., Valim, J. B. Material Science-Advanced Topics, In Tech, 2013.
- [8] Pousa G.P.A.G., Santos A.L.F., Suarez P.A.Z.: History and policy of biodiesel in Brazil. Energ Policy 2007; 35:53 93-98
- [9] Gonsiorova, O., Van, Y. R. (Euro Support Catalyst Group Bv): WO2008129034 A1, 2008.

- [11] Technická univerzita v Liberci, 2006 Signatura: 78431 [online 4.3. 2018]
- [12] Xu, Z. P., Lu, G. Q. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides, *Chem. Mater.*, č. 17, s. 1055-1062, 2005.
- [13] Kovanda, F., Koloušek, D., Kalousková, R., Vymazal, Z. Zahájení výroby syntetického hydrotalcitu v České republice, *Chemické Listy*, č. 95, s. 493-497, 1995.
- [14] Hibino, T., Tsunashima, A. Calcination and rehydration behavior of Mg-Fe-CO₃ hydrotalcite like compounds, *Journal of material science*, č. 19, s. 1403-1405, 2000.
- [15] Wikipedia: the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida): Wikipedia Foundation, 11. 12. 2006, last modified on 2. 2. 2012 [cit. 2018-03-04].
- [17] Bolognini, M., Cavani, F., Felloni, C., Scagliarini, D., Flego, C., Perego, C. *Catalysis of Organic Reaction*, CRC Press, 2002
- [18] Zhao, S. at al. Characterization of Zn-Ni-Fe Applied Clay Science. 2012, č. 56 s. 8489. ISSN 0169-1317
- [19] Orthman, J. at al. Use of anion clay. *Separation and Purification Technology*. 2003, č. 31, s. 53-59. ISSN 1383-5866
- [20] Hermosín, M. C. at al. Hydrotalcite as sorbent. *Water Research*. 1996, č. 30, s. 171-177. ISSN 0043-1354
- [21] Komers, K. at al. Kinetics and mechanism. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2002, č. 104 s. 728-737 ISSN 1438-9312
- [22] Sivasamy, A at al. Catalytic Applications. *ChemuSusChem*. 2009, č. 2, s. 278-300. ISSN 1864-564X
- [23] Leung, D. Y. C. at al. A review on biodiesel ... *Applied Energy*. 2010, č. 87, s.1083-1095. ISSN 0306-2619
- [24] Šmerda, T., Čupera, J., Fajman, M. *Vznětové motory vozidel*, CPress, 2013.
- [25] *Organická chemie 1 (pro posluchače kombinovaného studia oboru Speciální chemickobiologické obory)*, str 56-59

- [26] SPSCH Pardubice
- [28] Sivasamy, A at al. Catalytic Applications ... *ChemusSusChem*. 2009, č. 2, s. 278-300. ISSN 1864564X
- [29] Leung, D. Y. C. at al. A review on biodiesel ... *Applied Energy*. 2010, č. 87, s.1083-1095. ISSN 0306-2619
- [30] SLOŽENÍ TUKŮ A OLEJŮ. *Katedra fyzikální chemie* [online]. ©2009-2012 [cit.2018-04-04]. Dostupné z: <http://kfch.upce.cz/>
- [31] TOCKSTEIN, A. *Základy fyzikální chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006
- [32] Leung, D. Y. C. at al. A review on biodiesel „*Applied Energy*“, č. 87, s. 10831095. ISSN 0306-2619, 2010
- [33] Tianwei Tan, Jike Lu, Kaili Nie, Li Deng, Fang Wang, *Biodiesel production with immobilized lipase: A review*, *Biotechnology Advances*, 28(5), 628–634, 2010
- [34] TICHÝ, Josef. *Chemická kinetika*. Pardubice: Vysoká škola chemiko-technologická v Pardubicích, 1988
- [35] Wikipedia: the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida): Wikipedia Foundation, 11. 12. 2006, last modified on 2. 2. 2012 [cit. 2012-03-24].
- [36] Junhua Zhang, Shangxing Chen, Rui Yang, Yuanyuan Yan *Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst*, *Fuel*, 89(10), 2939-2944, 2010
- [37] Ústav geologických věd. In: *Multimediální studijní texty z mineralogie* [on-line]. [cit. 10. 3. 2016]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps09/9045979/web/pages/ucebnice.html>, 2009.
- [38] Chempoint. In: *Termická analýza-Termogravimetrie* [on-line]. [cit. 10. 3. 2016]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>, 2011.
- [39] Doc.Ing.Alexander Čegan,Csc., RNDr.Lucie Korecká,PhD.: *Biochemie pro bakalářské studium chemie a technické chemie*.Univerzita Pardubice, 2008

- [40] – Čapek L. Heterogení katalýza, Univerzita Pardubice, 2015
- [41]- Bulánek R. Povrchové jevy na pevných látkách, Univerzita Pardubice,
- [42] Pechoušek, J. Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu, Univerzita Palackého v Olomouci, 2010.
- [43] Todokoro, H., Ezumi, M. (Hitachi, Ltd.): US5872358 A, 1999.
- [44] Ventura, K. Plynová chromatografie, Univerzita Pardubice, 2004.
- [45] L. Smolakova, L. Popperle, J. Kocik, L. Dubnova, J. Horacek, L. Capek, Catalytic behavior of Mg-Al and Zn-Al mixed oxides in the transesterification of rapeseed oil: comparison of batch and fixed bed reactors, *React Kinet Mech Cat*, 121 (2017) 209-224. 353-355
- [46] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catal Today*, 106 (2005) 190-192. 356-358
- [47] M. Di Serio, S. Mallardo, G. Carotenuto, R. Tesser, E. Santacesaria, Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors, *Catal Today*, 195 (2012) 54-58.
- [48] J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, Structure and surface catalytic properties of Mg-Al basic oxides, *J Catal*, 178 (1998) 499-510.
- [49] V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia, Basic Properties of $Mg_{1-x}Al_x$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide Chloride and Sulfate Anions, *Inorg Chem*, 34 (1995) 883-892. 421-423
- [50] W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt, The Nature of the Thermal-Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral, *J Catal*, 101 (1986) 352-359. 424-425
- [51] M. Hajek, P. Kutalek, L. Smolakova, I. Troppova, L. Capek, D. Kubicka, J. Kocik, D.N. Thanh, Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio, *Chem Eng J*, 263 (2015) 160-167. 426-428
- [52] M. Hájek, A. Tomášová, J. Kocík, V. Podzemná, Statistical evaluation of the mutual relations of properties of Mg/Fe hydrotalcites and mixed oxides as transesterification catalysts, *Appl Clay Sci*, 154 (2018) 28-35. 429-431

- [53] T. Vulic, M. Hadnadjev, R. Marinkovic-Neducin, Structure and morphology of Mg-Al-435 Fe-mixed oxides derived from layered double hydroxides, *J Microsc-Oxford*, 232 (2008) 634-436 638. 437
- [54] Dabholkar, V. V., Badhe, K. S., Kurade, S. K. Calcined Mg/Fe hydrotalcite catalysed synthesis of pyrano-pyrazoles at ambient temperature, *International Journal of Research in Engineering and Applied Sciences*, č. 6, s. 176-186, 2016.
- [55] Hora, L., Kikhtyanin, O., Čapek, L., Bortnovskiy, O., Kubička, D. Comparative study of physico-chemical properties of laboratory and industrially prepared layered double hydroxide and their behavior in aldol condensation of furfural and acetone, *Catalysis Today*, č. 241, s. 221-230, 2015
- [58] M. Bolognini, F. Cavani, C. Felloni, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, *Chem Indust*, 89 438
(2002) 115-127. 439
- [59] J. Wang, M. Feng, H. Zhang, X. Xu, Catalytic decomposition of N₂O over Mg-Fe mixed 440 oxides, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42 (2014). 441 19
- [60] L. Hora, V. Kelbichova, O. Kikhtyanin, O. Bortnovskiy, D. Kubicka, Aldol condensation 442 of furfural and acetone over Mg-Al layered double hydroxides and mixed oxides, *Catal 443 Today*, 223 (2014) 138-147.
- [61] M.G. Alvarez, R.J. Chimentao, F. Figueras, F. Medina, Tunable basic and textural 432
- [62] Zeng, H. y. Activation of Mg-Al hydrotalcite ... *Fuel*. 2008, č. 87, s. 3071-3076. ISSN 0016-2361
- [63] Xie, W. at al. Calcined Mg-Al hydrotalcites ... *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, č. 246, s. 24-32. ISSN 1381-1169
- [64] Hájek, M., Kutálek, P., Smoláková, L., Troppová, I., Čapek, L., Kubička, D., Kocík, J., Thanh, D. N. Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio, *Chemical Engineering Journal*, č. 263, s. 160-167, 2015.
- [65] S. Miyata, Physicochemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to 456
Composition, *Clay Clay Miner*, 28 (1980) 50-56. 457

[66] Akbar, S., Hasanain, S. K., Azmat, N., Nadeem, M. In: Synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles by new Sol-Gel method and their structural and magnetic characterizations [on-line]. [cit. 1. 4. 2016]. Dostupné z: <http://arxiv.org/pdf/cond-mat/0408480.pdf>, 2004.

[67]