

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ

Dizertační práce

2018

Ing. Jaroslav Kocík

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE

**Využití směsných oxidů pro transesterifikaci
a aldolovou kondenzaci**

Autor: Ing. Jaroslav Kocík

Vedoucí práce: Doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.

2018

Předložená práce vznikla za podpory projektu Grantové Agentury ČR – **Analýza vztahu mezi strukturou/basicitou Mg/Al, Ca/Al a Zn/Al směsných oxidů a jejich aktivitou v aldol kondenzaci a transesterifikaci**, registrační číslo: 15-21817S. Některé výsledky byly dosaženy s využitím infrastruktury v režimu open acces v rámci projektu **Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin** (LM2015039), který finančně podpořilo Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím projektu **Rozvoje centra UniCRE**, LO1606.

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen 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 26. 1. 2018

Ing. Jaroslav Kocík

Tato dizertační práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice v letech 2012-2018.

Na tomto místě bych rád především poděkoval panu doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. a prof. Ing. Liborovi Čapkovi, Ph.D. za jejich pomoc, cenné rady a odborné vedení mé dizertační práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Lucii Smolákové, Ph.D. za její pomoc při plánování experimentů, cenné rady při vyhodnocování experimentů a přátelskou atmosféru, která během mého studia panovala. Rád bych také poděkoval všem zaměstnancům a studentům katedry fyzikální chemie. Velké poděkování patří také mé rodině a Mgr. Kateřině Myslíkové za podporu během celého mého studia. V neposlední řadě bych rád poděkoval zaměstnancům Unipetrolu výzkumně vzdělávacímu centru, a.s., za umožnění měření na jejich pracovišti, ale také za přátelské přijetí do kolektivu.

Anotace

Dizertační práce je zaměřena na studium vybraných druhů směsných oxidů připravených kalcinací z hydrotalcitů, které obsahovaly kationty (Mg, Zn, Ca, Al a Fe) v různých kombinacích. Byly studovány především strukturní, texturní a acido-bazické vlastnosti jednotlivých směsných oxidů, které byly porovnány s jejich katalytickou aktivitou v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem a transesterifikaci řepkového oleje s methanolem. Pro studium vlastností bylo využito mnoho charakterizačních technik jako rentgenová difrakční a fluorescenční analýza, termogravimetrie a N₂-fyzikální adsorpce.

Jako první byly studovány Ca-Al směsné oxidy, které byly připraveny kalcinací hydrocalumitu v atmosféře vzduchu a dusíku. Aktivita katalyzátoru byla testována v transesterifikaci a stabilita vkládáním katalyzátoru do jednotlivých komponent reakční směsi. Ca-Al směsný oxid obsahoval ve své struktuře dvě fáze: mayenit a oxid vápenatý. Bylo zjištěno, že mayenit je stabilní při reakci, ale dochází k úniku CaO.

Dále jsem se zabýval Mg-Al směsných oxidů a Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů u kterých byl studován především vliv molárního poměru Mg/M³⁺ na aktivitu v aldolové kondenzaci. Získaná aktivita byla porovnána s acido-bazickými a strukturními vlastnostmi připravených materiálů. U Mg-Fe hydrotalcitů studován také vliv prekursoru (Cl⁻, NO₃⁻) na jejich strukturní vlastnosti. Bylo zjištěno, že rehydratované směsné oxidy s molárním poměrem Mg/Fe 3:1 až 5:1 dosáhly 100 % furfuralu po 40 minutách reakce.

U Zn-Al směsných oxidů byla pozornost zaměřena především metody přípravy a studium podmínek aldolové kondenzace. Příslušné hydrotalcity byly připraveny srážením roztokem (i) NaOH, (ii) Na₂CO₃ a (iii) metodou rozkladu močoviny. Navíc byl metodou rozkladem močoviny připraven i Zn-Mg-Al směsný oxid. Vlastnosti vzniklých směsných oxidů byly porovnány s katalytickou aktivitou v aldolové kondenzaci. Dále byl studován vliv množství katalyzátoru a molární poměr aceton/furfural na aktivitu Zn-Al směsného oxidu.

Klíčová slova: hydrotalcity, směsné oxidy, aldolová kondenzace furfuralu, transesterifikace řepkového oleje

Summary

The doctor thesis is focused on the study of chosen mixed oxides, which were synthesized from hydrotalcites by calcination. The hydrotalcites contained cations: Mg, Zn, Ca, Al a Fe in different combinations. The structure, texture and acid-basic properties of mixed oxides were studied and compared with catalytic activity in the aldol condensation of furfural with acetone and the transesterification of rapeseed oil with methanol. Many characterization methods such as XRD, XRF, TGA a N₂-physisorption were used to study the material properties.

At first, the Ca-Al mixed oxides were prepared by calcination of hydrocalumite in nitrogen and air atmosphere. The catalyst activity was tested in the transesterification. The stability was tested by dissolving of catalyst in the reaction components. The Ca-Al mixed oxides contained two phases: mayenit and calcium oxides. It was found, that mayenit was stable during reaction, but the CaO leached.

The Mg-Al and Mg-Fe mixed oxides were studied. The influence of molar ratio of Mg:M³⁺ on the activity in aldol condensation was studied for Mg-Al mixed oxides and Mg-Fe rehydrated mixed oxides. The catalysts activity was correlated with acid-basic and structure properties. Moreover, the influence of two types of precursor (Cl⁻, NO₃⁻) on the structure properties was determined for Mg-Fe hydrotalcites. The maximum conversions of furfural were found for rehydrated Mg/Fe mixed oxides with molar ratio Mg/Fe 3:1 to 5:1.

The method of synthesis of Zn-Al mixed oxides was studied. Hydrotalcites were prepared by co-precipitation with (i) NaOH solution, (ii) Na₂CO₃ solution and (iii) by decomposition of urea. The properties of mixed oxides were compared with catalytic activity in aldol condensation. Moreover, another type of hydrotalcite Zn-Mg-Al was prepared by urea method. The texture, structure and acid-basic properties of Zn-Mg-Al mixed oxides were compared with catalytic properties in aldol condensation.

Keywords: hydrotalcite, mixed oxide, aldol condensation of furfural with acetone, transesterification of rapeseed oil with methanol

Obsah

1 Úvod	12
1.1 Obnovitelné zdroje paliv.....	12
1.1.1 Biopaliva I. generace.....	12
1.1.2 Biopaliva II. generace.....	13
1.1.3 Biopaliva III. generace.....	15
1.2 Bionafta.....	16
1.2.1 Historie.....	16
1.2.2 Druhy přípravy.....	17
1.2.3 Výhody a nevýhody bionafty.....	19
1.3 Aldolová kondenzace.....	21
1.3.1 Aldolová kondenzace furfuralu s acetonem.....	22
1.4 Heterogenní katalyzátory.....	24
1.5 Hydrotalcity.....	25
1.5.1 Struktura.....	25
1.5.2 Změna struktury hydrotalcitu teplotní úpravou (kalcinací).....	27
1.5.3 Vlastnosti hydrotalcitů a směsných oxidů.....	29
1.5.4 Příprava hydrotalcitů.....	30
1.5.5 Použití hydrotalcitů a směsných oxidů.....	31
1.6 Analytické metody.....	32
1.6.1 Charakterizace katalyzátoru.....	32
1.6.2 Analýza produktů reakce.....	35
2 Experimentální část	37
2.1 Použité chemikálie.....	37
2.2 Příprava hydrotalcitů a směsných oxidů.....	38
2.2.1 Příprava Ca-Al směsného oxidu titrační metodou.....	39
2.2.2 Příprava Mg-Al směsného oxidu.....	39
2.2.3 Příprava Zn(Mg)Al směsného oxidu z močoviny.....	40
2.2.4 Příprava Zn-Al směsného oxidu.....	40
2.2.5 Příprava Mg-Fe směsného oxidu.....	41
2.3 Charakterizace hydrotalcitů a směsných oxidů.....	42
2.4 Testování katalyzátorů ve studovaných reakcích.....	45
2.4.1 Transesterifikace řepkového oleje s metanolem.....	45

2.4.2	Aldolová kondenzace furfuralu s acetonem.....	46
2.4.3	Stanovení produktů reakce.....	46
3	Výsledky a diskuze	48
3.1	Studium Ca-Al směsných oxidů	48
3.1.1	Strukturní vlastnosti Ca-Al hydrocalumitů.....	48
3.1.2	Transesterifikace řepkového oleje, aktivita a stabilita.....	52
3.2	Studium Mg-Al směsných oxidů.....	57
3.2.1	Vliv Mg/Al molárního poměru Mg-Al směsných oxidů.....	57
3.3	Studium Zn-Mg-Al směsných oxidů	65
3.3.1	Struktura a textura Mg(Zn)Al hydrocalcitů a směsných oxidů.....	65
3.3.2	Acido-bazické vlastnosti Mg(Zn)Al směsných oxidů.....	69
3.3.3	Aktivita Mg(Zn)Al směsných oxidů v aldolové kondenzaci.....	71
3.4	Studium Zn-Al směsných oxidů.....	75
3.4.1	Vliv metody přípravy na strukturu a aktivitu Zn-Al směsných oxidů.....	75
3.4.2	Vliv teploty kalcinace na strukturu a aktivitu Zn-Al směsných oxidů....	83
3.4.3	Vliv reakčních podmínek na aktivitu Zn-Al směsných oxidů.....	85
3.5	Studium Mg-Fe směsných oxidů.....	89
3.5.1	Vliv aniontu na strukturu Mg-Fe hydrocalcitů a směsných oxidů.....	89
3.5.2	Vliv molárního poměru Mg/Fe rehydratovaných směsných oxidů.....	92
4	Závěr.....	102
5	Seznam zkratek	104
6	Citace.....	106
7	Práce autora	116
7.1	Impaktované publikace související se studovanou problematikou	116
7.2	Impaktované publikace nesouvisející se studovanou problematikou	117
7.3	Publikace v odborných časopisech bez IF	117
7.4	Příspěvky prezentované autorem na zahraničních konferencích.....	118
7.4.1	Přednášky.....	118
7.4.2	Postery.....	118
7.5	Příspěvky prezentované autorem na tuzemských konferencích	119
7.5.1	Přednášky.....	119
7.5.2	Postery.....	120
8	Absolvované stáže.....	122

Seznam obrázků

Obrázek 1: <i>Druhy fotobioreaktorů</i>	16
Obrázek 2: <i>Schéma transesterifikace</i>	17
Obrázek 3: <i>Produkce olejnin ve světě</i>	20
Obrázek 4: <i>Schéma aldolové kondenzace</i>	22
Obrázek 5: <i>Změna struktury hydrotalcitu v průběhu kalcinace</i>	28
Obrázek 6: <i>TGA Mg-Al, Zn-Al, Ca-Al a Mg-Fe hydrotalcitů</i>	29
Obrázek 7: <i>Schéma hydrolýzy močoviny</i>	40
Obrázek 8: <i>Stárnutí hydrocalumitu</i>	49
Obrázek 9: <i>TGA-MS hydrocalumitu</i>	50
Obrázek 10: <i>Difraktogramy hydrocalumitu kalcinovaného v různých teplotách</i>	51
Obrázek 11: <i>Vliv teploty kalcinace na aktivitu a stabilitu katalyzátoru</i>	52
Obrázek 12: <i>Difraktogramy Ca-Al směsného oxidu v reakčních fázích a po reakci s olejem s nízkým a vysokým číslem kyselosti</i>	54
Obrázek 13: <i>Difraktogramy hydrotalcitů (A) a směsných oxidů (B) s rozdílným molárním poměrem Mg/Al</i>	58
Obrázek 14: <i>TGA a dTGA křivky hydrotalcitů s rozdílným molárním poměrem Mg/Al</i>	60
Obrázek 15: <i>TPD-CO₂ křivky směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Al</i>	62
Obrázek 16: <i>Vliv molárního poměru Mg-Al směsných oxidů na konverzi furfuralu a selektivity k hlavním produktům</i>	63
Obrázek 17: <i>Difraktogramy Zn(Mg)Al hydrotalcitů (A) a směsných oxidů (B)</i>	66
Obrázek 18: <i>TGA analýza Mg(Zn)Al hydrotalcitů</i>	68
Obrázek 19: <i>TPD-NH₃ Zn(Mg)Al materiálů</i>	71
Obrázek 20: <i>Aktivita Mg(Zn)Al směsných oxidů</i>	72
Obrázek 21: <i>Závislost konverze furfuralu na množství bazických a kyselých center na m² Mg(Zn)Al materiálů a na poměru množství bazických a kyselých center</i> ...	73
Obrázek 22: <i>Závislost selektivit FAc a F₂Ac dosažených při 40 % konverzi furfuralu na počtu bazických míst</i>	74
Obrázek 23: <i>Difraktogramy Zn-Al hydrotalcitů (A) syntetizovány odlišnými metodami přípravy a směsných oxidů (B) připravených jejich kalcinací</i>	77

Obrázek 24: TGA a dTGA křivky Zn-Al hydrotalcitů připravených různými metodami	79
Obrázek 25: TPD-CO ₂ a TPD-NH ₃ křivky Zn-Al směsných oxidů připravených různými metodami	80
Obrázek 26: Aktivita Zn-Al směsných oxidů připravených různými metodami	82
Obrázek 27: Difraktogramy Zn-Al hydrotalcitů kalcinovaných v různých teplotách	83
Obrázek 28: Vliv teploty kalcinace Zn-Al hydrotalcitu na konverzi furfuralu	84
Obrázek 29: Vliv molárního poměru aceton/furfural a množství katalyzátoru na aktivitu Zn-Al směsného oxidu.....	86
Obrázek 30: Difraktogramy Mg-Fe hydrotalcitů připravených z chloridů a dusičnanů a Mg-Fe směsných oxidů	91
Obrázek 31: TGA analýza Mg-Fe hydrotalcitů s rozdílným aniontem.....	92
Obrázek 32: Difraktogramy Mg-Fe hydrotalcitů a směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe	93
Obrázek 33: Difraktogramy rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe	94
Obrázek 34: TGA a dTGA křivky Mg-Fe rehydratovaných Mg-Fe směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe.....	96
Obrázek 35: TPD-CO ₂ křivky Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe	98
Obrázek 36: Aktivita Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe	100

Seznam tabulek

Tabulka 1: <i>Iontové poloměry kationtů vhodných pro syntézu hydrotalcitů</i>	26
Tabulka 2: <i>Chemikálie použité pro syntézu katalyzátorů</i>	37
Tabulka 3: <i>Použité plyny pro analýzy</i>	37
Tabulka 4: <i>Chemikálie používané v chemických reakcích a analýzách</i>	38
Tabulka 5: <i>Vliv kalcinační teploty na velikost krystalitů a složení krystalové fáze</i>	51
Tabulka 6: <i>Stabilita katalyzátorů v reakčních komponentách</i>	55
Tabulka 7: <i>Vliv čísla kyselosti a vody na stabilitu katalyzátoru</i>	56
Tabulka 8: <i>Fázové a chemické složení připravených Mg-Al materiálů</i>	57
Tabulka 9: <i>Vlastnosti hydrotalcitů a směsných oxidů</i>	59
Tabulka 10: <i>Parametry a a c a specifický povrch Mg(Zn)Al hydrotalcitů</i>	65
Tabulka 11: <i>Chemické složení, velikost krystalitů a specifický povrch Mg(Zn)Al směsných oxidů</i>	67
Tabulka 12: <i>Acido-bazické vlastnosti Mg(Zn)Al směsných oxidů</i>	70
Tabulka 13: <i>Selektivity k hlavním produktům odečtené při konverzi 40 %</i>	73
Tabulka 14: <i>Parametry a a c, specifický povrch a velikost krystalitů ZnAl hydrotalcitů</i>	75
Tabulka 15: <i>Chemické složení, velikost krystalitů a specifický povrch Zn-Al směsných oxidů připravených různými metodami</i>	78
Tabulka 16: <i>Celkové množství bazických kyselých center u Zn-Al směsných oxidů připravených různými metodami</i>	81
Tabulka 17: <i>Selektivity k hlavním produktům odečtené při konverzi 20 %</i>	81
Tabulka 18: <i>Aktivita Zn-Al směsných oxidů připravených z hydrotalcitů různou teplotou kalcinace</i>	85
Tabulka 19: <i>Vliv molárního poměru aceton/furfural a množství Zn-Al směsného oxidu na jeho aktivitu v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem</i>	87
Tabulka 20: <i>Parametry a a c, specifický povrch a velikost krystalitů Mg-Fe hydrotalcitů a směsných oxidů</i>	90
Tabulka 21: <i>Parametry a a c, specifický povrch a velikost krystalitů Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů</i>	95
Tabulka 23: <i>Množství uvolněné hmoty během kalcinace na 900 °C u hydrotalcitů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe</i>	97

1 Úvod

Rozvoj lidské společnosti a zvyšování její životní úrovně je spojen s nárůstem spotřeby energie. Celosvětová spotřeba energie neustále roste od průmyslové revoluce v 18. století. I přes vysoké investice do zařízení snižující spotřebu energie (LED žárovky, chytré sítě, zateplení domů atd.) dochází stále k nárůstu spotřeby energie, která dneska činí 5 % za rok [1]. K největším odběratelům energie na světě patří Spojené státy Americké a Čínská lidová republika. Na celém světě existuje velké množství energetických zdrojů, ale většina z nich je omezená. Takové zdroje energie se nazývají neobnovitelné (uhlí, ropa, zemní plyn, uran). Klimatické změny, vrchol těžby neobnovitelných zdrojů energie, politické a socioekonomické faktory stály za studiem alternativních zdrojů energie, které jsou také označovány jako obnovitelné. Evropská unie svým nařízením určuje, že procento biosložky (palivo z obnovitelných zdrojů) v palivech bude 10 % do roku 2020 ve všech členských státech. To má za následek intenzivní výzkum v této oblasti [2].

1.1 Obnovitelné zdroje paliv

Jedním z druhů obnovitelných zdrojů energie jsou biopaliva. Dnes probíhá studium celé řady biopaliv. Biopaliva se dají připravit pomocí biochemických, chemických a termochemických metod jako například fermentací cukrů, hydrolýzou celulózy, pyrolýzou nebo zplyněním [3, 4]. Těmito metodami lze připravit bionaftu, bioethanol, či jiné druhy biopaliv, které mohou být využity ve vznětových a zážehových motorech. Biopaliva se dělí podle surovin vhodných k jejich přípravě na biopaliva I. generace – suroviny využívající se v potravinářském průmyslu, biopaliva II. generace – biomasa a III. generace – z mořských řas [5, 6]. V poslední době se biopaliva II. a III. generace také označují jako pokročilá.

1.1.1 Biopaliva I. generace

Biopaliva I. generace jsou dnes rozšířenou náhradou konvenčních paliv. Lze mezi ně zařadit bioethanol, biobutanol vyrobený katalytickou konverzí bioethanolu a bionaftu [7]. Příprava biopaliv I. generace je nenáročná a jejich vlastnosti jsou podobné konvenčním palivům (naftě, benzínu). Zdrojovými surovinami pro jejich výrobu jsou látky, využívající se v potravinářském průmyslu, které mohou ovlivnit jejich výslednou cenu [8].

Ethanol se využíval jako palivo již v počátcích automobilismu, kdy v roce 1897 přišel Nikolas Otto se svým motorem s vnitřním spalováním (internal combustion engine = ICE) [9]. Později se však začal uplatňovat ve směsi s benzínem. Od ropné krize (1970) se ethanol běžně přimíchává do benzínu, dnes nejčastěji s označením E10, což znamená, že ve směsi je 10 % ethanolu. Jsou známy studie příměsí ethanolu do nafty kvůli zvýšení obsahu kyslíku v palivu a snížení množství vznikajících emisí NO_x [10]. Přípravuje se fermentací obilnin, cukrové řepy, cukrové třtiny, kukuřice, škrobu, či rostlinných odpadů a následnou rektifikací fermentačního produktu. V Evropské Unii se nejvíce ethanolu vyrábí z pšenice, která se pěstuje na 0,7 % orné půdy. Hlavními výhodami ethanolu jsou vyšší oktanové číslo (107), vyšší výparné teplo a rychlost hoření ve srovnání s benzínem [11]. Nicméně při spálení 1 l ethanolu se uvolní pouze 66 % energie ve srovnání s 1 l benzínu. Ethanol je při vyšších koncentracích toxický k životnímu prostředí, za stejné teploty má nižší tenzi páry a je mísitelný s vodou [12].

Butanol je dnes studován především jako alternativní cesta k ethanolu. Vyrábí se katalytickou konverzí z ethanolu nebo fermentací biomasy (biopalivo II. generace). Oproti ethanolu má vyšší energetický obsah až o 33%, vyšší mísitelnost s benzínem a směs butanolu s benzínem má nižší tenzi páry, což se projevuje nižším výparem v letním období. Oproti ethanolu má nižší afinitu k vodě a je dobře biologicky odbouratelný. Je méně agresivní k většině konstrukčních materiálů v porovnání s ethanolem. Nevýhodou je jeho nižší oktanové číslo [13], [14].

1.1.2 Biopaliva II. generace

Biopaliva II. generace, označované také jako moderní, budou postupně nahrazovat biopaliva I. generace. Nekonkurují potravinářskému průmyslu, protože jsou připraveny z nejedlých surovin, z biomasy. Oproti biopalivům I. generace mají vyšší obsah energie, lepší kvalitu a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti jsou více podobné konvenčním palivům [15]. Mezi biopaliva II. generace lze zařadit již zmíněný bioethanol připravený fermentací lignocelulosity, biobutanol, bionafta připravená z odpadních fritovacích, či nejedlých olejů a hlavně syntetická motorová biopaliva.

Syntetická motorová biopaliva se připravují různými termochemickými a chemickými procesy. Mezi ně lze zařadit pyrolýzu biomasy na bio-olej. Bio-ropa, což je směs uhlovodíků podobná klasické ropě, se připravuje hydrotermickým (hydro

thermal upgrading) zpracováním biomasy. Jednou z možností je konverze olejů (rostlinných, jedlých i nejedlých) pomocí katalytického krakování, hydrogenační rafinací a hydrokrakováním na motorová paliva. Mezi nepřímé postupy lze zařadit výrobu biopaliv ze syntézního plynu připraveného z biomasy pomocí Fischer-Tropsch syntézy nebo konverzí furfuralu s acetonem aldolovou kondenzací a následnou hydrogenací [16].

Bio-olej je černá kapalina, připravená pyrolýzou biomasy při teplotách 700-1000 °C za nepřítomnosti kyslíku. Množství vzniklého produktu závisí především na reakční teplotě, době zdržení a rychlosti ohřevu. Hustota bio-oleje se pohybuje kolem 1200 kg.m⁻³, jedná se o polární látku nemísitelnou s uhlovodíky. Má také nižší energetický obsah v porovnání s ropou [17]. Jeho využití je spíše jako palivo ve stacionárních zdrojích, kotlích a pecích, kde by mohl nahradit dnes využívanou naftu. Pro využití v naftových motorech automobilů je bio-olej dále upravován hydrorafinačními postupy [18] nebo je z něj připraven syntézní plyn (směs CO a H₂).

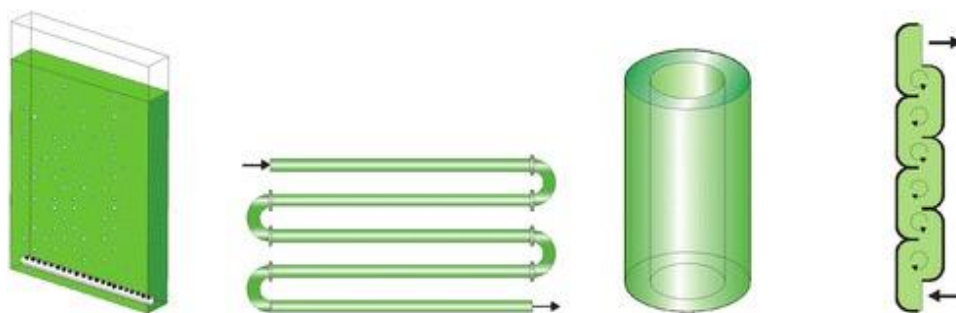
Bio-ropa (bio-crude) je černá viskózní kapalina tvořená uhlovodíkovou směsí. Připravuje se hydrotermickým rozkladem biomasy za přítomnosti vody při teplotách 300-350 °C a tlacích 12-18 MPa po dobu 5-10 min [19]. Její hlavní výhodou je, že nezáleží na kvalitě vstupních surovin (biomasa z komunálních nebo zemědělských odpadů). Vlastnosti vzniklé bio-ropy závisí na rychlosti ohřevu a množství vody. Je nemísitelná s vodou, obsahuje většinou okolo 10-15 hm. % kyslíku a velmi malý podíl síry. Destilací se získává z bio-ropy lehčí a těžší produkt. Lehčí produkt je následně podroben hydrodeoxygenaci za vzniku biopaliva, které má podobné fyzikálně-chemické vlastnosti jako motorová nafta [14].

Z odpadních fritovacích olejů, olejů z biomasy (např. tálový olej), ale i rostlinných olejů a živočišných tuků (biopalivo I. generace) lze připravit pomocí hydrogenace biopalivo, které se nazývá „zelená nafta“ (green diesel). Získává se směs uhlovodíků, která má vysokou kvalitu, nízký obsah síry a oproti bionaftě neobsahuje žádný kyslík. Její výhodou je, že bod tuhnutí se nachází až při teplotách pod -20 °C. Cetanové číslo dosahuje hodnoty v rozmezí 70-90. Velký důraz se klade na obsah kovů, chloridů a polymerů, jejich přítomnost by mohla způsobit případné zničení jednotky. Dnes již jsou vybudované v Evropě první jednotky s celkovou kapacitou 2000 tun/rok a další jednotky s celkovou kapacitou 1770 tun/rok jsou plánovány [20].

Další možností je nepřímá výroba biopaliv II. generace, kdy je nejdříve připraven syntézní plyn zplyněním biomasy. Zplynění obvykle probíhá při teplotách 900 °C. Po zplynění vzniká směs plynů (CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O, N₂ a další v závislosti na složení vstupních surovin). Je známa i metoda výroby syntézního plynu pomocí vodou stabilizovaného plazmatu, kde bylo zjištěno, že čistý syntézní plyn (H₂, CO) byl získán v teplotním okně od 1300-2300 °C [21]. Směs nerozvětvených alkánů se připraví Fischer-Tropsch syntézou s katalyzátory na bázi železa, či kobaltu. Složení reakčního produktu je závislé na reakčních podmínkách a typu katalyzátoru. Směs nerozvětvených alkanů se následně hydrokrakují na kvalitní motorová paliva, která mají stejné fyzikální vlastnosti (hustota, viskozita, výhřevnost, bod vzplanutí) jako motorová nafta [22]. Má však vyšší cetanové číslo, které dosahuje nad hodnotu 74. Pomocí chemických metod je to příprava uhlovodíků pomocí aldolové kondenzace furfuralu s acetonem a následná hydrogenace produktů.

1.1.3 Biopaliva III. generace

V posledních letech se biopaliva připravená z řas začaly označovat jako biopaliva III. generace. Řasy jsou vodní mikroorganismy schopné fotosyntézy, při které využívají vodu, oxid uhličitý a sluneční světlo k tvorbě biomasy a „odpadním“ produktem je kyslík. Existuje přes 300 000 druhů těchto organismů a mnoho z nich obsahuje vysoké množství oleje. Průměrný obsah se uvádí 30 % v sušině, ale u některých druhů může překročit až 80 %. Pěstují se ve fotobiorektarech různého typu („otevřený reaktor“ nebo trubkový uzavřený fotobioreaktor). Výstavba (vstupní náklady) otevřeného reaktoru (rybníku) jsou nízké a jeho údržba snadná. U tohoto systému však dochází k snadné kontaminaci a je nemožné udržet konstantní prostředí (teplota, množství světla...). Speciální druhy řas mohou být pěstovány v prostředí o vysokém obsahu solí nebo pH. Tyto podmínky jsou nevhodné pro růst mikroorganismů, a proto nedochází ke kontaminaci reaktoru mikroorganismy. V laboratorním měřítku jsou častěji testovány fotobioreaktory uzavřené, především plátové anulární, trubkové nebo fotobioreaktory ve formě plastových vaků (Obrázek 1). Vstupní náklady uzavřených systémů jsou vyšší, než u otevřených, ale dosahuje se zde konstantních podmínek prostředí pro růst řas.



Obrázek 1: *Druhy fotobioreaktorů [23]*

Jak bylo řečeno, tak řasy obsahují v průměru 30 % oleje. Dnes se intenzivně studuje využití tohoto oleje pro přípravu bionafty. Olej se získává extrakcí s hexanem, který se dále regeneruje a opět se využívá. Zbylou sušinu lze využít jako krmivo pro zvířata s vysokým obsahem bílkovin. Nebo se také využívá pro produkci bioplynu anaerobní digescí. Výhodou získávání olejů z řas je, že nedochází k zabírání orné půdy pro pěstování olejnin. Nevýhodou je malý obsah sušiny.

1.2 Bionafta

Bionafta se připravuje reakcí zvanou transesterifikace z rostlinných olejů, živočišných tuků, či odpadních fritovacích olejů s nízkomolekulárním alkoholem [24]. Bionafta se také označuje jako FAME (fatty acid methyl esters) nebo MEŘO (methylester řepkového oleje).

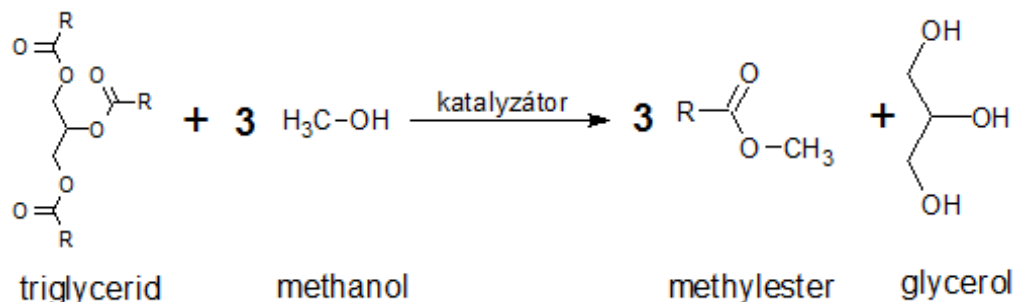
1.2.1 Historie

Historie bionafty sahá až k počátkům automobilismu. V roce 1890 Rudolf Diesel vynalezl svůj vznětový motor, který je dnes známý také jako dieselový motor. Ten si nechal o tři roky později patentovat [25]. Motor byl příliš velký, proto se používal především jako pohon lodí a lokomotiv. Na počátku bylo testováno velké množství paliv od kerosinu a uhelného prachu až k rostlinným olejům, které měly nejlepší spalovací vlastnosti, a proto začaly být využívány jako palivo. V roce 1900 na světové výstavě pověřila francouzská vláda firmu Otto k sestavení dieselového motoru, kde se jako palivo měl využívat arašídový olej, protože Francie dovážela arašídový olej ze svých afrických kolonií. Velmi krátce po smrti Rudolfa Diesla v roce 1913 cena ropy prudce klesla a nafta, připravená z ropy, se stala jediným, snadno dostupným palivem pro dieselové motory [26].

Transesterifikace rostlinných olejů byla poprvé vyzkoušena v roce 1937 v Belgii. Druhá světová válka a ropná krize zvýšila zájem o využívání bionafty ve vznětových motorech, které již byly přizpůsobeny pro naftu a nebylo možno tedy využít oleje jako palivo (především pro vysokou viskozitu). První jednotka na výrobu bionafty byla v Evropě postavena po roce 1980 [26]. V 90 letech 20. století začaly vznikat jednotky na výrobu bionafty z odpadních fritovacích olejů. Od roku 1980 světová produkce bionafty neustále roste.

1.2.2 Druhy přípravy

Transesterifikace je reakce mezi triglyceridy, které tvoří hlavní složku olejů s nízkomolekulárním alkoholem (obrázek 2). Reakce je následná, kde každý reakční krok je zpětný. Obecně však na jednu molekulu triglyceridu je potřeba 3 molekul alkoholu za vzniku 3 molekul esteru (bionafty) a jedné molekuly glycerolu [27]. V praxi se však používá vyšších poměrů alkohol/olej, čímž se ovlivňuje rovnovážné složení ve prospěch produktů [24]. Dnes se nejčastěji používá methanol pro svou vysokou reaktivnost a nízkou cenu [28]. Dále jsou studovány ethanol a butanol, protože výsledné alkylestery mají vyšší obsah energie v porovnání s methylestery. Olej a methanol jsou nemísitelné kapaliny a tvoří dvoufázovou směs, která musí být intenzivně míchána v průběhu reakce.



Obrázek 2: Schéma transesterifikace

Transesterifikace je obvykle reakcí katalyzovanou. Nejčastěji jsou dnes komerčně využívány homogenní bazické katalyzátory, hydroxid sodný a hydroxid draselný nebo methanoát sodný [29, 30]. Při využití těchto katalyzátorů je kladen velký důraz na nízký obsah vody a volných mastných kyselin. Volné mastné kyseliny (vyšší mastné kyseliny, které nejsou esterovou vazbou vázány k alkoholu) reagují neutralizační reakcí (saponifikací) s hydroxidem alkalického kovu na mýdla, což

způsobuje ztrátu katalyzátoru, ale také produktu (esteru). Proto se využívají oleje s maximálním obsahem vody 0,1 hm. % a 1 hm. % volných mastných kyselin [31]. Pro oleje (fritovací, nejedlé) s vysokým obsahem volných mastných kyselin se využívají homogenní kyselé katalyzátory, nejčastěji kyselina sírová, kyselina chlorovodíková a kyselina fosforečná [32-34]. Nevýhodou kyselých homogenních katalyzátorů je jejich nižší aktivita ve srovnání s homogenními bazickými katalyzátory [35]. U olejů s vysokým obsahem volných mastných kyselin se využívá dvou-kroková syntéza [36, 37]. Nejdříve probíhá esterifikace volných mastných kyselin za katalýzy minerální kyselinou, která je následně zneutralizována a probíhá transesterifikace s homogenním bazickým katalyzátorem.

Výhodou homogenních katalyzátorů je především jejich vysoká aktivita, nízká cena, dobrá dostupnost a nenáročné reakční podmínky (60 °C, atmosférický tlak, molární poměr methanol/olej 6:1). Nevýhodou homogenních katalyzátorů je jejich špatná separace z reakční směsi a nemožnost znovu využití v transesterifikaci [38, 39]. Z reakční směsi se odstraňují promýváním vodou, čímž vzniká odpadní voda, která se musí následně ekologicky likvidovat. Jak již bylo zmíněno, tak hydroxidy reagují s volnými mastnými kyselinami za vzniku mýdel, které zhoršují kvalitu glycerolové fáze, snižují výtěžek reakce a dochází ke ztrátě katalyzátoru. Nevýhodou použití minerální kyseliny je to, že způsobují korozi reaktorů (nutnost skleněných reaktorů). Také rychlost chemické reakce je vyšší ve srovnání s bazickým homogenním katalyzátorem.

Dnes se intenzivně studuje využití heterogenních katalyzátorů, jejichž hlavní výhodou je dobrá separace z reakční směsi, regenerace a opětovné použití [40]. Heterogenní katalyzátory se přímo neúčastní reakce, proto neprobíhá saponifikace. Reakce je vedena za náročnějších podmínek (vyšší molární poměr alkohol/olej, teplota, tlak), protože heterogenní katalyzátor je méně aktivní v porovnání s homogenním katalyzátorem. Reakce probíhá pouze na aktivních centrech, a tudíž není každá samostatná molekula katalyticky aktivní. Navíc směs je třífázová (olej/methanol/katalyzátor), proto se zde intenzivně projevuje difúze reaktantů k aktivním centrům, která snižuje rychlost reakce [41]. Pro lepší mísitelnost oleje a methanolu se využívají kosolventy jako například hexan, tetrahydrofuran nebo ethanol, který je i samotný reaktant. Bylo studováno velké množství bazických

katalyzátorů jako například CaO [42, 43], MgO [44], Mg-Al [45] [46] a Ca-Al směsné oxidy [47], Mg-Al hydrotalcity [48] a nanosené katalyzátory jako KOH/MgO [49] a KI/Al₂O₃ [50]. Jako heterogenní kyselé katalyzátory byly studovány zeolity [51], Amberlyst-15 [52], heteropolykyseliny [53], nanosené katalyzátory SO₃H-MCM-41 [54], WO₃/ZrO₂ [55] a další.

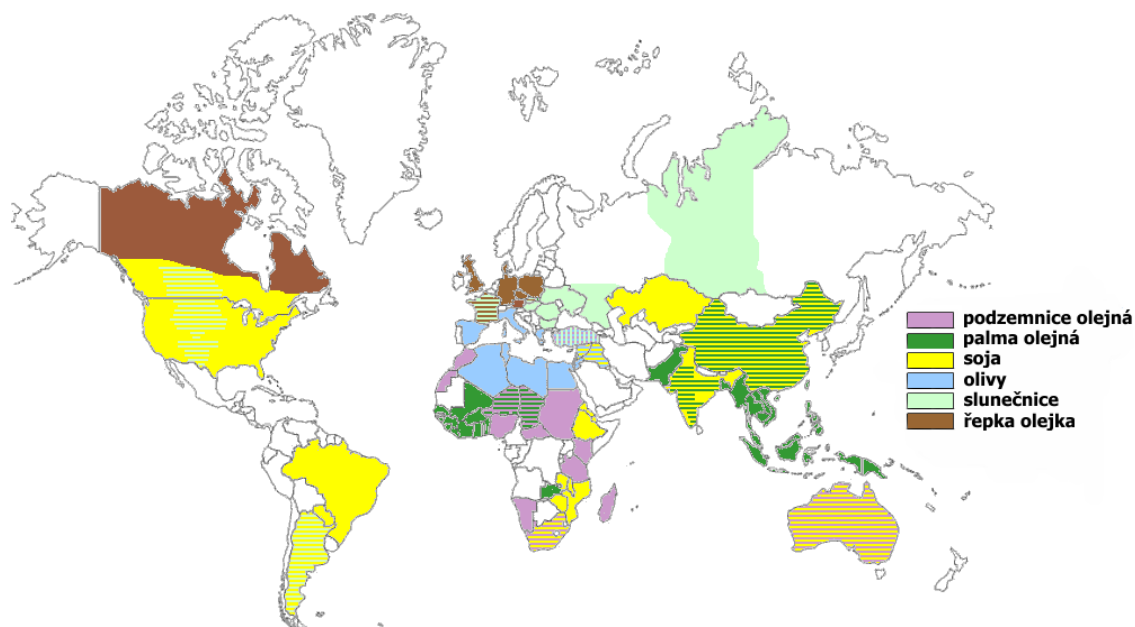
Další možností přípravy bionafty je enzymatická katalýza [56, 57]. Výhodou enzymatické katalýzy je bezodpadová technologie, velká selektivita k produktům oproti chemickým katalyzátorům, dobrá separovatelnost z reakční směsi a tolerance k vyššímu obsahu volných mastných kyselin v olejích [58]. Velkou nevýhodou je především jejich vysoká cena, snadná deaktivace a dlouhý čas reakce. Enzymy často nevydrží vysoké teploty, protože jsou tvořeny bílkovinami, které denaturují nad 80 °C, proto je reakce vedena za mírných podmínek. Byly studovány enzymy na bázi lipáz jako například *Candida antarctica*, která vykazuje vysokou aktivitu s výtěžkem 97% po 72 hodinách v tříkrokovém přidavku methanolu [59].

Bionafta se dá připravit také bez katalyzátoru pomocí superkritického stavu alkoholu, nejčastěji methanolu [60]. Reakce probíhá v jedné fázi, proto je dosahováno vysokých konverzí v krátkém čase 10 min. Neprobíhá saponifikace, protože není přítomen katalyzátor a produkty jsou čisté, proto není potřeba následný čistící proces. Lze použít oleje s vysokým číslem kyselosti a vysokým obsahem vody. Velkou nevýhodou je energetická náročnost procesu a vysoké náklady na vysokoteplotní tlakovou aparaturu. Reakce probíhá při teplotě 350 °C, tlaku 20 MPa a vysokém poměru methanol/olej, který se pohybuje okolo 40:1 [61].

1.2.3 Výhody a nevýhody bionafty

Výhody a nevýhody bionafty se dají rozdělit na geografické, technické, ekonomické a environmentální. Většina zdrojů ropy se nachází v Severním moři, Venezuele, na Blízkém východě a v Ruské federaci. Díky konfliktům na Blízkém východě dochází k fluktuacím cen ropy. Tyto skutečnosti podporují výrobu biopaliv z domácích zdrojů a snižování závislosti na dovozu paliv, či ropy. Bionafta se dnes připravuje nejčastěji z rostlinných olejů. Lokality hlavních olejnin jsou uvedeny na obrázku 3. V Evropě se nejvíce používá řepkový olej. Tam, kde jsou nepříznivé podmínky pro pěstování olejnin, se využívá odpadní fritovací olej, živočišné tuky nebo jiné suroviny. Cena bionafty je ze 75-85 % tvořena cenou rostlinných olejů, proto se hledají nové,

levnější zdroje pro její produkci [62]. Intenzivně se studuje využívání olejů z rychle rostoucích dřevin, jako je *Jatropha* (Dávivec) [63, 64]. Plody tohoto keře obsahují až 35 % oleje. Olej je toxický, proto není vhodný pro výrobu potravin. Nevýhodou je, že obsahuje velké množství volných mastných kyselin, proto není vhodný pro výrobu bionafty pomocí bazické homogenní katalýzy. Další možností je využití olejů z dřevin. [65]. Tálový olej je vedlejším produktem při Kraft procesu, kterým se připravuje papír. Přecházením tálového oleje se získávají vyšší mastné kyseliny tálového oleje, které jsou známy pod označením TOFA (Tall oil fatty acids). TOFA se využívá pro přípravu lubrikantů, mýdel a je složkou lepidel a laků. Byla také studována pro přípravu bionafty superkritickým methanolem nebo heterogenní katalýzou [66].



Obrázek 3: *Produkce olejnin ve světě*

Bionafta má podobné fyzikálně-chemické vlastnosti jako motorová nafta. Vlastnosti, které musí bionafta splňovat, jsou uvedené v normě EN 14214:2003, která vznikla doplněním normy pro naftu [67]. Bionafta má vyšší cetanové číslo, obsah kyslíku, mazivost, ale také viskozitu, hustotu a bod tuhnutí v porovnání s motorovou naftou. Naopak nízký obsah síry, ale také poměr uhlíku a vodíku a energetický obsah [68]. Cetanové číslo vypovídá o kvalitě nafty, což je obdoba oktanového čísla, které vypovídá o kvalitě benzínů. Při využívání paliv s vysokým cetanovým číslem (obecně 50-60) má motor lepší výkon, tižší a hladší chod, lépe startuje a spaliny obsahují méně nežádoucích zplodin hoření [68]. Bionafta má vyšší mazivost, což

způsobuje prodloužení životnosti motoru (určité části motoru jsou promazávány palivem). Bionafta je také "dobrým" rozpouštědlem. Při přechodu na bionaftu se doporučuje pročistit palivový systém, protože bionafta uvolňuje pevné usazeniny (saze) vzniklé spálením motorové nafty, které následně ucpávají palivový filtr. U některých typů automobilů docházelo k naleptání plastových hadiček v palivovém systému. Nižší teplota tuhnutí způsobuje ztuhnutí bionafty v palivovém systému při teplotách okolo -5 °C. Z tohoto důvodu je nutné přidávat do bionafty aditiva, která přispívají ke snížení bodu tuhnutí.

Bionafta je ekologické, netoxické, dobře biodegradabilní, bezsíraté biopalivo. Je tvořena estery vyšších mastných kyselin a alkoholů. Estery jsou biodegradabilní, působením vody dochází k pomalé hydrolýze na vyšší mastné kyseliny a příslušný alkohol a působením kyslíku k oxidaci dvojných vazeb. Síra, která je v bionaftě obsažena, pochází z rostlinného oleje a její obsah je tak nízký, že se bionafta považuje za bezsíraté palivo. Velká pozornost je kladena na množství emisí, které způsobují skleníkový efekt. Emise vzniklé spalováním paliv v dopravě se podílí ze 73 % na vzniku plynů, které pravděpodobně způsobující skleníkový efekt stojící za oteplováním Země [69]. Proto se klade velký důraz na snižování emisí skleníkových plynů, jak v průmyslu, tak v dopravě. Spalováním bionafty vzniká menší množství oxidu uhličitého a prachových částic, naopak mírně vyšší množství NO_x. Vyšší mastné kyseliny způsobují korozi palivového systému, která se dá omezit přidáním inhibitorů koroze. Z těchto důvodů je bionafta nevhodná k dlouhodobému a běžnému (za přítomnosti vzduchu) skladování.

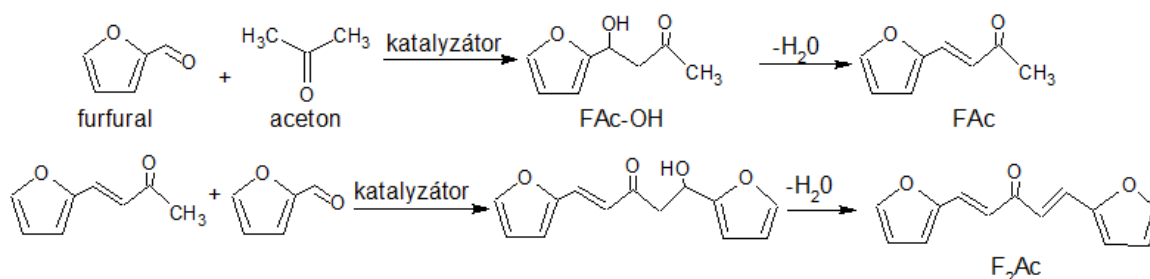
1.3 Aldolová kondenzace

Pomocí chemických metod lze připravit biopalivo II. generace. Aldolová kondenzace byla poprvé popsána v roce 1872 francouzským chemikem, profesorem Charlesem Adolphem Wurtzem, který syntetizoval 3-hydroxybutanal z acetaldehydu. Produkty aldolové reakce jsou β -hydroxy aldehydy (β -aldoly) nebo β -hydroxy ketony (β -ketoly), podle kterých získala reakce svůj název. β -aldoly a β -ketoly dále kondenzují na α , β -nenasycené aldehydy, či α , β -nenasycené ketony [70]. Je to tedy sled následných reakcí, z nichž některé jsou rovnovážné. Složení rovnovážné směsi lze ovlivnit volbou katalyzátoru, rozpouštědla, molárním poměrem reaktantů a

teplotou. Aldolových kondenzací je dnes známo více lišící se výchozí látkou, jako Knoevenagelova [71], Claisenova [72], Doebnerova [73], Perkinova [74], Stobbeho [75], Reformatského [76], či Schmidt-Claisenova kondenzace [77]. V posledních letech se intenzivně studuje aldolová kondenzace furfuralu s cyklohexanonem či cyklopentanonem. Produkty jsou cyklické sloučeniny, které po hydrogenaci se využívají jako letecká biopaliva [78]. Dále také aldolová kondenzace furfuralu s acetonem, které se budu věnovat podrobněji v další kapitole.

1.3.1 Aldolová kondenzace furfuralu s acetonem

V roce 1880 J.G. Schmidt objevil aldolovou kondenzaci mezi furfurem a acetaldehydem nebo acetonem, kterou upřesnil Rainer Ludwig Claisen. Reakce mezi aromatickými aldehydy s alifatickými aldehydy, či ketony byla pojmenována podle obou autorů jako Schmidt-Claisenova kondenzace [70]. Jedná se o sled následných reakcí. Produktem aldolizace furfuralu s acetonem je 4-(2-furyl)4-hydroxybutan-2-on (FAC-OH), který podléhá kondenzaci na 4-(2-furyl)-3-buten-2-on (FAC). Tento produkt může podléhat další aldolové kondenzaci furfurem na 1,4-pentandien-3-on-1,5-di-2-furanyl (F₂Ac) [79, 80]. Schéma reakce je uvedeno na obrázku 4. Jedná se o reakci katalyzovanou. Dnes se používá především homogenních bazických katalyzátorů, nejčastěji KOH a NaOH. [81, 82]. Je to dáno jejich nízkou cenou, vysokou aktivitou a dobrou dostupností. Problém je s jejich následným odstraněním z reakční směsi [83]. Katalyzátor nelze znovu použít, proto se intenzivně studují heterogenní katalyzátory, které by homogenní katalyzátory nahradily. Jednou z možností jsou směsné oxidy připravené z hydrotalcitů, kterými se zabývá tato práce. V průběhu reakce probíhají také boční reakce. Jednou z nich je aldolizace acetonů na 4-hydroxy-4-methylpentan-2-on (DAA) [84].



Obrázek 4: Schéma aldolové kondenzace

Výchozími látkami jsou furfural a aceton. Furfural je bezbarvá, viskózní kapalina s příjemnou aromatickou vůní a teplotou varu 160 °C. Na vzduchu však velice rychle hnědne, až černá. Po chemické stránce je to heterocyklický aldehyd. Získává se kyselou hydrolyzou biomasy, která obsahuje hemicelulózu. Kyselým rozkladem hemicelulózy za vysokých teplot (200-250 °C) vzniká nejdříve směs D-xylózy a L-arabinózy, která se průběžně dehydratuje na furfural [85]. Furfural je z reaktoru postupně oddělován destilací společně s vodou. Běžně se při této metodě přípravy používají minerální kyseliny, které však způsobují korozi reaktoru a následným odstraněním vzniká velké množství odpadních kyselých vod. Proto se intenzivně hledají vhodné heterogenní kyselé katalyzátory, například zeolity, které by umožnily přípravu čistého furfuralu bez využití minerálních kyselin [86]. Posledním krokem přípravy je extrakce furfuralu z vodného roztoku vhodným extrakčním činidlem, jako je například 1-butanol, toluen nebo hexan. Množství získaného furfuralu závisí na použité surovině. Získává se především z kukuřičných, obilných a řepných zbytků (slámy), mandlových skořápek, ale také ze dřeva, kde je vyšší obsah furfuralu především v tvrdém dřevu [87]. Největším producentem furfuralu je Čína, dále Jihoafrická a Dominikánská republika. Furfural a jeho deriváty se dnes také využívají při výrobě plastů, ve farmaceutickém, či agrochemickém průmyslu [88].

Druhou výchozí látkou je aceton. Aceton je bezbarvá, těkavá, hořlavá kapalina dobře mísitelná s vodou. Byl poprvé získán již ve středověku destilací acetátů kovů. Dnes je to běžná chemikálie s roční produkcí 6,67 milionů tun (v roce 2010) [89]. Každoročně se však produkce zvyšuje a pro rok 2018 se očekává až 8,44 milionů tun. Hlavním producentem je Asie, dále Severní Amerika a Evropa. Aceton se získává nejčastěji jako vedlejší produkt při výrobě fenolu tzv. kuménovým procesem [90]. Běžně se používá v laboratořích jako univerzální čistič (rozpouštědlo, odmašťovač) organických nečistot. Je součástí některých barev a laků. Také se využívá ve farmaceutickém průmyslu jako součást léků. Velká část acetonu se však používá jako výchozí látka pro výrobu methylmethakrylátu, který je znám jako polymer polymethylmetakrylát (plexisklo).

Produkty aldolové kondenzace furfuralu s acetonem jsou alkohol, FAc a F₂Ac. Tyto produkty však ještě nelze použít jako palivo v motorech. Následnou hydrogenací

dochází k rozštěpení cyklu a zrušení dvojných vazeb, čímž se získá vysoce kvalitní palivo s vlastnostmi motorové nafty [83, 91].

1.4 Heterogenní katalyzátory

Katalýza je obor zabývající se látkami, které ovlivňují chemickou reakci, ale sami se jí neúčastní. Ovlivňují kinetiku (rychlost) reakce, ale nikoliv termodynamiku. Látky, které urychlují chemickou reakci, se nazývají katalyzátory, naopak látky, které reakci zpomalují nebo zastavují, se nazývají inhibitory.

Katalyzátory se používaly již ve starověku při výrobě kyseliny octové z vína. Pojem katalyzátor zavedl až švédský chemik Jöns Jacop Berzelius v roce 1835. Berzelius označil katalyzátor jako látku, která může svou přítomností vyvolat chemickou reakci, která by se jinak neuskutečnila. Aby mohlo dojít k chemické reakci, tak reaktanty musí mít správnou orientaci a dostatek energie, tzv. aktivační energie. Je to energie potřebná na přerušení původních vazeb a vytvoření nových. Katalyzátor snižuje tuto aktivační energii tím, že vytváří s reaktanty aktivované komplexy, které mají nižší aktivační energii, než aktivovaný komplex reaktantů bez katalyzátoru. Inhibitor má přesně opačný efekt, zvyšuje aktivační energii, čímž zpomaluje nebo zastavuje reakci.

Katalyzátorů je celá řada a dají se dělit podle mnoha parametrů, jako fyzikální stav (pevný, kapalný, plynný), podle chemického složení (oxidické, sulfidické, kovové, zeolity...). Nejběžnější dělení je však podle způsobu provedení reakce na homogenní, heterogenní, enzymatické, elektro-katalyzátory a foto-katalyzátory. V minulosti se využívaly hlavně homogenní katalyzátory, které jsou ve stejné fázi jako reaktanty. Výhodou homogenních katalyzátorů je především jejich vysoká aktivita, která je dána povahou katalyzátoru. Každá molekula katalyzátoru je aktivním centrem a může tedy katalyzovat. Dále jsou většinou homogenní katalyzátory levné a snadno dostupné. Jejich nevýhodou je složitá separace z reakční směsi. Konkrétní nevýhody byly zmíněny již v předešlých kapitolách.

Cílem posledních let je nalezení vhodných heterogenních katalyzátorů jako náhrada homogenních katalyzátorů. Jejich hlavní výhodou je dobrá separace z reakční směsi, jejich následné znovupoužití a možnost využití kontinuální výroby v průtokových reaktorech. Jejich nevýhodou je především cena, která je vyšší, než u homogenních katalyzátorů. Dále také nižší aktivita, která je způsobena tím, že

pouze určitá část molekul katalyzátoru (aktivních center) katalyzuje reakci. Aktivita se proto u některých reakcí zvyšuje změnou podmínek reakce (teplota, množství reaktantů, katalyzátoru). Heterogenní katalyzátor může podléhat deaktivaci působením katalytických jedů [41]. Jedním z heterogenních katalyzátorů, které se dnes intenzivně studují, jsou hydrotalcity a z nich připravené kalcinací směsné oxidy.

1.5 Hydrotalcity

Hydrotalcity jsou přírodní, bílé látky, které se dobře drtí na jemný prášek. Byly objeveny v roce 1842 ve Švédsku, ale první patent na využití tohoto materiálu jako prekurzoru hydrogenačních reakcí byl podán o více jak 100 let později v roce 1970 [92]. Dnes se hydrotalcity intenzivně studují pro své lehce měnitelné vlastnosti a nacházejí uplatnění v mnoha oblastech lidské činnosti. Patří do širší skupiny vrstevnatých jílu také nazývaných podvojně hydroxidy. Dnes se však pro tuto skupinu vžil název hydrotalcity, podle jejich nejznámějšího zástupce Mg-Al-CO₃ hydrotalcitu. Obecný vzorec přírodního hydrotalcitu je Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4(H₂O) [93].

1.5.1 Struktura

Hydrotalcity mají vrstevnatou strukturu, která byla potvrzena až s rozvojem XRD. Struktura je odvozena od brucitu, Mg(OH)₂, kde hořečnaté kationty jsou oktaedricky koordinovány se 6 hydroxylovými anionty [Mg(OH)]⁶⁻, které jsou umístěny ve vrcholech oktaedru [94, 95]. Tyto jednotky jsou pospojovány slabými vodíkovými vazbami a tvoří tak nekonečné ploché vrstvy o síle 0,477 nm. Nahrazením části hořečnatých kationtů trojmocným kationtem, většinou hlinitým kationtem, získává tato vrstva svůj kladný náboj [96]. Složení této vrstvy, nazývané také kationtová vrstva, je vystiženo vzorcem [Mg_{1-x}Al_x(OH)₂]^{x+}. Hodnota x ve vzorci vystihuje molární zastoupení trojmocného kationtu. Může nabývat hodnot od 0,1 do 0,5, ale nejčastěji je v intervalu od 0,17 do 0,33 [94]. V případě Mg-Al-CO₃ hydrotalcitů lze připravit čisté hydrotalcity v molárním poměru Mg/Al od 2 do 4 (x od 0,17-0,33) [97]. Vyšší molární poměr vede k vytvoření MgO fáze, která již není zabudovaná v hydrotalcitu. Síť kladných nábojů v kationtové vrstvě je kompenzována anionty, které se nacházejí mezi dvěma kationtovými vrstvami. Mezi molekulami aniontů se nacházejí molekuly vody. Tato vrstva se též označuje jako aniontová a její složení

vystihuje vzorec $[(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^x$. Anionty v aniontové vrstvě lze velice snadno substituovat za jiné. Těto vlastnosti se využívá například ve farmaceutickém průmyslu, kde se hydrotalcity využívají jako antacidy (látky snižující překyselení žaludku). Při překyselení žaludku dochází k substituci uhličitanových aniontů acetátovými, čímž se snižuje pH žaludku.

V přírodě se nachází velké množství materiálů s vrstevnatou strukturou, které se liší druhem kationtu, ale také aniontu. Obecný vzorec pro látky hydrotalcitového typu je $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, kde M^{2+} a M^{3+} jsou dvojmocné a trojmocné kationty a A^{n-} je aniont o určitém náboji n^- [98]. Druh kationtu, který tvoří vrstevnatou strukturu, musí mít podobný iontový poloměr, jako má Mg^{2+} [92]. Kationty, které mají výrazně odlišný iontový poloměr, netvoří materiál hydrotalcitového typu s vrstevnatou strukturou. V tabulce 1 jsou uvedeny kationty s vhodným iontovým poloměrem. Vápenatý kationt s iontovým poloměrem 1 Å se již do krystalové mřížky nevejde, proto jeho umístění není tak pravidelné, jako v případě Mg-Al hydrotalcitu. Problematické je také použití kationtů Ti^{3+} a V^{3+} , protože jsou nestabilní na vzduchu. Dále také Cr^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{3+} a Mn^{3+} a to díky Jahn-Tellerovému efektu, který způsobuje deformaci oktaedrického usprádaní kationtové vrstvy [99].

Tabulka 1: *Iontové poloměry kationtů vhodných pro syntézu hydrotalcitů*

M^{2+} Efektivní poloměr, Å	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0,45	0,72	0,87	0,69	0,745	0,88	0,78	0,83	0,95	1
M^{3+} Efektivní poloměr, Å	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0,535	0,62	0,6	0,61	0,645	0,645	0,615	0,64	0,67	0,8

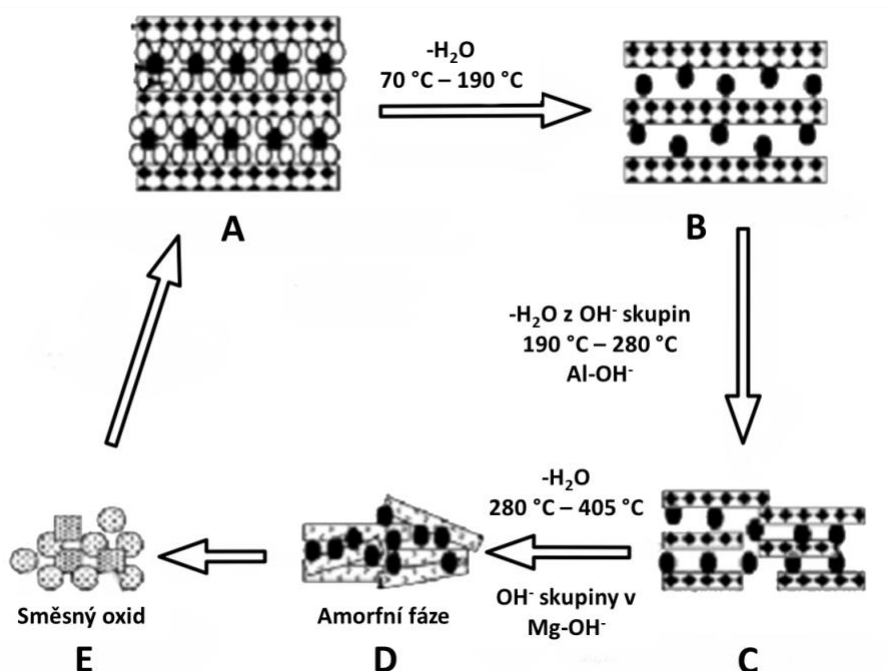
U přírodních hydrotalcitů se vyskytují uhličitanové anionty v aniontové vrstvě. Druh aniontu vyskytujícího se v aniontové vrstvě není omezený. Většinou záleží na druhu výchozích látek, ze kterých je hydrotalcit připravený. Nejběžnějšími jsou anionty anorganické (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Dále se dají cíleně zabudovat do struktury hydrotalcitu organické kyseliny (malonová, adipová), ale i heteropolykyseliny. V aniontové vrstvě se může vyskytovat i více aniontů zároveň [92]. Velikost aniontové vrstvy závisí především na druhu aniontu, jejich orientaci, ale také na molárním poměru dvoumocného a trojmocného kationtu. S rostoucím zastoupením trojmocného kationtu roste také velikost aniontové vrstvy. V aniontové vrstvě se také

nacházejí molekuly vody. Množství vody, které bude hydrotalcit obsahovat, lze vypočítat na základě rovnice 1, kde m je množství vody v procentech, N množství míst, která jsou obsazena anionty, x je zastoupení trojmocného kationtu a n náboj aniontu [92]. Lze obecně říci, že s rostoucím zastoupením trojmocného kationtu, klesá množství vody ve struktuře hydrotalcitu. V přírodním hydrotalcitu jsou vázány 4 molekuly vody v molekule hydrotalcitu. U syntetických je to obvykle méně.

$$m = \left(1 - \frac{N \cdot x}{n}\right) \cdot 10 \quad (1)$$

1.5.2 Změna struktury hydrotalcitu teplotní úpravou (kalcinací)

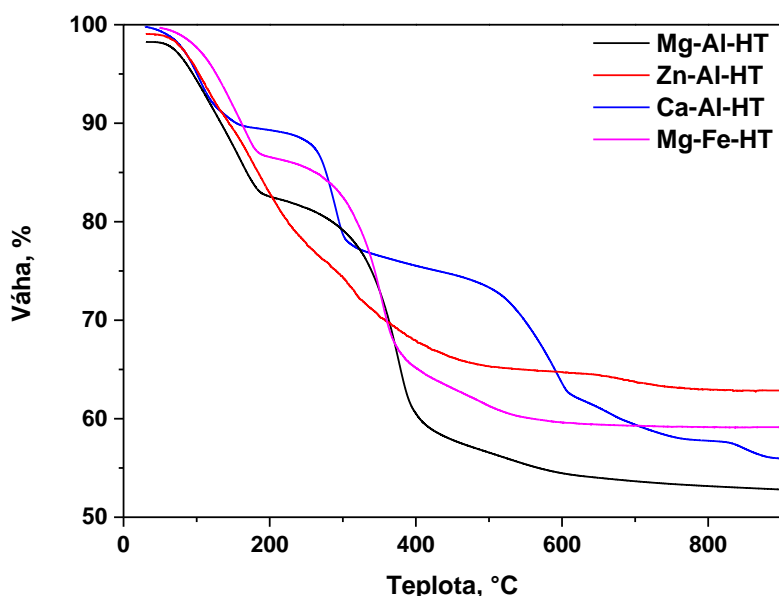
Struktura hydrotalcitu se významně mění se změnou teploty. Celý proces se dá popsat v několika krocích, které jsou odlišné pro různé typy hydrotalcitů. Obecně lze říci, že dochází k dehydrataci, uvolnění aniontů a vzniku směsného oxidu, který následně při vysokých teplotách přechází až na stechiometrický spinel [100]. Podrobně změna struktury bude popsána na Mg-Al-CO₃ hydrotalcitu. Změnu struktury lze popsat v 5 krocích (A-E), které byly studovány metodami in-situ jako termogravimetrie (TGA), rentgenovou strukturní analýzou (XRD), infračervenou spektroskopií (FTIR) a hmotnostní spektrometrií (MS). Výsledky vedly k návržení modelu, který lze vidět na obrázku 5. Při zahřívání hydrotalcitu se nejdříve uvolňuje slabě vázaná (fyzikálně adsorbovaná) voda a voda umístěná v aniontové vrstvě (obrázek 5B). Na TGA je pozorován úbytek hmoty (13,5 hm. % od 70 °C do 190 °C). Při dalším zahřívání do teploty 280 °C je pozorován další úbytek hmoty (8,93 hm. %), který odpovídá ztrátě vody a malému množství oxidu uhličitého (0,19 hm. %) (obrázek 5C). Zvýšením teploty dojde k rozbití můstků Mg-(OH)-Al-(OH)- a uvolnění hydroxidových aniontů vázaných na hliník ve formě vody. Již jsou pozorovány první deformace jednotlivých vrstev (Obrázek 5C). Při teplotách do 450 °C dojde k rozbití můstků mezi hořčíkem a hydroxylovými anionty (Obrázek 5D). V tomto kroku materiál ztratil 13,24 hm. % hmoty, která z větší části je tvořená vodou. Do teploty 580 °C dojde k uvolnění oxidu uhličitého, který je vázán ve formě uhličitánových aniontů (obrázek 5E) [101]. Tím je vytvořen směsný oxid, což bylo také potvrzeno pomocí XRD. V tomto kroku materiál ztratil 8,32 hm. %. Dalším zahříváním nedojde k významným změnám v hmotnosti hmoty [101]. U některých hydrotalcitů (např. Zn-Al, Mg-Al a Mg-Fe) byla vytvořena při vysokých teplotách nad 800 °C spinelová struktura.



Obrázek 5: Změna struktury hydrotalcitu v průběhu kalcinace

Jednou z vlastností hydrotalcitů je paměťový efekt. Při rehydrataci směsného oxidu, který byl připravený kalcinací do teploty $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, docházelo ke zpětnému obnovení vrstevnaté struktury hydrotalcitu [102]. Hydroxidové anionty byly umístěny v aniontové vrstvě. V průběhu rehydratace může docházet ke kontaminaci redestilované vody oxidem uhličitým ze vzduchu, proto by se mohly vyskytnout v aniontové vrstvě také uhličitánové anionty.

Jak bylo uvedeno dříve, tak změna struktury v průběhu kalcinace probíhá obdobně pro různé druhy hydrotalcitů. Na naší katedře byly v průběhu mého studia připraveny a charakterizovány Mg-Al, Zn-Al, Ca-Al a Mg-Fe hydrotalcity. Pro porovnání je zde uvedena TGA analýza uvedených materiálů (obrázek 6), ze které lze vidět, že u každého materiálu je úbytek hmoty v jiných teplotních intervalech. I přesto všechny teplotní úpravy hydrotalcitu vedly k tvorbě požadovaného směsného oxidu.



Obrázek 6: TGA Mg-Al, Zn-Al, Ca-Al a Mg-Fe hydrothermalitů

1.5.3 Vlastnosti hydrothermalitů a směsných oxidů

Hydrothermality a směsné oxidy připravené teplotní předúpravou (kalcinací) hydrothermalitu jsou intenzivně studovanou skupinou materiálů díky jejich variabilním vlastnostem. Kalcinací získává materiál zcela nové vlastnosti. Dnes jsou intenzivně studovány především acido-bazické vlastnosti těchto materiálů. Mezi další vlastnosti lze zařadit paměťový efekt, parakrystalinita a formování nestechiometrických spinelů.

Studium acido-bazických vlastností materiálů je klíčovou součástí studia heterogenních acido-bazických katalyzátorů a využívá se k tomu sorpčních technik (TPD-CO₂, TPD-NH₃), spektroskopických technik (FTIR-pyridin, FTIR-CO, FTIR-acetonitril, FTIR-CO₂) nebo titračních technik (titrace na Hammetovy indikátory). Hydrothermality obsahují Brønstedova bazická centra, která jsou tvořena OH⁻ ionty. Množství těchto center lze zvýšit rehydratací směsného oxidu. Kalcinací hydrothermalitu dochází k vytvoření Lewisovských bazických a kyselých center. Lze říci, že směsné oxidy obsahují tři druhy bazických center a to slabě bazická (OH⁻), středně bazická (Mg²⁺ - O²⁻ a Al³⁺ - O²⁻ páry) a silně bazická (izolované O²⁻ anionty) [46]. Jejich distribuce a počet závisí na druhu a molárním poměru zvolených dvojmocných a trojmocných kationtů a také teplotě kalcinace [98]. Bylo zjištěno, že

při teplotě 500 °C má Mg-Al nejvyšší bazicitu a pKa se pohybuje v intervalu od 35-45. V případě Zn-Al směsných oxidů bylo zjištěno, že vznikají kalcinací již při teplotě 400 °C. Naopak v případě Ca-Al směsných oxidů byla zvolena teplota kalcinace 600 °C, protože směsný oxid nebyl vytvořen za nižší teploty. Ca-Al směsné oxidy měly také pouze silná bazická centra [46]. Molární poměr dvoumocného a trojmocného kationtu má vliv na množství bazických center. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se poměrem Mg/Al roste také množství bazických center [103].

Parakrystalinita a nestechiometrické spinelová fáze se vyskytují u hydrotalcitů, které jsou tvořeny přechodnými kovy, především u Ni-Al a Fe-Al hydrotalcitů. Parakrystalinita je stav látky, která se nevyskytuje ani v amorfním, ani krystalickém stavu. Je způsobena defekty v krystalové mřížce, které mohou být způsobeny přítomností nečistot (cizích iontů) [92]. Tyto defekty brání rekrystalizaci.

Spinelová struktura je typická pro látky obsahující dvoumocný a trojmocný kationt, což je u hydrotalcitů splněno. Nestechiometrická spinelová fáze se tvoří při nižších teplotách a vyšších molárních poměrech přítomných kationtů. Přebytečný dvoumocný kationt se vyskytuje mimo krystalovou mřížku a po zvýšení teploty kalcinace přechází na směsný oxid a nestechiometrická spinelová struktura přechází na stechiometrickou spinelovou fázi. Vytvoření spinelové struktury bylo potvrzeno u Zn-Al, Mg-Al a Mg-Fe hydrotalcitů [104]. Naopak Ca-Al hydrotalcity netvoří spinelovou strukturu.

1.5.4 Příprava hydrotalcitů

Hydrotalcity se připravují nejčastěji koprecipitační metodou [105]. Jsou však známé další méně používané metody, jako sol-gel [106], hydrotermální metoda [107] a iontová výměna [108]. Dále se podrobněji zaměřím na koprecipitační metodu, která byla pro přípravu Mg-Al, Ca-Al, Zn-Al a Mg-Fe hydrotalcitů využívána.

U koprecipitační metody se využívá stav supersaturace (přesycení), kterého se dá docílit buď fyzikálně (výparem) nebo chemicky (změnou pH). Pro syntézu různých druhů hydrotalcitů se využívá různých pH, teplot, doby stárnutí a koncentrace kationtů. Nejčastěji se hydrotalcity syntetizují v rozmezí pH od 8-10. Hydrotalcit lze připravit koprecipitační metodou třmi postupy, mezi které patří titrační, udržování konstantního pH při nízkém, či vysokém přesycení [92].

Titrační metoda se využívá například pro syntézu Ca-Al hydrotalcitů [46]. Během syntézy je k roztoku kationtů kontinuálně přidáván roztok bází (většinou NaOH + Na₂CO₃) a pH je zvyšováno až na požadovanou hodnotu. Tato metoda není vhodná například pro přípravu čistých Mg-Al hydrotalcitů. Při hodnotách pH okolo 4,3 dochází ke srážení Al(OH)₃ a naopak při hodnotách okolo 9,5 dochází ke srážení Mg(OH)₂. Mg-Al hydrotalcit se sráží v rozmezí hodnot pH 7,7-8,5 [92].

Metodou vysokého přesycení reaktantů se připraví hydrotalcity s menším podílem krystalové fáze a malými krystaly v porovnání s jinými metodami. Do roztoku bází temperovaných na požadovanou teplotu je rychle nadávkován roztok kationtů [92].

Poslední a nejvíce využívaná metoda je srážení při nízké hodnotě přesycení za konstantního pH, tato metoda byla také využita při syntéze Mg-Fe, Mg-Al a Zn-Al hydrotalcitů. Roztok kationtů, nejběžněji o celkové koncentraci 1 mol/l, je připraven do jedné zásobní nádoby. Roztok bází je připraven do druhé nádoby. Oba roztoky jsou kontinuálně dávkovány do reaktoru, který obsahuje určité množství vody (většinou 200 ml). Roztok kationtů je dávkován konstantní rychlostí, roztokem bází se udržuje pH směsi na požadované hodnotě. Hydrotalcity připravené touto metodou mají většinou vyšší krystalinitu v porovnání s metodou s vysokým přesycením [92].

1.5.5 Použití hydrotalcitů a směsných oxidů

Hydrotalcity a směsné oxidy se dnes využívají v mnoha odvětvích lidské činnosti, jako katalyzátory, nosiče katalyzátorů, adsorbenty [96], ale také v průmyslu, či medicíně [109]. Jednotlivé využití bude popsáno v následujících odstavcích.

Hydrotalcity našly uplatnění v medicíně, kde se využívá především jejich iontové výměny a snadného zabudování iontů do struktury hydrotalcitu [94]. Aktivní komponenty léčiv, jako ibuprofen nebo některá antibiotika, byly zabudovány do struktury hydrotalcitu [110]. Hydrotalcit byl tedy využit jako nosič aktivních komponent s postupným uvolňováním, kdy dochází k iontové výměně v aniontové vrstvě léčiva za jiné anionty. Této vlastnosti se u Mg-Al hydrotalcitů využívá při překyselení žaludku. [92]. Své uplatnění využívají také jako součást protizánětlivých mastí [110].

V průmyslu se využívá Mg-Al hydrotalcit v polymerním průmyslu jako plnivo, které snižuje kyselost výsledného polymeru. Je také součástí stabilizačních směsí a výrobků na bázi PVC. Pro svou netoxičnost se také využívá jako zpomalovač hoření [111].

Velké uplatnění nacházejí hydrotalcity a směsné oxidy v ochraně životního prostředí jako sorbenty kyselinotvorných plynů (SO_2 , NO_2 , H_2S) nebo organických látek (aminy, fenoly, oleje, barviva) [112, 113]. Využívá se jejich vysoké sorpční kapacity a díky paměťovému efektu a iontové výměně také možnost sorbovat velké množství látek.

Poslední oblastí, kde hydrotalcity a směsné oxidy našly své uplatnění, je katalýza. Využívají se jako nosiče katalyzátorů, ale také pro své acido-bazické vlastnosti jako katalyzátory. Směsné oxidy mají velký specifický povrch a velký stupeň disperze kovu na povrchu. Většinou jsou na povrch směsného oxidu impregnovány d-kovy, které mají oxidačně-redukční vlastnosti. Některé kovy, jako například Ni, Fe mohou tvořit přímo krystalovou mřížku hydrotalcitu. Intenzivně se studuje jejich využití v aldolizačních [93], kondenzačních [114], transesterifikačních [115] a oxidačně-redoxních reakcích [116].

1.6 Analytické metody

V této práci bylo použito velké množství analytických metod pro popis vlastností katalyzátoru, ale také k analýze výsledných produktů. V první části budou popsány metody, které byly využity pro studium katalyzátoru a v druhé části metody pro charakterizaci produktů.

1.6.1 Charakterizace katalyzátoru

U hydrotalcitů a směsných oxidů byly studovány texturní a acido-bazické vlastnosti. Pro zjištění skutečného složení směsného oxidu lze využít rentgenovou fluorescenční analýzu (XRF). Struktura hydrotalcitů a směsných oxidů lze potvrdit rentgenovou difrakční analýzou (XRD) a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Pro popis změny struktury lze dále využít termogravimetrickou analýzu (TGA). Při studium texturních vlastností lze využít sorpční technika s využitím teorie BET (Brunauer–Emmett–Teller) pro zjištění specifického povrchu. Acido-bazické vlastnosti byly studovány sorpční technikou TPD- CO_2 a $-\text{NH}_3$.

Studium struktury katalyzátoru

Rentgenová difrakční analýza patří k základním analytickým metodám pro zjištění struktury krystalických látek. Její historie sahá do počátků 20. století, kdy William Bragg zkonstruoval první spektrometr, který využíval monochromatického rentgenového záření a dokázal měřit jeho intenzitu. Se synem Lawrenceem představili také zákon, který je dnes znám jako Braggova podmínka. Metoda je založená na tom, že velikost krystalové mřížky je srovnatelná s vlnovou délkou rentgenového záření, a říká, že paprsek rentgenového záření z části prochází krystalografickou rovinou a z části se odráží. Odražené paprsky mohou interferovat a měří se právě intenzita odražených rentgenových paprsků. Tento jev popisuje rovnice 2, kde n je číslo nabývajících kladných celých hodnot, λ je vlnová délka záření (nm), d je vzdálenost krystalografických rovin (nm) a θ je úhel dopadu rentgenových paprsků (difrakční úhel).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2)$$

Pro měření se využívá především dvou metod. Méně využívaná je monokrystalická, kdy se měří XRD pouze monokrystalu. Další metoda je prášková, která se využívá k měření XRD práškového materiálu, kde jsou částice vzorku nahodile orientovány. Z celého difraktogramu (závislost intenzity záření na difrakčním úhlu) lze určit, dle knihovny spekter, strukturu a složení krystalové fáze materiálu a dále také velikost krystalů. Poloha signálů a úhel odraženého rentgenového záření je charakteristický pro každou krystalickou látku. Ze šířky v polovině výšky signálu se dá určit velikost krystalu. Ostrost signálů vyjadřuje kvalitu krystalitů. Dobře vyvinuté krystaly mají ostré linie [117].

Elektronová mikroskopie je univerzální metodou využívající proud elektronů ke studiu povrchů a povrchového složení široké škály materiálů. Elektronovou mikroskopii lze rozdělit podle rozlišení na skenovací nebo též rastrovací (SEM) a transmisní (TEM) elektronovou mikroskopii. Skenovací elektronová mikroskopie využívá nižšího urychlovacího napětí, které se pohybuje mezi 0,1-30 kV a dosahuje tak rozlišení 500 μm - 10 nm. Výhodou je snadnější příprava vzorků než u TEM. Transmisní elektronová mikroskopie dosahuje vyššího rozlišení až 0,1 nm při vyšším urychlovacím napětí 100-400 kV. Využívá se pro studium struktur mikroporézních materiálů (zeolitů) a nanočástic [118]. Při studiu hydrotalcitů byla

potvrzena pomocí SEM jejich vrstevnatá struktura. Dále byly studovány rozdíly ve velikostech krystalů.

Termogravimetrie (TGA) je termoanalytická metoda měřící změnu hmotnosti s teplotou ve zvolené atmosféře (nejčastěji vzduch, N₂, Ar). Změna hmotnosti se detekuje pomocí přesných vah, kam je umístěn vzorek (několik jednotek miligramů). Váhy jsou umístěny v peci. Obecně může být měřena změna hmotnosti se vzrůstající, klesající teplotou nebo v izotermálním režimu. Termogravimetr je propojován s dalším analyzátozem, například s infračerveným nebo hmotnostním spektrometrem, pro kvalitativní analýzu uvolněných plynů v průběhu analýzy. Využívá se pro měření tepelné stability vzorků, studiu degradace vzorků nebo stanovení vlhkosti, organické a anorganické hmoty [119]. Při studiu změny struktury hydroxalcitů bylo využito TGA k určení teplotních skoků, které odpovídají uvolnění vody a aniontů z aniontové vrstvy. Dle této metody byly zvoleny vhodné teploty kalcinace a určena teplotní stabilita směsných oxidů.

Studium specifického povrchu a složení katalyzátoru

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) je běžnou nedestruktivní metodou pro stanovení kvalitativního, ale i kvantitativního složení pevných vzorků. Stejně jako XRD využívá rentgenového záření, ale detekuje fotony sekundárního rentgenového záření. Poloha spektrální čáry na rentgenovém spektru umožňuje určit, o jaký prvek se jedná, její intenzita následně určuje jeho množství. Pomocí této metody lze stanovit složení vzorků od berillia po uran. Metoda byla využita pro kvantitativní určení dvoumocného a trojmocného prvku ve směsném oxidu, a tím pak k stanovení molárního poměru příslušných kovů [120].

Velikost specifického povrchu lze stanovit z průběhu adsorpční izotermy vhodného plynu (nejčastěji N₂) na pevném materiálu. Adsorpční izoterma vyjadřuje množství adsorbovaného plynu na relativním tlaku. Dle IUPAC je definováno 6 základních druhů izoterm referenčních materiálů. Adsorpce do jedné vrstvy byla popsána Langmuirem. Ten předpokládal, že rychlost adsorpce a rychlost desorpce budou shodné. Dále, že adsorpce bude probíhat pouze do jedné vrstvy a při adsorpci nebude docházet k ovlivňování molekul plynu. Na povrchu materiálu je určitý počet adsorpčních center, které si vzájemně nekonkurují. Tyto pravidla jsou však zjednodušující. Adsorpce častěji probíhá do více vrstev, která se využívá pro

vyhodnocení adsorpčních izoterem BET metody (pojmenována podle jejich tvůrců Brunauer, Emmett a Teller). Využívá Langmuirových předpokladů a k tomu předpokládá, že adsorpce do druhé vrstvy bude probíhat po ukončení sorpce do první vrstvy a že povrch materiálu bude rovinný. Specifický povrch se potom dá určit pomocí rovnice 3. Kde S je specifický povrch (m^2/g), N_a Avogadrova konstanta ($1/\text{mol}$), a_m udává počet molů adsorptivu, který pokryje povrch 1 g materiálu (mol/g) a A_M udává plochu jedné molekuly adsorptivu (m^2) [121].

$$S = N_a \cdot a_m \cdot A_M \quad (3)$$

Studium acido-bazických vlastností

Pro studium acido-bazických vlastností se dnes běžně využívá teplotně programované desorpce TPD. Metoda je založená na definované sorpci vhodného plynu, pro materiál s kyselými centry NH_3 , naopak pro materiál s bazickými centry CO_2 . Následně definované desorpci, která je prováděna v průtoku plynu (He) za zvyšování teploty. Metoda je vhodná pro určení množství a síly jednotlivých center. Polohou (tj. teplotou desorpce) se určí síla jednotlivých center. Čím vyšší je teplota desorpce, tím silnější je interakce mezi aktivním centrem a plynem, a tím má aktivní centrum vyšší kyselost, či bazicitu. Integrací plochy lze zjistit množství aktivních center. Vyhodnocení se provádí metodou kalibrační křivky. Před samotným měřením je podstatné desorbovat z povrchu všechny nečistoty (nejčastěji CO_2 , H_2O) vhodně zvolenou předúpravou. Metoda TPD- CO_2 byla použita pro studium bazických vlastností směsných oxidů a určení množství a síly bazických center [120].

1.6.2 Analýza produktů reakce

Produkty obou reakcí byly analyzovány na plynovém chromatografu s plamenově ionizačním detektorem. Plynová chromatografie je separační metoda, využívající různé afinity látek ke stacionární fázi kolony. Látky, které mají vyšší afinitu, jsou v koloně zadržovány déle, než látky s nižší afinitou ke stacionární fázi. Analyzované látky i mobilní fáze jsou plynné. Jako nosný plyn se nejčastěji používá helium [122]. Pro analýzu organických látek, jako jsou produkty transesterifikace rostlinných olejů s methanolem a aldolové kondenzace furfuralu s acetonem se využívá plamenově ionizační detektor. Analyzované látky jsou v detektoru spáleny a ionizovány. Ionty následně prochází mezi dvěma elektrodami, čímž způsobí zvýšení proudu. Ten je

detekován jako signál na chromatogramu v závislosti na čase. Pro kvantitativní analýzu produktů byla použita metoda kalibrační přímky.

Plamenová fotometrie patří mezi emisní spektroskopické metody. Vzorek je pomocí plamene převeden na plyn a elektrony jsou excitovány na vyšší energetickou hladinu. Při následné deexcitaci dochází k vyzáření fotonů, které jsou detekovány. Plamenová fotometrie je vhodná k analýze prvků 1. a 2. skupiny periodické tabulky, protože energie potřebná k excitaci jejich valenčních elektronů není tak vysoká jako u jiných prvků a postačuje k ní teplota propan-butanového plamene [123]. Pomocí plamenové fotometrie byl stanoven obsah vápníku v esteru.

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

V této práci byly použity různé druhy chemikálií. Chemikálie použité při přípravě katalyzátorů (Mg-Al, Zn-Al, Ca-Al a Mg-Fe směsných oxidů) jsou uvedeny v tabulce 2 a k jejich charakterizaci v tabulce 3. Katalyzátory byly testovány ve dvou reakcích a použité chemikálie na jejich testování jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 2: Chemikálie použité pro syntézu katalyzátorů

Název	Chemický vzorec	Mr, g/mol	výrobce
Hydroxid draselný	KOH	56.10	PENTA
Hydroxid sodný	NaOH	39.99	PENTA
Uhličitan draselný	K ₂ CO ₃	138.20	PENTA
Uhličitan sodný	Na ₂ CO ₃	105.98	PENTA
Hexahydrát dusičnanu hořečnatého	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	148.30	PENTA
Hexahydrát dusičnanu zinečnatého	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	297.48	Lach-Ner s.r.o.
Tetrahydrát dusičnanu vápenatého	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	236.16	PENTA
Nanohydrát dusičnanu hlinitého	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	375.13	Lach-Ner s.r.o.
Nanohydrát dusičnanu železitého	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	404.00	PENTA
Močovina	CH ₄ N ₂ O	60.06	Lach-Ner s.r.o.

Tabulka 3: Použité plyny pro analýzy

Název	Chemický vzorec	Čistota	výrobce
Helium	He	5.0	Linde Gas
Helium	He	4.6	Linde Gas

Oxid uhličitý	CO ₂	4.5	Linde Gas
Vodík	H ₂	3.0	Linde Gas

Tabulka 4: Chemikálie používané v chemických reakcích a analýzách

Název	Čistota	Mr g/mol	výrobce
Metanol	p.a.	32.04	Lach-Ner, s.r.o.
Glycerol	p.a.	92.09	Lach-Ner, s.r.o.
n-Hexan	p.a.	86.18	PENTA
Řepkový olej	-	~880	RPN Slatiňany
Methylester	Čištění molekulární destilací	~294	Univerzita Pardubice
MSTFA	97 %	199.25	Sigma-Aldrich
Glycerol-trioleát	99 %	885.45	Acros Organics
1,2-dioleoyl-sn-glycerol	≥97 %	620.99	Sigma-Aldrich
1-oleoyl-rac-glycerol	99 %	356.54	Sigma-Aldrich
Furfural	99 %	96.08	Sigma-Aldrich
Aceton	p.a.	58.08	Lach-Ner, s.r.o.

2.2 Příprava hydrotalcitů a směsných oxidů

Většina katalyzátorů byla připravena koprecipitační metodou v nízkém přesycení. Syntézy probíhaly v 3 litrovém, 2 plášťovém reaktoru. Reakční směs byla míchána hřídelovým míchadlem rychlostí 1400 rpm. Příprava jednotlivých materiálů se však lišila podmínkami syntézy (teplota, pH, doba stárnutí) a použitými srážedly (hydroxid sodný, draselný, uhličitan sodný, draselný, močovina). Pro přípravu všech

katalyzátorů byla použita demineralizovaná voda. Připravené hydrotalcity byly označeny jako M^{2+} - M^{3+} -HT a směsné oxidy jako M^{2+} - M^{3+} -HTc.

2.2.1 Příprava Ca-Al směsného oxidu titrační metodou

Ca-Al hydrotalcity byly připraveny v molárním poměru Ca/Al 2. Vyšší poměry nebylo možno připravit z důvodu tvorby vyššího množství CaO. Ca-Al hydrotalcity byly syntetizovány také předešlými metodami, ale bohužel neúspěšně.

Nejdříve byl připraven roztok dusičnanů ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o celkové koncentraci kationtů 1 mol/l. Roztok byl intenzivně míchán (1400 rpm) při 25 °C a probubláván N_2 . Roztok báze (2 mol/l NaOH) byl postupně přidáván rychlostí 8 ml/min dokud pH nedosáhlo hodnoty 12,5. Poté byla teplota zvýšena na 65 °C a reakční směs byla ještě 12 hodin intenzivně míchána. Poté byla reakční směs zfiltrována, promyta postupem popsáním v předchozích kapitolách a po dosažení pH filtrátu hodnoty 7 byl hydrotalcit sušen na vzduchu 12 hodin. Následně byl granulován (0,25 - 0,5 mm) a kalcinován v teplotách od 250 do 950 °C. Ca-Al hydrotalcit byl označen jako Ca-Al-HT a směsný oxid jako Ca-Al-HTc-xx, kde xx označuje teplotu kalcinace.

2.2.2 Příprava Mg-Al směsného oxidu

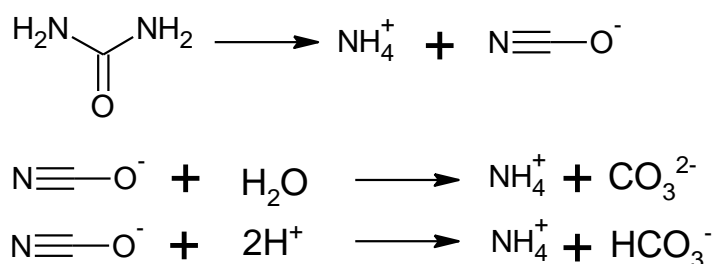
Mg-Al hydrotalcity s rozdílným molárním poměrem Mg/Al byly připraveny koprecipitační metodou z roztoku dusičnanů ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o celkové koncentraci kationtů 1 mol/l. Dále byl připraven roztok bází rozpuštěním K_2CO_3 (0,5 mol/l) a KOH (3 mol/l) v demineralizované vodě. Do reaktoru bylo nadávkováno 200 ml demineralizované vody, která byla vytemperována na 75 °C. Roztok dusičnanů byl dávkován peristaltickým čerpadlem rychlostí 8 ml/min a roztokem bází bylo udržováno pH po celou dobu syntézy na hodnotě $9,5 \pm 0,5$ za intenzivního míchání. Po nadávkování roztoků byla reakční směs ještě intenzivně míchána při teplotě 75 °C další jednu hodinu a potom zfiltrována za sníženého tlaku. Filtrační koláč byl následně rozmíchán v demineralizované vodě po dobu 30 minut a směs byla opět zfiltrována. Tento postup byl opakován dokud pH filtrátu nekleslo na hodnotu 7. Tím je potvrzeno, že zbytkové ionty ze syntézy (Na^+ , či K^+) jsou odstraněny. Dále byl hydrotalcit sušen na vzduchu 12 hodin a dále granulován na velikost částic 0,25 - 0,5 mm. Mg-Al směsné oxidy byly připraveny tepelnou předúpravou (kalcinací) při různých teplotách v muflové peci. Rychlost ohřevu byla

nastavena na 5 °C/min. Hydrotalcity byly označeny jako Mg-Al-HT-xx a směsné oxidy jako Mg-Al-HTc-xx, kde xx značil molární poměr Mg/Al.

2.2.3 Příprava Zn(Mg)Al směsného oxidu z močoviny

Hydrotalcity byly syntetizovány koprecipitační metodou v litrové, dvou hrdlé, kulové baňce se zpětným chladičem. Reakční směs byla intenzivně míchána (500 rpm) vrtulovým míchadlem. Byl připraven roztok dusičnanů ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o celkové koncentraci kationtů 0,15 mol/l, který byl vytemperován v reaktoru na 100 °C (glycerolová lázeň). Po vytemperování byla přidána pevná močovina v molárním poměru 3:1 k dusičnanovým aniontům. Reakce probíhala 24 hodin a poté byl produkt zfiltrován a několikrát promyt 60 °C demineralizovanou vodou, stejným postupem, jako bylo uvedeno v předchozích syntézách. Promývání bylo ukončeno, pokud pH filtrátu kleslo na hodnotu 7. Hydrotalcit byl poté sušen 24 hodin při teplotě 60 °C. Poté byl granulován na velikost částic 0,25-0,5 mm a kalcinován při teplotě 400 °C 4 hodiny v muflové peci. Rychlost ohřevu byla nastavena na 5 °C/min. Zn-Al hydrotalcit bylo značen jako Zn-Al-I-HT a Zn-Al-II-HT a směsný oxid Zn-Al-I-HTc a Zn-Al-II-HTc.

V průběhu syntézy dochází k postupnému rozkladu močoviny na kyanatany a dále na amonny kation. Tato reakce probíhá nad 60 °C a její průběh je znázorněn na obrázku 7.



Obrázek 7: Schéma hydrolýzy močoviny

2.2.4 Příprava Zn-Al směsného oxidu

Hydrotalcit byl připraven ko-precipitační metodou srážením roztokem hydroxidu sodného. Byly připraveny roztok dusičnanů ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o celkové koncentraci kationtů 1 mol/l a roztok hydroxidu sodného (2 mol/l). Dále byl použitý stejný postup, jak bylo uvedeno v předchozí kapitole. Stárnutí

hydrotalcitu probíhalo 1 hodinu při teplotě 65 °C. Směsný oxid byl připraven kalcinací v 400 °C po dobu 4 hodin (5 °C/min). Zn-Al-hydrotalcit byl označen jako Zn-Al-III-HT a směsný oxid jako Zn-Al-III-HTc.

Hydrotalcit byl připraven co-precipitační metodou z roztoku dusičnanů ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o celkové koncentraci 0,15 mol/l. Roztok byl dávkován peristaltickým čerpadlem. Srážení probíhalo při teplotě 65 °C pomocí 2 mol/l Na_2CO_3 , kterým bylo udržováno pH na hodnotě $10 \pm 0,2$. Tato metoda byla označená jako uhličitanová metoda. Po nadávkování roztoku dusičnanů byla reakční směs intenzivně míchána při teplotě 65 °C 18 hodin. Následně byla reakční směs zfiltrována a promyta stejným způsobem jako bylo uvedeno v kapitole 2.2.1. Hydrotalcit byl následně kalcinován 4 hodiny při teplotě 400 °C (5 °C/min). Hydrotalcit byl označen jako Zn-Al-IV-HT a směsný oxid jako Zn-Al-II-HTc.

2.2.5 Příprava Mg-Fe směsného oxidu

Mg-Fe hydrotalcity s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe byly syntetizovány koprecipitační metodou při konstantním pH 13. Byl připraven roztok dusičnanů ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o celkové koncentraci kationtů 1 mol/l. Dále byl připraven roztok bází rozpuštěním K_2CO_3 (0,5 mol/l) a KOH (3 mol/l) v demineralizované vodě. Do reaktoru bylo nadávkováno 200 ml demineralizované vody a rychlostí 8 ml/min byl dávkován roztok dusičnanů a pH bylo udržováno na hodnotě 13 roztokem bází. Syntéza probíhala při teplotě 25 °C a po celou dobu syntézy byla reakční směs intenzivně míchána (1400 rpm). Po syntéze byla reakční směs ponechána ještě 24 hodin za intenzivního míchání. Nakonec byla zfiltrována a promyta demineralizovanou vodou. Katalyzátor byl granulován a kalcinován při teplotě 500 a 600 °C. Směsné oxidy byly dále rehydratovány v destilované vodě. Směsný oxid (2 g) byl intenzivně míchán (500 rpm) s 30 ml destilované vody 30 minut. Dále byl rehydratovaný směsný oxid separován od destilované vody filtrací za sníženého tlaku a sušen v odparce 40 minut při 50 °C s rychlostí otáčení 60 rpm. Hydrotalcit byl označen jako Mg-Fe-HT-xx, směsný oxid jako Mg-Fe-HTc-xx a směsný oxid po rehydrataci jako Mg-Fe-HTc-RE-xx, kde xx značí molární poměr Mg/Fe.

2.3 Charakterizace hydrotalcitů a směsných oxidů

Připravené materiály byly studovány nejrůznějšími technikami, kterými byly zjišťovány jejich strukturní, texturní a acido-bazické vlastnosti, které byly porovnávány s výtěžkem dosaženým v transesterifikaci řepkového oleje s metanolem a konverzí furfuralu v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem. Po syntéze hydrotalcitu byla jeho struktura studována pomocí XRD. Pomocí této techniky byla také potvrzena struktura směsného oxidu, či spinelu, který vznikl při vysokých teplotách. Důležitým parametrem je zjištění složení studovaných materiálů. Pro zjištění reálného molárního poměru M^{2+}/M^{3+} kationtů v hydrotalcitu bylo využito XRF. V průběhu tepelné před-úpravy dochází ke změně struktury a k úniku vody a aniontů ze struktury hydrotalcitu. Tento proces byl studován pomocí TGA, kde u některých hydrotalcitů byla použita i MS detekce. Specifický povrch směsných oxidů byl získán pomocí fyzikální adsorbce N_2 . Pro zjištění specifického povrchu byla použita metoda BET izotermy. Zmíněné směsné oxidy mají acido-bazické vlastnosti, které byly studovány pomocí TPD- CO_2 a TPD- NH_3 .

XRF: Složení katalyzátoru bylo stanoveno na rentgenovém vlnově disperzním spektrometru S8 Tiger (BRUKER AXS) s Rh anodou. Měření probíhalo při 25 °C a k vyhodnocení byla použita metoda základních parametrů založená na Shermanově vztahu [124]. Protože bylo analyzováno malé množství vzorku (0,25 - 0,5 g), tak vzorek byl nanesen na tabletku z celulózy a vylisován při tlaku 60 - 70 kN. XRF analýzy byly měřeny Ing. Lenkou Zárybnickou v UniCRE Ústí nad Labem.

XRD: Rentgenová difrakční analýza byla měřena na difraktometru Bruker AXS D8-Advance s Cu anodou o záření $K\alpha$ ($\lambda = 0,154056$ nm) a sekundárním grafitovým monochromátorem. Měření probíhalo za pokojové teploty. Pro analýzu byl použit důkladně rozetřený vzorek (velikost částic od 1 - 50 μm), který byl nanesen na podložku volenou dle množství vzorku. Ze získaných difraktogramů byla určena také velikost krystalitu použitím Scherrerovy rovnice (4), kde D je velikost krystalitu v nm, K je tvarový faktor (bylo využito hodnoty 0.9, která se využívá pro sférické částice), λ je vlnová délka použitého rentgenového záření v nm, β je FWHM (šířka signálu v polovině jeho výšky) v rad a θ je difrakční úhel v rad [125]. XRD bylo měřeno a vyhodnoceno doc. Ing. Ludvíkem Benešem, CSc. Univerzita Pardubice.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

SEM: Skenovací elektronová mikroskopie byla využita pro studování, zda vzorek je krystalický, či amorfni. Fotky byly pořízeny na modelu skenovacího elektronového mikroskopu JSM-7500F od firmy JEOL. Malé množství vzorku bylo naneseno na lepící vzorkovací matici, ze které byl přebytečný vzorek odfouknut. Takto připravený vzorek byl vložen do mikroskopu a proměřen Ing. Veronikou Podzemnou, Ph.D. na Univerzitě Pardubice.

TGA: Termogravimetrickou analýzou byl sledován úbytek hmoty během teplotní před-úpravy. TGA křivky byly změřeny termogravimetrickým analyzátozem TA Discovery TGA. Vzorek (cca 20 mg) byl nadávkován do vzorkovacího, otevřeného, hlinitého kelímku. V průběhu měření se teplota zvyšovala z 25 °C na 900 °C rychlostí ohřevu 10 °C/min za konstantním průtokem dusíku (20 ml/min). Vzorky byly měřeny Ing. Romanou Velvarkou v UniCRE v Záluží u Litvínova.

Specifický povrch podvojných hydroxidů i směsných oxidů byl měřen fyzikální adsorpcí dusíku přístrojem Quantachrome Autosorb-iQ-KR/MP-XR. Měření probíhalo za teploty tekutého dusíku (-196 °C) za relativních tlaků (0,1; 0,15; 0,2; 0,25 a 0,3). Pro stanovení specifického povrchu byla využita BET izoterma. Vzorky byly změřeny Ivanou Vackovou v UniCRE v Záluží u Litvínova.

TPD-CO₂: Teplotně programovaná desorpce oxidu uhličitého byla měřena na přístroji AutoChem 2920 s TCD detektorem od firmy Micromeritics. Přístroj byl spojen s hmotnostním spektrometrem GSD 301 OmniStar od Pfeiffer Vacuum s kvadrupolovým analyzátozem. Do křemenného reaktoru bylo naváženo přibližně 100 mg směsného oxidu (velikost částic 0,25 - 0,5 mm). Vzorek byl nejdříve teplotně upraven (odstranění fyzikálně adsorbovaných molekul vzduchu) při teplotě, na kterou byl směsný oxid kalcinován (rychlost ohřevu 10 °C/min) po dobu 2 hodiny v heliu (10 ml/min). Následně byla teplota snížena na 0 °C a při této teplotě byl na katalyzátor adsorbován CO₂ (99 % čistota, 25 ml/min) po dobu 30 min a slabě adsorbovaný CO₂ byl odstraněn promýváním He (25 ml/min) po dobu 30 min. Desorpce probíhala zvýšením teploty vzorku z 0 do 900 °C za průtokem He (25 ml/min) rychlostí ohřevu 10 °C/min. Množství bazických center bylo zjištěno metodou kalibrační přímky (plocha CO₂ signálu z hmotnostního spektrometru na látkovém množství CO₂). Kalibrace byla provedena tepelným rozkladem NaHCO₃ s detekcí CO₂ (m/z = 44) na hmotnostním spektrometru.

TPD-NH₃: Teplotně programovaná desorpce amoniaku byla měřena na stejném přístroji jako TPD-CO₂. Do křemenného reaktoru bylo naváženo přibližně 100 mg směsného oxidu (velikost částic 0,25 - 0,5 mm) a ze vzorku byly desorbovány fyzikálně adsorbované molekuly vzduchu zvýšením teploty (10 °C/min) na teplotu kalcinace směsného oxidu 2 hodiny za stálého průtoku He (25 ml/min). Dále byl vzorek ochlazen na teplotu 70 °C a 30 min byl adsorbován NH₃ (5 % NH₃ v heliu, 15 ml/min). Slabě vázaný NH₃ byl odstraněn 30 minutovým promytím He (25 ml/min). Teplotně programovaná desorpce probíhala ze 70 do 800 °C rychlostí ohřevu 5 °C/min. Množství kyselých center bylo vypočteno na základě kalibrace, která byla provedena nadávkováním přesného množství amoniaku dávkovací smyčkou o známém objemu do aparatury, kterému byla přisouzena plocha z hmotnostního spektrometru.

CO₂ adsorpční kalorimetrie byla měřena na isothermálním mikrokolorimetru Tian-Celvet (BT 2,15; SETARAM), který byl kombinován s volumetricko/manometrickou aparaturou. Ta obsahovala kapacitní manometry (Pfeiffer Vacuum), které umožňovali přesné stanovení adsorbovaného množství. Katalyzátor (400 mg) byl odplyněn při teplotě 450 °C (5 °C/min) a odplynění trvalo až do zbytkového tlaku 10⁻⁴ Pa. Adsorpční izotermy a adsorpční tepla byly měřeny při teplotě 34 °C, kdy v jednotlivých krocích byl dávkován oxid uhličitý (čistota 99,9993) do měřicí a referenční kalorimetrické cely. Plyn byl dávkován přes systém elektricky ovládaných vakuových ventilů z kalibrovaného objemu. Po ustálení tlaku plynu v kalibrovaném objemu byl ventil otevřen a plyn byl nadávkován do cel. Každé nadávkování vzorku bylo doprovázeno zvýšením teploty, která byla detekována mikrokolorimetrem. Systém byl ponechán 180 min pro ustálení rovnováhy, při které již nedocházelo ke změně tlaku a teploty. Manometry detekovaly rovnovážný tlak plynu. Z plochy signálu toku tepla bylo určeno integrální adsorpční teplo, které bylo uvolněno při každé adsorpci. Závislost diferenciální adsorpčního tepla na adsorbovaném množství byla získána numerickou derivací integrální závislosti. Mikrokolorimetr byl kalibrován na teplotu tání rtuť. Vzorky byly změřeny Ing. Karlem Frolichem, Ph.D. na Univerzitě Pardubice

2.4 Testování katalyzátorů ve studovaných reakcích

Různé druhy směsných oxidů připravených teplotní před-úpravou hydrotalcitů byly studovány jako katalyzátory v transesterifikaci řepkového oleje s metanolem a v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem. Obě reakce byly studovány za různých podmínek reakce, které byly známy z předešlého studia.

2.4.1 Transesterifikace řepkového oleje s metanolem

Reakce za zvýšeného tlaku byla studována v 300 ml nerezového autoklávu s ručičkovým manometrem umístěným v glycerolové lázni. Do reaktoru bylo nadávkováno 25 g řepkového oleje (lisovaný za studena, nízkokerukový, s číslem kyselosti 0,322, obsahem vody 0,029 % stanoveným metodou Karl Fischer, kinematickou viskozitou při 40 °C 37,83 mm²/s, hustotou při 25 °C 917 kg/m³, vyrobený firmou Ceresol), požadované množství metanolu (dle morálního poměru metanol/olej) a 1 g katalyzátoru. Autokláv byl důkladně uzavřen a vložen do vyhřáté glycerolové lázně. Reakce byla započata při dosažení reakční teploty 120 °C tím, že bylo spuštěno míchání magnetickým míchadlem (320 rpm). Po 8 hodinách byl autokláv ochlazen, a když tlak v autoklávu poklesl na atmosférický, tak byl otevřen. Reakční směs byla kvantitativně převedena na filtrační aparaturu, kde byl katalyzátor oddělen od reakční směsi filtrací za sníženého tlaku. Destilace nezreagovaného metanolu probíhala za zvýšené teploty (70 °C) a sníženého tlaku (1 kPa) po dobu 30 min za stálého míchání. Reakční směs byla kvantitativně převedena do dělicí nálevky, kde byla esterová fáze oddělena od glycerolové. Katalyzátor byl promyt metanolem a uschován pro další analýzy.

Reakce za atmosférického tlaku probíhala ve skleněném, 2 hrdlém, 50 ml reaktoru se zpětným chladičem. Do reaktoru bylo předloženo požadované množství metanolu (dle molárního poměru metanol/olej) a 1 g katalyzátoru (4 hm. % k oleji). Reaktor byl vložen do vyhřáté vodní lázně (65 °C). Po vytemperování bylo za stálého míchání postupně nadávkováno 25 g řepkového oleje. Po nadávkování reakce probíhala 8 hodin za intenzivního míchání (320 rpm) magnetickým míchadlem. Dále byl katalyzátor oddělen od reakční směsi filtrací a nezreagovaný metanol byl odstraněn destilací za sníženého tlaku (1 kPa). Katalyzátor byl uschován pro další analýzy a reakční směs byla kvantitativně převedena do dělicí nálevky, kde byla esterová fáze oddělena od glycerolové fáze.

Testy stability katalyzátorů probíhaly ve skleněném, 2 hrdlém, 50 ml reaktoru se zpětným chladičem. Do reaktoru bylo předloženo 25 g oleje (nebo 37 ml metanolu, či 25 g glycerolu) a 1 g katalyzátoru. Reaktor byl vložen do vyhřáté vodní lázně (65 °C) a po vytemperování reakční směsi bylo zapnuto míchání (320 rpm). Po 8 hodinách byl katalyzátor oddělen od kapalně fáze filtrací za sníženého tlaku. Množství uvolněného vápníku do kapalně fáze z Ca-Al směsného oxidu bylo studováno pomocí plamenové fotometrie metodou kalibrační přímky. Kalibrace byla provedena pro nepolární fázi (olejová a esterová fáze) a vodnou fázi (glycerolová fáze ředěná destilovanou vodou) a metanol.

2.4.2 Aldolová kondenzace furfuralu s acetonem

Aldolová kondenzace byla měřena za atmosférického tlaku v 250 ml tříhrdlém, skleněném reaktoru se zpětným chladičem a rtuťovým teploměrem. Do reaktoru byl navážen aceton a furfural (6,5 g) v určitém molárním poměru (od 5:1 do 10:1) a reaktor byl umístěn do vodní lázně vyhřáté na 50 °C. Po vytemperování reakční směsi na 50 °C byl přidán katalyzátor (0,5-2 g) a reakce byla zahájena. Po celou dobu reakce byla reakční směs intenzivně míchána (500 rpm) magnetickým míchadlem. Z reakční směsi byl v časových intervalech odebírán vzorek pro sledování průběhu reakce. Po 4 hodinách (Zn-Al a Mg-Fe směsné oxidy po 6 hodinách) byl katalyzátor oddělen od reakční směsi filtrací na skládaném filtru a katalyzátor byl uschován pro další analýzy.

2.4.3 Stanovení produktů reakce

Esterová fáze po transesterifikaci řepkového oleje byla analyzována na plynovém chromatografu GC 2010 od firmy Shimadzu s plamenově ionizačním detektorem a kapilární kolonou MET Biodiesel 14 metrů dlouhou s vnitřním průměrem 0,53 mm a tloušťkou stacionární fáze 0,16 μm . Jako mobilní fáze bylo použito helium 4,6 o průtoku 30 ml/min. Teplotní program analýzy byl nastaven následovně, že 1 minutu byla nastavena teplota na 80 °C, následně byla zvýšena na 160 °C rychlostí ohřevu 20 °C/min a 280 °C rychlostí 10 °C/min. Nakonec byla rychlost ohřevu zvýšena na 350 °C rychlostí ohřevu 30 °C/min a po dosažení této teploty analýza probíhala ještě 9 minut. Okolo 50 mg esterové fáze a 0,1 ml MSTFA (derivatizační činidlo) bylo nadávkováno do skleněné 20 ml lahvičky s vtačovací víčkem. Vzorek byl důkladně promícháván 20 minut a následně zředěn 8 ml hexanu. Takto připravený

vzorek byl nadávkován do vialky. Ke stanovení množství metylesterů, monoglyceridů, diglyceridů, triglyceridů a volného glycerolu bylo použito metody kalibrační křivky.

Produkty aldolové kondenzace byly stanoveny na plynovém chromatografu Agilent 19091J-413 od firmy Agilent s plamenově ionizačním detektorem a kapilární kolonou Agilent 30 metrů dlouhou s vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťkou stacionární fáze 0,25 μm . Teplota na koloně byla nastavena na 250 °C a na detektoru také 250 °C. Vzorek před samotnou analýzou nebyl nijak derivatizován, či upravován.

3 Výsledky a diskuze

Tato dizertační práce je zaměřená na studium strukturních a acido-bazických vlastností Ca-Al, Mg-Al, Zn-Mg-Al, Zn-Al a Mg-Fe směsných oxidů a jejich využití jako katalyzátorů. Aktivita a stabilita katalyzátorů byla studována v modelových reakcích, transesterifikaci řepkového oleje s methanolem a aldolové kondenzace furfuralu s acetonem, jejímiž produkty se využívají pro přípravu biopaliv. V práci jsou hledány vztahy mezi aktivitou, stabilitou a strukturou katalyzátoru. Práce navazuje na dlouholeté studium těchto materiálů na katedře Fyzikální chemie Univerzity Pardubice. Také je pokračováním mé diplomové práce zaměřené na studium Mg-Al směsných oxidů jako katalyzátorů v transesterifikaci řepkového oleje s methanolem.

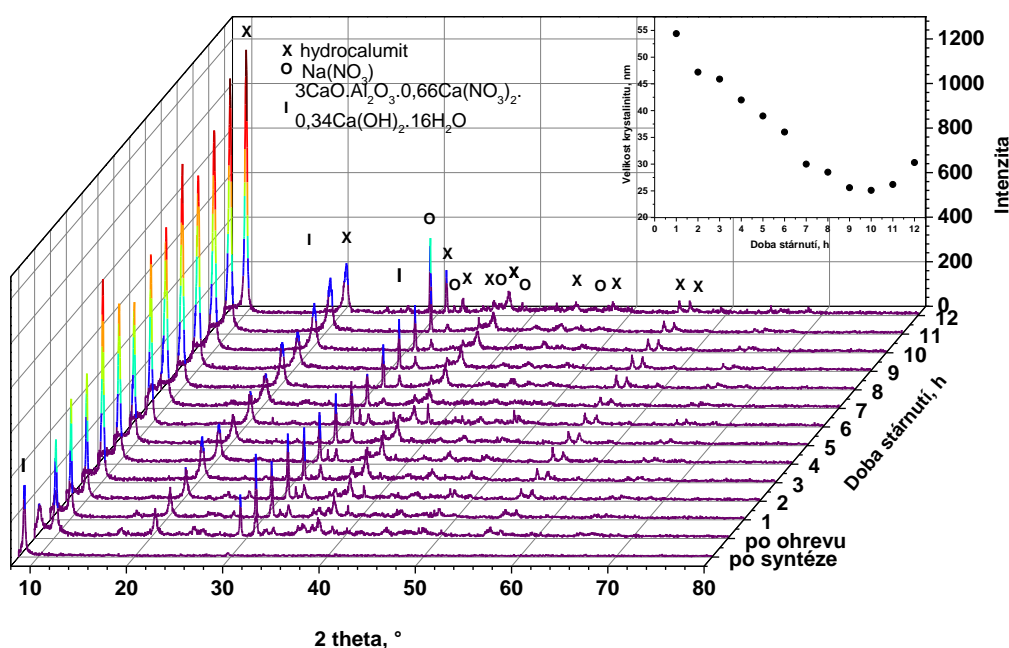
3.1 Studium Ca-Al směsných oxidů

Tato část dizertační práce je zaměřena na přípravu směsných oxidů ko-precipitační metodou. Byl studován vliv kalcinační teploty Ca-Al hydrotalcitu na aktivitu a stabilitu Ca-Al směsného oxidu v transesterifikaci řepkového oleje s methanolem. Byly určeny hlavní příčiny nízké stability katalyzátoru ve studované reakci. Ca-Al směsnými oxidy se zabývala také Ing. Veronika Šnajdrová ve své diplomové práci [126].

3.1.1 Strukturní vlastnosti Ca-Al hydrocalumitů

Hydrocalumit je druh hydrotalcitu, který ve své struktuře obsahuje vápník a hliník. Vzhledem k větším iontovým průměrům vápníku není jeho umístění v krystalové mřížce stejné, jako v případě hořčíku, ale je na své pozici mírně posunut. Hydrocalumit byl syntetizován titrační metodou za stálého probublávání dusíku. V průběhu stárnutí, které trvalo 12 hodin, byly odebrány vzorky hydrocalumitu. Tím bylo zjištěno, jak ovlivňuje doba stárnutí materiálu strukturu hydrocalumitu. Na obrázku 8 jsou difraktogramy odebraných vzorků. Po ko-precipitaci byla vytvořena směs hydroxidů, oxidů a dusičnanů vápníku a hliníku, což potvrzují signály ve $2\theta = 8,60; 16,76$ a $24,74^\circ$ [47]. Směs se intenzivně míchala po dobu 12 hodin. Difrakční linie směsi oxidů, hydroxidů a dusičnanů vápníku a hliníku se již na difraktogramu po 4 hodinách zrání neobjevují. Naopak po ohřevu reakční směsi na teplotu, při které probíhalo zrání, se objevily difrakční linie v $2\theta = 10,10; 20,52; 31,17; 32,79; 36,00; 37,38; 44,51; 49,25; 55,37$ a $56,35^\circ$ [47], které reprezentují

vrstevnatou strukturu hydrocalumitu. Hydrocalumit se tedy neformuje během coprecipitace, ale je vytvořen až během stárnutí materiálu. Dále se na difraktogramech vyskytují signály ve $2\theta = 29,40; 31,85; 35,30; 35,93$ a $48,89^\circ$ [47], které reprezentují NaNO_3 . Vzorky hydrocalumitu nebyly před analýzou XRD promyty, aby bylo zjištěno, složení krystalické fáze přímo v průběhu složení. Dusičnan sodný vznikl konverzí dusičnanů hlinitého a vápenatého s hydroxidem sodným.

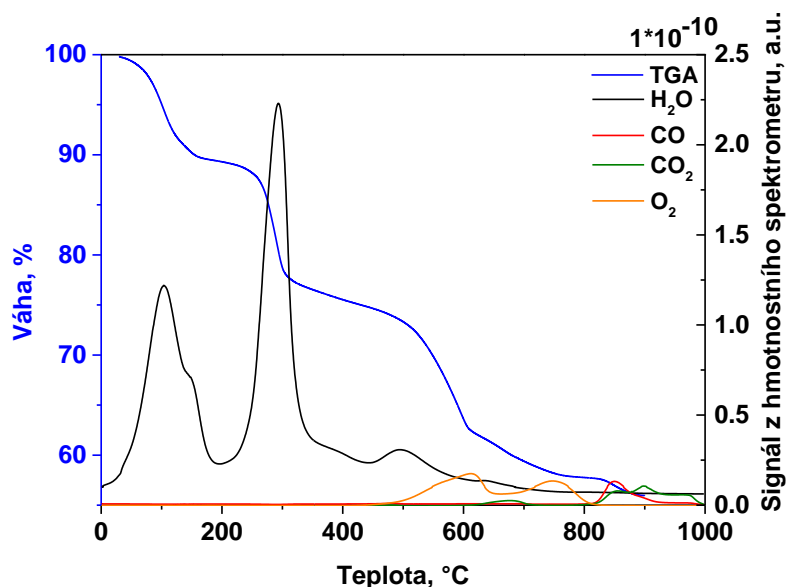


Obrázek 8: Stárnutí hydrocalumitu

Z difraktogramů ze signálu $2\theta = 10,10^\circ$ byla vypočtena velikost krystalitů pomocí Scherrerovy rovnice [127]. Bylo zjištěno, že velikost krystalitů klesá z 55 na 25 nm s dobou stárnutí hydrocalumitu a to do 10 hodiny. Se zvyšujícím se časem stárnutí se velikost krystalitů zvyšovala a ve 12 hodině byla 30 nm.

Ca-Al směsný oxid byl připraven kalcinací hydrocalumitu. Průběh transformace hydrocalumitu na směsný oxid byl studován pomocí XRD a TGA-MS. Bylo zjištěno, že v průběhu kalcinace dochází ke třem významným úbytkům hmoty, jak je znázorněno na obrázku 9. V prvních dvou úbytcích dochází k uvolnění vody, která byla fyzikálně nadsorbovaná a také vody vázané v aniontové vrstvě. V prvním teplotním okně ($31-200^\circ\text{C}$) bylo uvolněno 11 hm. % a ve druhém teplotním okně ($222-313^\circ\text{C}$) dalších 12 hm. %. Ve třetím teplotním okně ($460-610^\circ\text{C}$) stále docházelo k uvolnění vody, která však již byla vázána ve formě hydroxylových

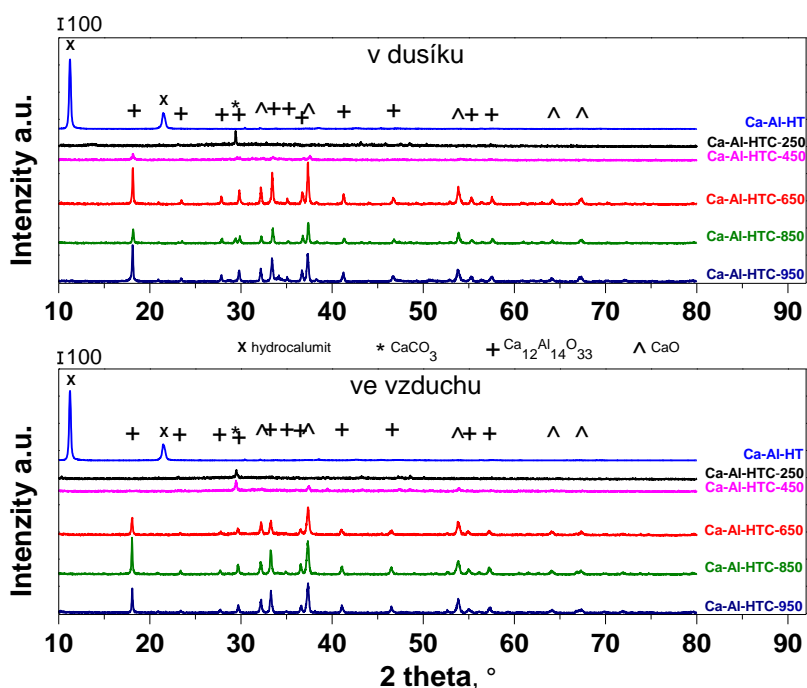
aniontů na hliník a vápník. Také docházelo k uvolnění kyslíku, který může být spojován s únikem dusičnanových aniontů, které byly ve struktuře vázány spolu s hydroxylovými a uhličitými anionty. Nad 610 °C není materiál ještě tepelně stabilní a dochází k pozvolnému úniku hmoty (5 hm. %). Do 650 °C dochází k úniku CO₂, který byl vázán ve formě uhličitanových aniontů ve struktuře hydrocalumitu. Další únik CO₂ je pozorován nad 800 °C, což je připsáno teplotnímu rozkladu uhličitanu vápenatému na oxid vápenatý a právě oxid uhličitý [128]. Z výsledků TGA-MS byly zvoleny teploty kalcinace hydrocalumitu.



Obrázek 9: TGA-MS hydrocalumitu

Teplota kalcinace měla vliv na strukturu a aktivitu katalyzátoru v transesterifikaci řepkového oleje s methanolem. Na obrázku 10 jsou ukázány difraktogramy hydrocalumitu kalcinovaného za zvolených teplot (250-950 °C) a také v různé atmosféře (dusík nebo vzduch). Kalcinace probíhala v dusíku z důvodu snížení koncentrace oxidu uhličitého během kalcinace a také ve vzduchu. Pokud byl hydrocalumit kalcinován na 250 °C, tak na difraktogramu nebyly detekovány signály pro vrstevnatou strukturu a materiál byl amorfní. Na difraktogramu byl detekován signál ve $2\theta = 29,40^\circ$, který potvrzuje přítomnost uhličitanu vápenatého [129]. Do této teploty se uvolňovala pouze voda. Materiál vykazuje amorfní chování, i když byl kalcinován při 450 °C. Do této teploty se opět uvolňovala pouze voda. Na difraktogramu hydrocalumitu kalcinovaného v dusíku je patrný signál pro mayenit, jehož přítomnost potvrzují signály v $2\theta = 18,0; 29,6; 33,3; 36,6; 42,0; 46,6;$

54,9 a 57,2° [47]. Dále je na difraktogramu patrný signál v $2\theta = 37.4^\circ$, který potvrzuje přítomnost kubického CaO [130]. V případě kalcinace ve vzduchu byl stále přítomný signál pro uhličitán vápenatý, ale také již jsou pozorovány signály pro oxid vápenatý. Pokud byl hydrocalumit kalcinován při 650 °C, kdy již došlo k uvolnění dusičnanových aniontů a částečně i oxidu uhličitého, tak v difraktogramu jsou již pozorované ostré, symetrické signály pro mayenit. Dále jsou pozorované také signály v $2\theta = 32,2; 37,4; 53,8; 64,0$ a $67,3^\circ$, které jsou charakteristické pro kubické CaO [130]. Kalcinace za vyšších teplot již neměla vliv na strukturu materiálu, jak lze vidět z obrázku 10.



Obrázek 10: Difraktogramy hydrocalumitu kalcinovaného v různých teplotách

Ze získaných difraktogramů bylo určeno složení krystalové fáze a také velikosti krystalitů směsného oxidu, které jsou uvedeny v tabulce 5.

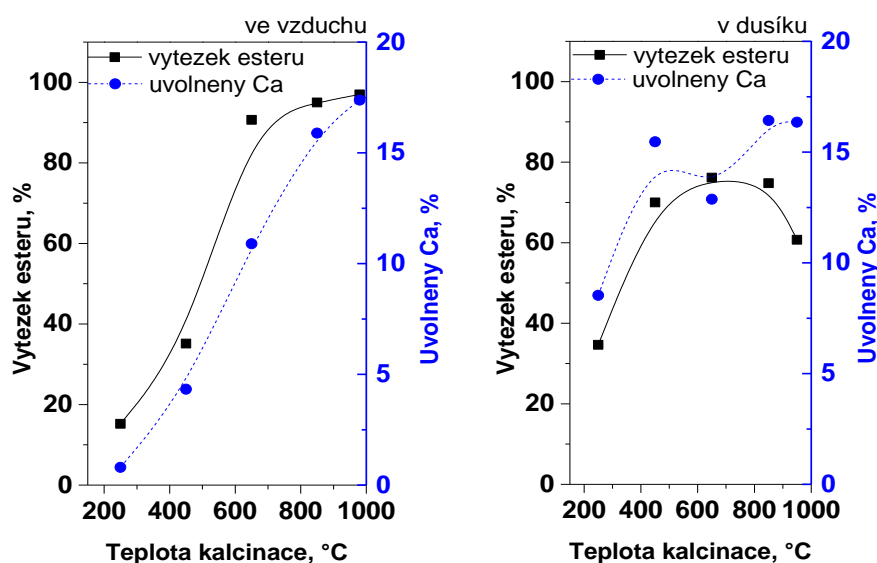
Tabulka 5: Vliv kalcinační teploty na velikost krystalitů a složení krystalové fáze

Kalcinace	Ve vzduchu				V dusíku			
Teplota kalcinace, °C	450	650	850	950	450	650	850	950
Velikost krystalitů, nm		39	45	50	14	50	56	45
w _{CaO} , %	28,3	44,1	34,3	38,9	18,1	31,5	31,2	27,4

Kalcinace ve vzduchu vede k vyšším koncentracím CaO v porovnání s kalcinací v dusíkové atmosféře. Velikost krystalitů roste s kalcinační teplotou ve vzduchu z 39 do 50 nm a v dusíkové z 14 do 56 nm. U hydrocalumitu kalcinovaného v dusíku na 950 °C došlo k mírnému zmenšení velikosti krystalitů na 45 nm.

3.1.2 Transesterifikace řepkového oleje, aktivita a stabilita

Ca-Al směsné oxidy byly testovány v transesterifikaci řepkového oleje s methanolem. Reakce probíhala ve skleněném reaktoru při teplotě varu methanolu (60 °C) se zpětným chladičem po dobu 8 hodin.



Obrázek 11: Vliv teploty kalcinace na aktivitu a stabilitu katalyzátoru

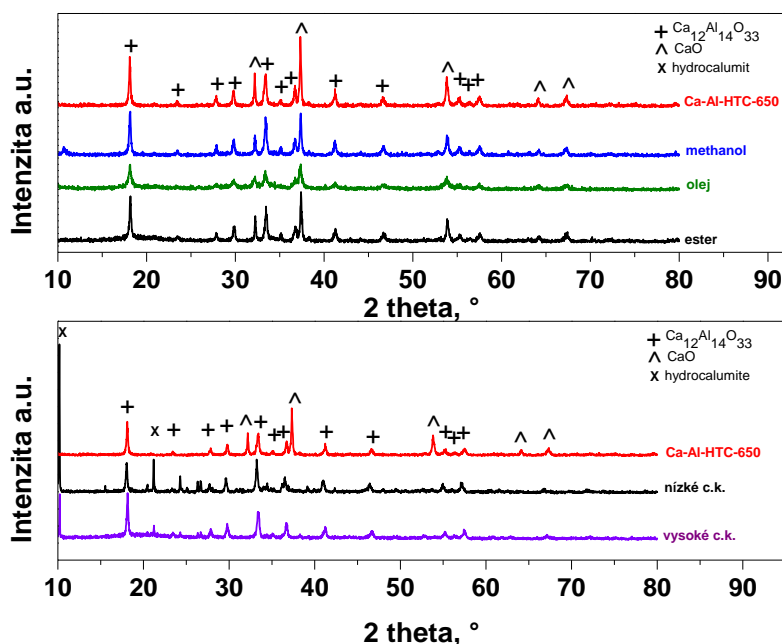
Teplota kalcinace i atmosféra, ve které kalcinace probíhala, měla vliv na aktivitu a stabilitu katalyzátoru. Se zvyšující se teplotou kalcinace ve vzduchu, rostl také výtěžek esteru a to až do teploty kalcinace 650 °C, kdy pro Ca-Al materiál dosáhl 91 %. S dalším zvyšováním teploty kalcinace Ca-Al hydrocalumitu se výtěžek významně neměnil. Naopak množství uvolněného vápníku s rostoucí kalcinační teplotou rostlo a dosáhlo 17 % z katalyzátoru, když byl hydrocalumit kalcinován na 950 °C. Naopak v případě, když byl katalyzátor kalcinován v dusíku, tak došlo k uvolnění 16 % vápníku z katalyzátoru již při teplotě kalcinace 450 °C a se zvyšující se teplotou kalcinace hydrocalumitu se významně množství uvolněného vápníku už neměnilo. Výtěžek esteru však stoupal s kalcinační teplotou a to až do 650 °C, kdy dosáhl 76 %. S dalším zvyšováním teploty kalcinace došlo k poklesu výtěžku

(obrázek 11). Pokud byl hydrocalumit kalcinován na 950 °C, výtěžek esteru dosáhl 61 %. Pro další experimenty byla zvolena teplota kalcinace 650 °C v dusíku.

Ca-Al směsný oxid obsahuje kromě mayenitu také určité množství oxidu vápenatého. Pro ověření, zda za aktivitou katalyzátoru nestojí právě oxid vápenatý, byla provedena transesterifikace s oxidem vápenatým za stejných podmínek jako v předchozích experimentech. Oxid vápenatý byl kalcinován při teplotě 650 °C 4 hodiny. V reakci bylo použito 318 mg nebo 1 g katalyzátoru. Množství 318 mg oxidu vápenatého simulovalo množství oxidu vápenatého obsaženého ve hydrocalumitu kalcinovaného při 650 °C v dusíku a 1 g oxidu vápenatého (3,8 hm. % k oleji) bylo standardní množství katalyzátoru, které se v reakci testoval. Po 8 hodinách reakce bylo dosaženo pouze 15 % výtěžku esteru v obou případech. Oxid vápenatý byl nestabilní v reakční směsi. Došlo k částečnému rozpuštění a k tvorbě mýdel, což neumožnilo stanovení množství uvolněného vápníku, protože nebylo možné reakční směs oddělit od katalyzátoru. Oxid vápenatý tedy není katalyticky aktivní v transesterifikaci řepkového oleje s methanolem a nestojí tedy za aktivitou katalyzátoru. Stejného výsledku dosáhli také Vujicic a spoluautoři, kteří uvádějí, že výtěžek esterů byl okolo 20 % po 5,5 hodinách, když byl oxid vápenatý kalcinován při teplotě 500 °C [131]. Molární poměr methanol ku oleji byl však nižší, pouze 6:1, množství katalyzátoru bylo pouze 1 hm. % a teplota reakce 100 °C. Autoři však nestudovali stabilitu katalyzátoru. Naopak X. J. Liu a kolektiv autorů [132] dosáhli výtěžku methylesteru 75 % po 1,5 hodinách při molárním poměru methanolu ku oleji 12:1, 8 hm. % CaO a reakční teplotě 65 °C pro Ca-Al hydrocalumit kalcinovaný při 550 °C. Pokud byly do reakční směsi přidány 2 hm. % vody, tak se výtěžek zvýšil na 95 %. Katalyzátor byl podroben opakujícímu se testu, kdy v prvním kroku byl využit methanol s 2 hm. % vody a v dalších krocích již analyticky čistý, bez příměsí. Bylo pozorovaný pouze mírný pokles výtěžku methylesterů [132]. Po 20 opakujícím kroku poklesl výtěžek methylesteru na 83 % [132]. Výsledky v literatuře jsou rozdílné. Dále jsem se tedy zaměřil na zjištění, co stojí za nízkou stabilitou studovaného katalyzátoru.

Katalyzátor se nachází v třífázové směsi, kdy na začátku reakce obsahuje reakční směs nepolární řepkový olej (směs triglyceridů), methanol (polární kapalina) a katalyzátor. V průběhu reakce vznikají nepolární methylestery a polární glycerol.

Vhodný katalyzátor tedy by měl být nejenom aktivní, ale také stabilní ve všech zmíněných fázích. Katalyzátor (1 g) byl za podmínek reakce v kontaktu s každou fází (olej, methanol, methylester, glycerol). Množství methylesteru bylo vypočítáno ze stechiometrie reakce při 100% výtěžku methylesteru. Z důvodu malého množství vznikajícího glycerolu, dle stechiometrie, tak glycerolu bylo naváženo 2x více, než by vzniklo v průběhu reakce.



Obrázek 12: Difraktogramy Ca-Al směsného oxidu v reakčních fázích a po reakci s olejem s nízkým a vysokým číslem kyselosti

Na obrázku 12 jsou difraktogramy katalyzátoru před testem a po jednotlivých fázích (olej, methanol, glycerol, methylester). Ca-Al směsný oxid, který byl exponován v glycerolu, nebylo možné připravit k analýze XRD, protože měl po testu pastovitou konzistenci. U zbylých fází (olej, methanol, ester) byly pozorovány difrakční linie reprezentující mayenit a oxid vápenatý. Struktura Ca-Al směsného oxidu se tedy v těchto fázích neměnila. V jednotlivých fázích byl měřen také obsah vápníku a výsledky jsou uvedeny v tabulce 6. Ca-Al směsný oxid byl stabilní v nepolárních fázích (v esteru bylo stanoveno pouze 0,4 mg vápníku). Naopak v polárních fázích docházelo k uvolnění vápníku. V methanolu bylo stanoveno 6,3 mg vápníku, což odpovídá 0,9 % uvolněného katalyzátoru. Nejvíce vápníku (70,8 mg) bylo stanoveno v glycerolu, což odpovídá 9,5 % katalyzátoru. M.J. Campos-Molina a kolektiv [133] studovali stabilitu Ca-Al směsného oxidu kalcinovaného při 500 °C v methanolu, kde

potvrdili, že Ca-Al směsný oxid je stabilní v methanolu. Katalyzátor byl 1 h míchán při 60 °C v methanolu. Po separaci katalyzátoru byl do methanolu nadávkován slunečnicový olej. Po reakci bylo dosaženo 0 % konverze triglyceridů. Autoři však nestanovovali obsah Ca v jednotlivých fázích [133].

Tabulka 6: *Stabilita katalyzátorů v reakčních komponentách*

Reakční komponenta	Celkové množství vápníku, mg	Uvolnění katalyzátoru, %
Methanol	6,3	0,9
Olej	0	0
Ester	0,4	0
Glycerol	70,8	9,5

Na stabilitu katalyzátoru má vliv také kvalita použitých surovin. Technický methanol a řepkový olej obsahuje určité množství vody a navíc řepkový olej může obsahovat vyšší množství vyšších mastných kyselin, což se projeví zvýšením čísla kyselosti (č.k.). Proto byly nasimulovány podmínky, kdy do methanolu byla nadávkována voda a do oleje přidána kyselina olejová. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7. V případě, že byly použity čisté chemikálie a celkový obsah vody v reakční směsi byl 16 mg a č.k. pouze 0,55 mg/g, tak bylo dosaženo 99 % výtěžku a čistoty glycerolové fáze (GF) 89 %. Katalyzátor byl stabilní, v esterové fázi (EF) bylo nalezeno 7 mg vápníku a v glycerolové fázi (GF) 12 mg. Zvýšení čísla kyselosti nemělo vliv na aktivitu katalyzátoru. Bylo dosaženo 99 % výtěžku esteru. Obsah vápníku stanoveného v obou fázích byl mírně vyšší než v případě použití čistých chemikálií (11 mg v EF, 15 mg v GF). Obsah glycerolu v GF byl také nižší a dosáhnul pouze 31 %. V případě použití homogenních katalyzátorů byl pozorován stejný vliv čísla kyselosti na obsah glycerolu v GF [134]. To je způsobeno tím, že voda obsažená v reakčních komponentách hydrolyzuje oxid vápenatý na hydroxid vápenatý, který reaguje s volnými mastnými kyselinami na vápenatá mýdla, které přechází do glycerolové fáze [135]. Na obrázku 12 jsou difraktogramy Ca-Al směsných oxidů po transesterifikaci methanolu s olejem s nízkým a vysokým číslem kyselosti. Na difraktogramech po reakci jsou vidět symetrické, intenzivní signály pro mayenit. Ve

srovnání s difraktogramem Ca-Al směsného oxidu nebyly již detekovány signály pro oxid vápenatý. Oxid vápenatý byl v průběhu reakce uvolněn do reakční směsi. Jak bylo dříve potvrzeno, tak oxid vápenatý není katalyticky aktivní ve studované reakci.

Tabulka 7: *Vliv čísla kyselosti a vody na stabilitu katalyzátoru*

Obsah vody, hm. %		Číslo kyselosti oleje, mg.g ⁻¹	Celkové množství vody, g	Výtěžek esterů, %	Koncentrace glycerolu v GF, hm. %	Celkové množství Ca, mg	
methanol	olej					EF	GF
0,49	0,2	2,1	0,159	41	-	106	-
0,081	0,2	2,1	0,068	45	-	100	-
0,04	0,08	2,61	0,026	99	31	11	15
0,04	0,03	0,55	0,016	99	89	7	12

Dále byl studován vliv obsahu vody na aktivitu a stabilitu katalyzátoru. V případě, že v reakční směsi bylo již 68 mg vody, tak výtěžek esterů klesl na 45 % a pokud 159 mg, tak na 41 %. Glycerolová fáze se nevytvořila a došlo ke zvýšení množství uvolněného vápníku (100 a 106 mg) z katalyzátoru, jak je uvedeno v tabulce 7. Z výsledků lze vidět, že na stabilitu katalyzátoru má zásadní vliv množství vody obsažené v reakčních komponentách.

Ca-Al směsné oxidy byly syntetizovány z hydrocalumitů v odlišných podmínkách kalcinace (teplota kalcinace 200-950 °C a dva typy atmosféry – vzduch nebo dusík. Nejnižšího uvolnění vápníku do reakční směsi bylo dosaženo při kalcinaci hydrocalumitu v dusíku při 650 °C. Bylo zjištěno, že katalyzátor je nestabilní v glycerolu, který je jedním z produktů transesterifikace řepkového oleje. V ostatních fázích (olej, methanol, ester) byl katalyzátor stabilní. Ca-Al směsný oxid obsahoval 2 fáze, oxid vápenatý a mayenit. Zatímco mayenit byl v průběhu reakce stabilní, tak docházelo k uvolnění CaO do reakční směsi, což bylo potvrzeno pomocí XRD. Uvolňování bylo způsobeno vyšším obsahem vody v reakční směsi.

3.2 Studium Mg-Al směsných oxidů

Tato část dizertační práce navazuje na mou diplomovou práci [136], ale také na dizertační práci Ing. Petra Kutálka, Ph.D. [137]. Obě práce byly zaměřeny na studium strukturních a acido-bazických vlastností Mg-Al směsných oxidů a studium aktivity připravených materiálů v transesterifikaci řepkového oleje s methanolem a také nalezení vhodných reakčních podmínek. Na základě dosažených výsledků byla dizertační práce zaměřena na studium vztahu struktura-bazicitativita-stabilita Mg-Al směsných oxidů s různým Mg/Al molárním poměrem v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem.

3.2.1 Vliv Mg/Al molárního poměru Mg-Al směsných oxidů

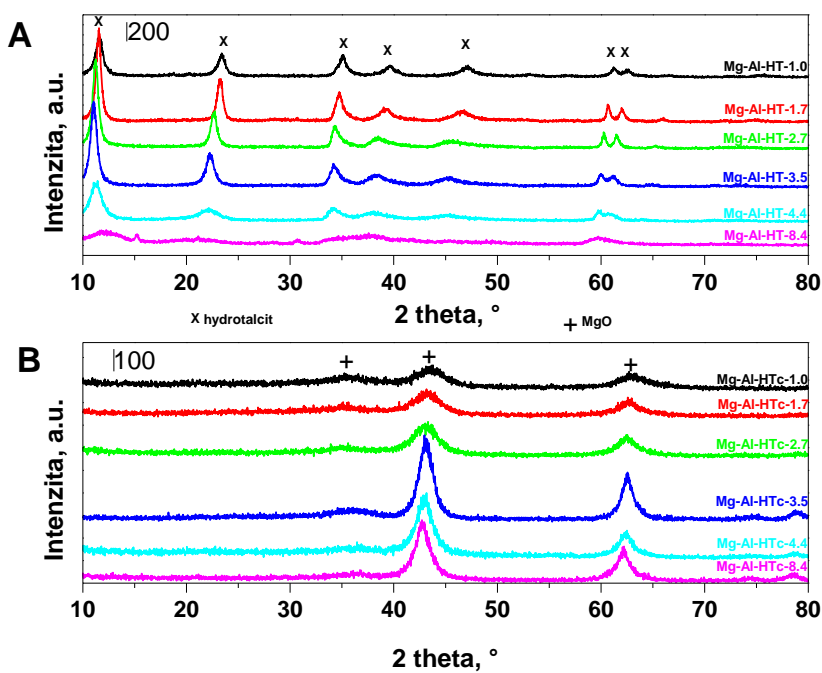
Mg-Al směsné oxidy byly připraveny kalcinací hydrotalcitů. V tabulce 8 je uveden teoretický molární poměr Mg/Al (zastoupení kovů v kapalné fázi během syntézy), stanovené chemické složení směsných oxidů a jejich molární poměr Mg/Al. Molární poměr Mg/Al stanovený u směsných oxidů je vždy mírně nižší, než teoretický. Tento rozdíl byl pozorován i v jiných pracích a může být způsoben nízkým pH, při kterém syntéza probíhá, pouze částečnou ko-precipitací a částečným rozpuštěním některých komponent během promývání hydrotalcitů [138].

Tabulka 8: Fázové a chemické složení připravených Mg-Al materiálů

Vzorek	Mg/Al teoretické	XRF			Krystalinita, %	
		Mg, hm. %	Al, hm. %	Mg/Al reálné	Hydrotalcit (HT)	MgO (HTc)
Mg-Al-1.0	1,0	26,7	28,8	1,0	63	52
Mg-Al-1.7	2,0	34,6	22,0	1,7	95	56
Mg-Al-2.7	3,0	40,8	16,6	2,7	91	67
Mg-Al-3.5	4,0	44,0	13,8	3,5	100	100
Mg-Al-4.4	5,0	46,4	11,8	4,4	78	88
Mg-Al-8.4	9,0	52,0	6,86	8,4	49	90

Struktura připravených materiálů s rozdílným Mg/Al molárním poměrem byla potvrzena pomocí XRD a difraktogramy Mg-Al hydrotalcitů a Mg-Al směsných oxidů jsou uvedeny na obrázku 13. Mg-Al hydrotalcity měly intenzivní, symetrické difrakční

linie v $2\theta = 11,0; 22,2; 34,2; 38,2; 45,1; 59,9$ a $61,1^\circ$, které jsou charakteristické pro vrstevnatou strukturu podvojných hydroxidů [138]. U vzorku Mg-Al-HT-8.4 je dále přítomný v malém množství hydromagnesit (uhlíčan hydroxid hořečnatý) jako další fáze [139]. Difrakční linie v $2\theta = 11,0; 59,9^\circ$ reprezentují Millerovy indexy 003 a 110 a tyto signály byly použity pro výpočet mřížkových parametrů a a c . Mřížkový parametr a reprezentuje vzdálenost kov-kov v ose z a vypočítává se jako $a = 2 \cdot d_{110}$. Mřížkový parametr c určuje vzdálenost 3 vrstev kationtových a aniontových a vypočítává se jako $c = 3 \cdot d_{003}$. Parametr a s rostoucím Mg/Al molárním poměrem stoupal, jak je uvedeno v tabulce 9. Stejných hodnot mřížkového parametru a bylo dosaženo také v jiných pracích [46, 140]. Parametr c rostl s molárním poměrem až k molárnímu poměru Mg/Al = 3,5, což je dáno zvýšením elektrostatických sil mezi kationtovou a aniontovou vrstvou [92]. S dalším zvyšováním Mg/Al molárního poměru naopak mřížkový parametr c klesá. To může být způsobeno přítomností další fáze, která byla prokázána na XRD u vzorku Mg-Al-HT-8.4.



Obrázek 13: Difraktogramy hydroxalcitů (A) a směsných oxidů (B) s rozdílným molárním poměrem Mg/Al

Čistý Mg-Al hydroxalcit lze připravit v rozsahu molárním poměrů Mg/Al 2-4 [92]. Připravené hydroxalcity s nižším poměrem nebo vyšším poměrem mohou obsahovat další fáze jako například gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) nebo hydromagnesit [141]. Nejvyšší krystalinity dosahují právě hydroxalcity v molárním poměru Mg/Al od 1,7

(84 %) do 3,5 (100 %). Podíl krystalové fáze klesá, pokud molární poměr je vyšší (49 % v případě Mg-Al-HT-8.4) nebo naopak nižší (63 % v případě Mg-Al-HT-1.0), jak je uvedeno v tabulce 8. To ukazuje na přítomnost kromě hydrotalcitu dalších amorfních fází nebo vysoce dispergované fáze, jak dokládají široké, nízké difrakční linie hydrotalcitu na obrázku 13A.

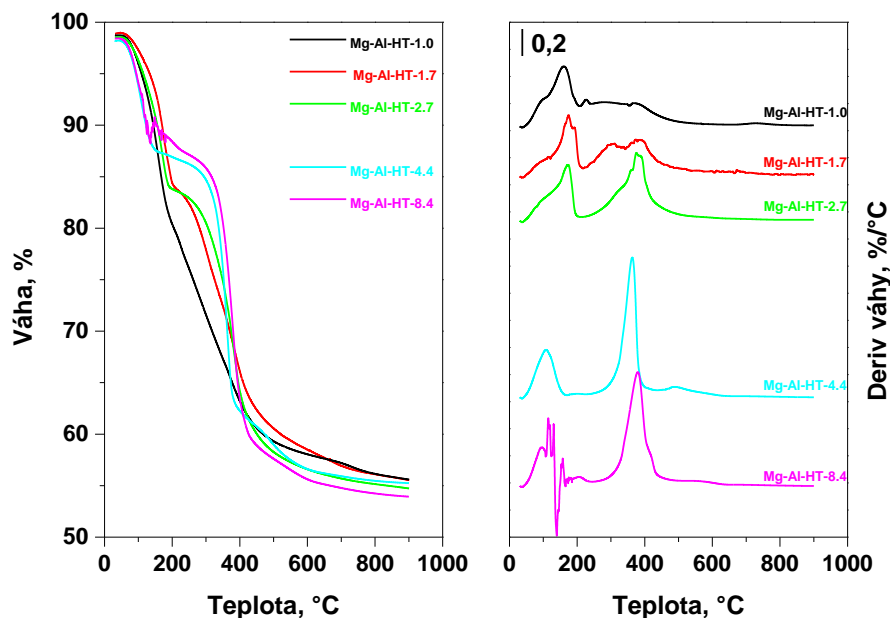
Pomocí Scherrerovy rovnice byly vypočítány velikosti krystalitů hydrotalcitů (z 003), které jsou uvedeny v tabulce 9. Velikost krystalitů rostla se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Al až do molárního poměru Mg/Al 2,7, kdy dosáhla 12,9 nm. S dalším zvyšováním molárního poměru Mg/Al klesala velikost krystalitů až na hodnotu 2,5 nm pro Mg-Al-HT-8.4.

Tabulka 9: *Vlastnosti hydrotalcitů a směsných oxidů*

vzorek	Hydrotalcit (HT)			Směsný oxid (HTc)		
	Velikost krystalitů, nm	a, nm	c, nm	Velikost krystalitů, nm	S _{BET} , m ² /g	Bazicita μmol/g
Mg-Al-1.0	9,6	0,303	2.286	4,5	335	402
Mg-Al-1.7	10,0	0,305	2,298	2,4	113	363
Mg-Al-2.7	12,9	0,307	2,364	3,0	236	258
Mg-Al-3.5	11,0	0,308	2,397	8,9	174	165
Mg-Al-4.4	6,2	0,309	2,352	8,9	244	133
Mg-Al-8.4	2,5	0,310	2,244	8,9	224	140

Mg-Al směsné oxidy byly připraveny kalcinací Mg-Al hydrotalcitů při 450 °C po dobu 4 hodin. Teplota kalcinace byla zvolena na základě analýzy TGA (obrázek 14), ale také na základě dřívějších výsledků [136]. Struktura směsného oxidu byla potvrzena pomocí XRD (obrázek 13B), kde jsou difrakční linie v $2\theta = 35,2; 43,0$ a $62,2^\circ$, které jsou typické pro periklas (MgO). Dále dochází také k posunu hlavních difrakčních linií z $2\theta = 43,5$ a $63,0^\circ$ pro Mg-Al-HTc-1.0 na $2\theta = 42,9$ a $62,2^\circ$ pro Mg-Al-HTc-8.4. Difrakční linie pro čistý MgO jsou v $2\theta = 42,9$ a $62,1^\circ$, což může dokazovat, že se

zvyšující se koncentrací hořčíku ve struktuře hydrotalcitu může docházet k tvorbě MgO fáze, která není zabudována do struktury směsného oxidu.



Obrázek 14: TGA a dTGA křivky hydrotalcitů s rozdílným molárním poměrem Mg/Al

Nejvyšší podíl krystalové fáze měl vzorek Mg-Al-HTc-3.5, jak je uvedeno v tabulce 8. Se snižujícím se molárním poměrem Mg/Al podíl krystalové fáze klesá až na hodnotu 52 % pro Mg-Al-HTc-1.0. To je dáno zvyšujícím se množstvím hliníku. Naopak, u směsných oxidů s vyšším molárním poměrem Mg/Al nad 3,5 došlo k mírnému snížení obsahu krystalové fáze na 88 a 99 %, pro směsné oxidy s molárním poměrem Mg/Al 4,4 a 8,4. Pouze mírné snížení obsahu krystalové fáze může být způsobeno přítomností amorfního $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a hydromagnesitu v Mg-Al hydrotalcitu, ze kterého se kalcinací tvoří krystalický MgO. Velikost krystalitů byla vypočtena pomocí Scherrerovy rovnice z difrakční linie v $2\theta = 43,5^\circ$ a je uvedena pro jednotlivé směsné oxidy v tabulce 9. Se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Al se velikost krystalitů zvyšuje z hodnoty 2,4 nm pro Mg-Al-HTc-1.7 na hodnotu 8,9 nm pro Mg-Al-HTc-3.5. S dalším zvyšujícím se molárním poměrem Mg-Al se již velikost krystalitů neměnila.

Směsné oxidy připravené kalcinací z hydrotalcitů mají vyšší specifický povrch, než jejich prekurzory. Specifický povrch směsných oxidů byl měřen pomocí

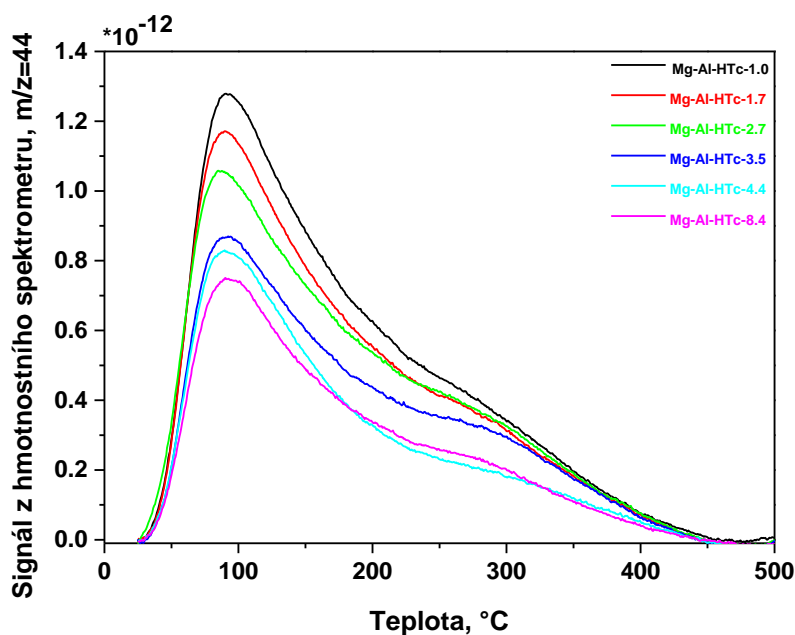
N₂-fyzisorpce dusíku a vyhodnocen pomocí metody BET a výsledky jsou uvedeny v tabulce 9. Molární poměr neměl žádný vliv na velikost specifického povrchu, která se pohybovala od 113 do 335 m²/g.

Průběh teploty kalcinace byl studován pomocí TGA analýzy. TGA a dTGA křivky hydrotalcitů s rozdílným molárním poměrem jsou na obrázku 14. Během přeměny vrstevnaté hydrotalcitové struktury na směsný oxid dochází ke 2 hlavním úbytkům hmoty. V prvním kroku, který se nachází v teplotním okně od 20 do 200 °C, dochází k úniku fyzikálně adsorbované vody a vody vázané v aniontové vrstvě [142]. S rostoucím molárním poměrem Mg/Al klesal úbytek hmoty v prvním krku z 20,8 na 11,7 hm. %. V druhém kroku, který se nacházel v teplotním okně od 200 do 500 °C, dochází k úniku vody z dehydroxylace hydrotalcitu a oxidu uhličitého z rozkladu uhličitanových aniontů, které byly vázány v aniontové vrstvě [143]. Úbytek hmoty v druhém teplotním okně se zvyšoval z 21,6 do 32,7 hm. % se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Al. Celkový úbytek hmoty se pohyboval v rozmezí od 44,5 do 46,1 hm. %.

Acido-bazické vlastnosti směsných oxidů byly studovány pomocí teplotně programované desorpce oxidu uhličitého. TPD křivky směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg:Al jsou na obrázku 15. Plocha širokého desorpčního signálu CO₂ v teplotním rozsahu od 0 do 475 °C reprezentuje celkovou bazicitu (počet bazických center) směsných oxidů. Ta byla vypočtena na základě celkového desorbovaného množství CO₂ (od 0 do 475 °C) a její hodnota je uvedena v tabulce 9. Celkové množství bazických center klesá s rostoucím molárním poměrem Mg/Al. Stejně výsledky byly publikovány již v několika pracích, kdy Mg-Al hydrotalcity byly kalcinovány na 550 °C [144, 145]. Zcela opačné výsledky publikoval Veloso a kolektiv [146], kdy s rostoucím molárním poměrem rostl také celkový počet bazických center. Výsledky dosažené v různých pracích se různí a není tedy zcela jasné, jak celkový počet bazických míst koreluje s molárním poměrem Mg/Al směsných oxidů.

Mg-Al směsné oxidy obsahují 3 druhy bazických center. Nestabilní komplexy hydrogenuhlíčanů se uvolňují v nižších teplotách s maximem okolo 100 °C ze slabě bazických center, které jsou reprezentovány OH⁻ skupinami [147]. Na středně bazická centra jsou navázány dvou vazně uhličitany, které jsou formovány na vysoce

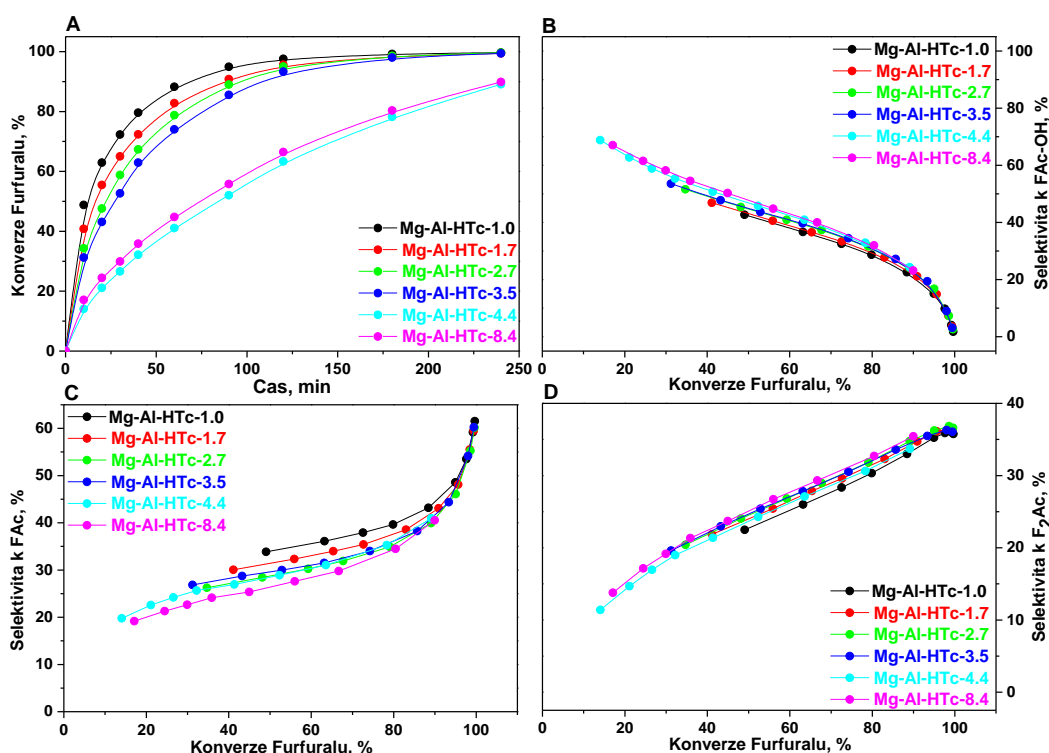
heterogenních $\text{Me}^{n+}\text{-O}_2^-$ párech [148]. Na TPD křivkách se projevují signálem s maximem při 170 °C [147]. Silně bazická centra se projevují jako signály s maximem okolo 270 °C, při kterém dochází k uvolnění nejstabilnějších jedno-vazebných uhličitánů formovaných na izolovaných O^{2-} místech [147]. Na základě získaných TPD- CO_2 křivek nelze jednoznačně rozlišit jednotlivá bazická centra.



Obrázek 15: TPD- CO_2 křivky směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Al

Aldolová kondenzace furfuralu s acetonem byla zvolena jako modelová reakce pro testování vlivu molárního poměru Mg/Al na aktivitu směsných oxidů. Časová závislost konverze furfuralu a závislost selektivit hlavních produktů na konverzi furfuralu je na obrázku 16. Se zvyšující se molárním poměrem Mg/Al klesá také reakční rychlost. Po 180 minutách bylo dosaženo 100 % konverze u všech směsných oxidů mimo Mg-Al-HTc-4.4 a Mg-Al-HTc-8.4. U těchto směsných oxidů s vysokým molárním poměrem Mg/Al bylo dosaženo 89 % konverze furfuralu po 240 minutách. Konverze furfuralu koreluje s celkovým množstvím bazických center Mg-Al směsných oxidů. V aldolové kondenzaci jsou aktivní Brønstedova bazická centra. Voda obsažená v acetonu a furfuralu způsobí prvotní rehydrataci Mg-Al směsného oxidu a tvorbu Brønstedových bazických center, na které se naváže aceton a proběhne aldolova kondenzace s furfurem, při které vznikají

další molekuly vody, které dále rehydratují katalyzátor. Vliv molárního poměru Mg/Al směsných oxidů na aktivitu v aldolové kondenzaci byla studována i jinými autory. Sharma a kolektiv studovali aldolovou kondenzaci propanalu na 2-methylpentanal a publikoval, že konverze propanalu roste s rostoucím molárním poměrem Mg/Al (1,5-3,5) [149]. Podobné výsledky publikoval také Pérez a kolektiv, kteří testovali Mg-Al směsné oxidy s molárním poměrem od 3,2 do 5 v Knoevenagelově kondenzaci benzaldehydu a phenylsulfonylacetonitrilu [150].



Obrázek 16: Vliv molárního poměru Mg-Al směsných oxidů na konverzi furfuralu a selektivity k hlavním produktům

Reakční schéma aldolové kondenzace furfuralu s acetonem je na obrázku 4. Z výsledků závislosti selektivit hlavních produktů na konverzi furfuralu lze pozorovat, že furfural s acetonem reaguje dle navrženého schématu. Selektivita k FAC-OH s rostoucí konverzí furfuralu klesá, protože FAC-OH dehydratuje na FAC. Selektivita k FAC naopak se zvyšující se konverzí roste a dosahuje 60 % po 4 hodinách a konverze furfuralu 100 % u směsných oxidů s molárním poměrem Mg:Al od 1,0 do 3,5. V případě Mg-Al-HTc-4.4 a Mg-Al-HTc-8.4 směsných oxidů bylo dosaženo selektivity k FAC pouze 41 % po 4 hodinách a konverzi furfuralu 89 %. Lineárně s konverzí rostla selektivita k F₂Ac, jak lze vidět na obrázku 16. U katalyzátorů s nízkým molárním poměrem Mg/Al (1,0-3,5) bylo dosaženo selektivit k F₂Ac 36 % při

konverzi 100 % po 4 hodinách reakce. Naopak u katalyzátorů s vysokým molárním poměrem Mg:Al (4,4 a 8,4) 34 a 35 % při 89 % konverzi furfuralu po 4 hodinách reakce.

Tato část práce byla zaměřena na vliv molárního poměru Mg/Al na celkové množství bazických center a katalytickou aktivitu Mg-Al směsných oxidů v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem. Konverze furfuralu roste s klesajícím molárním poměrem Mg/Al a rostoucím celkovým množstvím bazických center. Mg-Al směsné oxidy s molárními poměry od 1,0 do 3,5 dosahovaly 100 % konverze furfuralu již po 3 hodinách.

3.3 Studium Zn-Mg-Al směsných oxidů

Tato část dizertační práce navazuje na studium Mg-Al směsných oxidů. Struktura připraveného Zn-Mg-Al hydrotalcitu byla porovnána se strukturou Mg-Al a Zn-Al hydrotalcitů. U těchto materiálů byly také určeny acido-bazické vlastnosti, které byly porovnány s aktivitou katalyzátorů v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem. Byl hledán především vztah mezi strukturními, acido-bazickými a katalytickými vlastnostmi studovaných směsných oxidů.

3.3.1 Struktura a textura Mg(Zn)Al hydrotalcitů a směsných oxidů

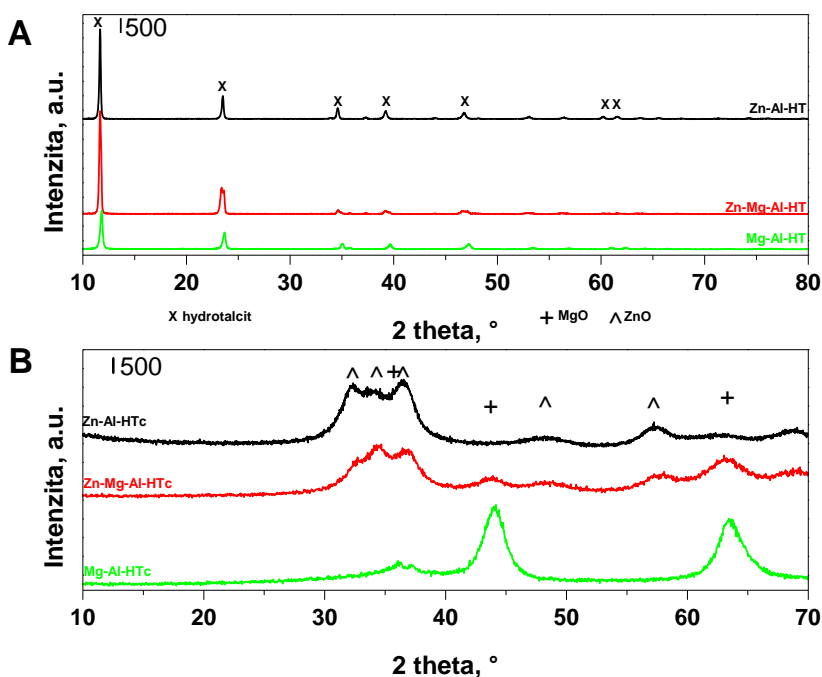
Mg(Zn)Al hydrotalcity byly syntetizovány s molárním poměrem $M^{2+}/Al = 2$ ko-precipitační metodou za hydrolyzy močoviny. Struktura vzniklých materiálů byla potvrzena pomocí XRD. Difraktogramy Zn(Mg)Al hydrotalcitů jsou na obrázku 17A, kde lze pozorovat difrakční linie v $2\theta = 11,6; 23,3; 34,5; 39,1; 46,6; 60,1$ a $61,5^\circ$, které jsou charakteristické pro vrstevnatou strukturu hydrotalcitů [138]. Hydrotalcity obsahující zinek ve své struktuře mají ostré symetrické intenzivní difrakční linie, které vypovídají o dobré krystalinitě vzorků. Naopak Mg-Al hydrotalcity mají méně intenzivní difrakční linie.

Tabulka 10: Parametry a a c a specifický povrch Mg(Zn)Al hydrotalcitů

vzorek	a , nm	c , nm	S_{BET} , m ² /g
Zn-Al-HT	0,307	2,267	13
Zn-Mg-Al-HT	0,308	2,273	5
Mg-Al-HT	0,305	2,261	30

V tabulce 10 jsou uvedené mřížkové parametry a a c , které byly vypočteny na základě mezirovinných vzdáleností d_{003} a d_{110} , které odpovídají difrakčním liniím v $2\theta = 11,6$ a $60,1^\circ$. Mřížkový parametr a je pro hydrotalcity, které obsahují Zn mírně vyšší, což může být způsobeno elektronegativitou zinku, která je vyšší, než v případě hořčíku [151, 152]. Zinečnatý kation má také větší iontový poloměr, než hořečnatý. Parametr c charakterizuje vzdálenost 3 kationtových a aniontových vrstev. Vypovídá tedy o složení aniontové vrstvy. Hodnoty parametru c v tabulce 10 se pohybují v rozsahu hodnot od 2,261 do 2,273 nm, které jsou mezními pro hydrotalcity obsahující pouze hydroxylové anionty (2,265 nm) nebo pouze

uhličitanové anionty (2,295 nm) [92]. Z dosažených výsledků lze vidět, že v aniontové vrstvě se nacházejí, jak hydroxidové anionty, tak uhličitanové, které se zabudovaly rozložením močoviny (obrázek 6). Z difraktogramů bylo určeno složení krystalové fáze Zn-Mg-Al-HT, které bylo složeno z 50,2 % Mg-Al-HT a 49,8 % Zn-Al-HT. Z výsledků vyplývá, že Mg^{2+} byl izomorfně substituován Zn^{2+} v kationtové vrstvě.



Obrázek 17: Difraktogramy Zn(Mg)Al hydrotalcitů (A) a směsných oxidů (B)

Směsné oxidy byly připraveny kalcinací hydrotalcitů a jejich struktura byla potvrzena pomocí XRD. Difraktogramy směsných oxidů jsou na obrázku 17B. V případě Zn-Al-HTc jsou vidět široké linie v $2\theta = 32,1; 34,3; 36,4$ a $57,1^\circ$, které reprezentují ZnO [153]. Široké pásy ukazují, že ZnO není čistý, ale je rozdispergován s Al_2O_3 a tvoří tak směsný oxid. V případě Mg-Al směsného oxidu (Mg-Al-HTc) se v difraktogramu vyskytují difrakční linie v $2\theta = 43,0$ a $65,3^\circ$, které jsou charakteristické pro periklas (MgO). Na difraktogram Zn-Mg-Al-HTc lze pozorovat široké difrakční linie v $2\theta = 32,1; 34,3; 36,4; 43,0; 57,1$ a $65,3^\circ$, reprezentující ZnO i MgO, které značí o tvorbě směsného oxidu.

Pomocí Scherrerovy rovnice byly vypočteny velikosti krystalitů, které jsou uvedeny v tabulce 11. Velikost krystalitu směsných oxidů obsahující Zn byla vypočtena

z difrakční linie v $2\theta = 36,4^\circ$ a obsahujících Mg z $2\theta = 43,0^\circ$. Zatímco velikost krystalitů je v případě ZnO větší u Zn-Mg-Al-HTc (4,1nm) než případě čistého Zn-Al-HTc (3,5 nm), tak velikost MgO byla naopak menší a dosahovala hodnoty 2,9 nm oproti 4,1 nm pro čistý Mg-Al-HTc. Velikost krystalitů Mg-Al směsného oxidu byla mírně vyšší, než v případě Mg-Al směsných oxidů zmíněných v předešlé kapitole. Rozdíl je dán metodou přípravy, kdy zde bylo použito srážení za pomoci rozkladu močoviny a v případě Mg-Al-HTc-1.7 bylo použito srážení za pomoci uhličitanu a hydroxidu draselného.

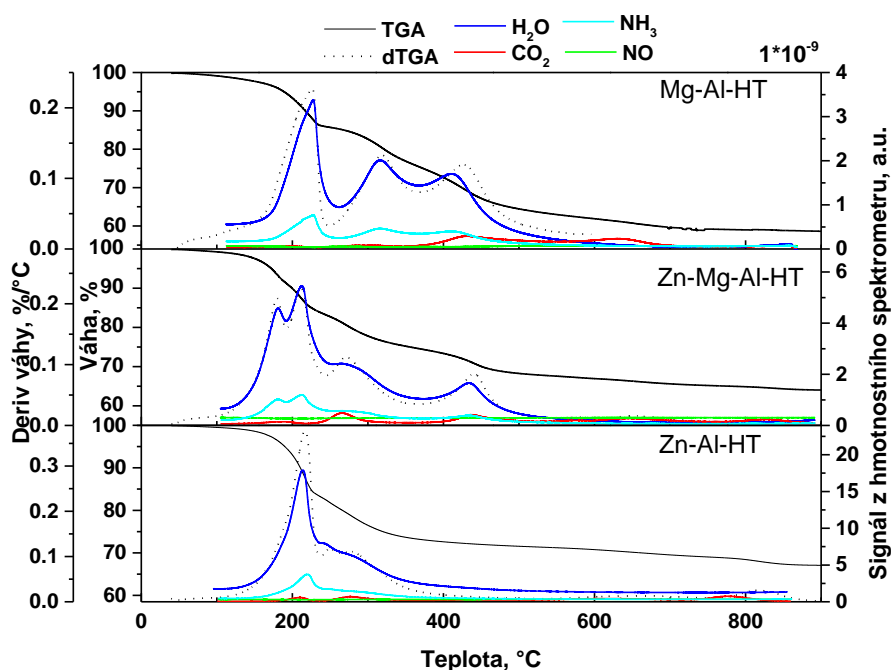
Tabulka 11: Chemické složení, velikost krystalitů a specifický povrch Mg(Zn)Al směsných oxidů

Vzorek	XRF				XRD		N ₂ -BET
	ZnO, hm.%	MgO, hm.%	Al ₂ O ₃ , hm.%	Zn:Mg:Al molární poměr	D _{ZnO} , nm	D _{MgO} , nm	S _{BET} , m ² /g
Zn-Al-HTc	74,5	-	25,1	1,9 : 0 : 1	3,5	-	92
Zn-Mg-Al-HTc	36,0	22,7	36,2	0,5:0,7:1	4,1	2,9	155
Mg-Al-HTc	-	59,2	40,7	0 : 1,9 : 1	-	4,1	183

Specifický povrch hydrotalcitů a směsných oxidů byl stanoven pomocí N₂ fyzikální adsorpce N₂ a vyhodnocen metodou BET. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 10 a 11. Hydrotalcity mají nízký specifický povrch. Mg-Al-HT měl nejvyšší specifický povrch, 30 m²/g. Zn-Mg-Al-HT měl naopak specifický povrch nejnižší a dosahoval hodnoty 5 m²/g. Zn-Al hydrotalcit měl specifický povrch vyšší a dosahoval hodnoty 13 m²/g. Kalcinací dochází k rekrystalizaci a tvorbě směsného oxidu, který má vyšší specifický povrch, než hydrotalcit. S rostoucím obsahem hořčíku rostl také specifický povrch směsných oxidů z 92 m²/g pro Zn-Al-HTc do 183 m²/g pro Mg-Al-HTc.

Materiály byly připraveny s teoretickým molárním poměrem (koncentrace v kapalně fázi) M²⁺/Al 2:1. Experimentálně stanovený molární poměr M²⁺/Al směsných oxidů, který je uveden v tabulce 11, je o něco nižší v případě dvoukovových materiálů. V případě Zn-Mg-Al-HTc byl molární poměr M²⁺/Al = 1,2. To může být způsobeno

nízkým pH, při kterém syntéza probíhá, pouze částečnou ko-precipitací a částečným rozpuštěním některých komponent během promývání hydrotalcitů [138].



Obrázek 18: TGA analýza Mg(Zn)Al hydrotalcitů

Na obrázku 18 jsou TGA, dTGA křivky a křivky z hmotnostního detektoru studovaných materiálů. Celkový úbytek hmoty se pohyboval od 32,2 do 41,9 hm. % v závislosti na složení. S rostoucím obsahem zinku ve struktuře hydrotalcitu, klesal také celkový úbytek hmoty. U hydrotalcitu Mg-Al-HT byl celkový úbytek hmoty (41,9 hm. %), což je o 6 hm. % více, než u Zn-Mg-Al-HT a o 9,7 hm. % ve srovnání s Zn-Al-HT.

Úbytek hmoty probíhá ve 2 hlavních krocích. V prvním kroku, který se nachází v teplotním okně od 25 do 240 °C, dochází k úniku fyzikálně vázané vody a vody vázané v aniontové vrstvě. Ve druhém kroku, který se nachází v teplotním okně od 240 do 730 °C, potom dochází k dehydroxylaci a uvolnění aniontů vázaných v aniontové vrstvě. Na dTGA křivkách je patrný intenzivní signál s maximem v 220 °C pro Mg-Al-HTc a Zn-Al-HTc. V případě Zn-Mg-Al-HTc jsou pozorovány 2 maxima při teplotách 178 a 210 °C, což ukazuje na jiný průběh uvolňování fyzikálně vázané vody a vody vázané v aniontové vrstvě. Pomocí hmotnostního detektoru bylo určeno, že mimo vody byl uvolněn i NH₃, což jsou rezidua, které se

navázaly v průběhu syntézy z hydrolyzy močoviny. U vzorku Zn-Al-HTc docházel k uvolnění určitého množství CO_2 s maximem při teplotě 210 °C, což ukazuje na uvolňování aniontů z aniontové vrstvy, což vede ke zborcení vrstevnaté struktury hydrotalcitu.

V druhém kroku jsou v případě Mg-Al hydrotalcitů pozorované intenzivní 2 signály s maximy v 322 a 420 °C, které se liší intenzitou na dTGA křivkách. Pomocí hmotnostního detektoru bylo určeno, že dochází k uvolnění vody, která byla vázána ve formě hydroxylových aniontů na Mg^{2+} a Al^{3+} . Dále docházelo k uvolnění zbytkového NH_3 . V případě Mg-Al-HT docházelo k únikům CO_2 ve třech krocích s maximy teplot v 296, 426 a 620 °C. U vzorku Zn-Mg-Al-HT lze pozorovat také dva signály s teplotními maximy v 274 a 441 °C, při kterých dochází k únikům vody. Při teplotě 274 °C dochází také k uvolnění CO_2 , který byl vázán ve formě uhličitanových aniontů v aniontové vrstvě. Celkové množství uvolněného množství CO_2 je však daleko nižší, než v případě čistých Mg-Al hydrotalcitů, jak lze vidět z obrázku 18. Dehydroxylace v případě Zn-Al-HT probíhala v nižších teplotách s teplotními maximy v 260 a 292 °C, při kterých docházelo k únikům vody, ale také CO_2 a NH_3 . U hydrotalcitů obsahující Zn jsou pozorované ještě dva signály na dTGA křivce s teplotními maximy v 650 a 825 °C. V případě Zn-Al-HT je při 825 °C detekován pomocí hmotnostního spektrometru únik oxidu uhličitého.

3.3.2 Acido-bazické vlastnosti Mg(Zn)Al směsných oxidů

Acido-bazické vlastnosti Mg(Zn)Al směsných oxidů byly studovány pomocí CO_2 adsorpční kalorimetrie (bazická centra) a TPD- NH_3 (kyselá centra) a výsledky jsou uvedené v tabulce 12.

Jak bylo uvedeno v kapitole 3.2.1., Mg-Al směsné oxidy obsahují 3 druhy bazických center a to, silná, střední a slabá bazická centra, která lze však velice těžko na základě TPD- CO_2 experimentů rozeznat. Z toho důvodu byly Mg(Zn)Al směsné oxidy měřeny pomocí CO_2 adsorpční kalorimetrie.

V tabulce 12 je uvedeno adsorbované množství CO_2 , které mělo adsorpční teplo nad 50 kJ/mol. Nad touto hodnotou adsorpčního tepla byl CO_2 adsorbován chemicky, nevratně. V tabulce 12 je také uvedeno v závorce procento chemicky adsorbovaného CO_2 z celkového adsorbovaného množství. Celkové množství bazických center vzrůstá s obsahem hořčíku a to od 0,83 pro Zn-Al-HT do

3,14 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ pro Mg-Al-HTc. Tento výsledek koreluje s literaturou [154, 155], kde je uvedeno, že přídavek přechodového kovu (Zn) do Mg-Al směsných oxidů způsobí snížení celkového množství bazických center. Avšak obsah zinku nekoreluje s distribucí vratně a nevratně adsorbovaného CO_2 . Nejvyšší procento nevratně adsorbovaného CO_2 obsahoval Zn-Mg-Al-HTc a to 52 %. V případě Mg-Al směsných oxid to bylo 45 % a nejnižší procento nevratně adsorbovaného CO_2 obsahoval Zn-Al-HTc, pouze 31 %. Pavel a kolektiv ve své práci uvádějí, že vyšší relativní zastoupení silně bazických míst měl ZnMgAl směsný oxidid v porovnání s Mg-Al směsným oxidem s molárním poměrem Mg/Al = 3 [154].

Tabulka 12: Acido-bazické vlastnosti Mg(Zn)Al směsných oxidů

vzorky	Bazická centra (CO_2 kalorimetrie)				Kyselá centra (TPD- NH_3)		P**
	$\mu\text{mol}/\text{g}$		$\mu\text{mol}/\text{m}^2$		$\mu\text{mol}/\text{g}$	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	
	>50 kJ/mol	>25 kJ/mol	>50 kJ/mol	>25 kJ/mol			
Zn-Al-HTc	18 (31)*	58	0,20 (31)*	0,63	125	1,36	0,46
Zn-Mg-Al-HTc	107 (52)*	205	0,69 (52)*	1,32	138	0,89	1,48
Mg-Al-HTc	179 (45)*	395	0,98 (45)*	2,16	175	0,96	2,25

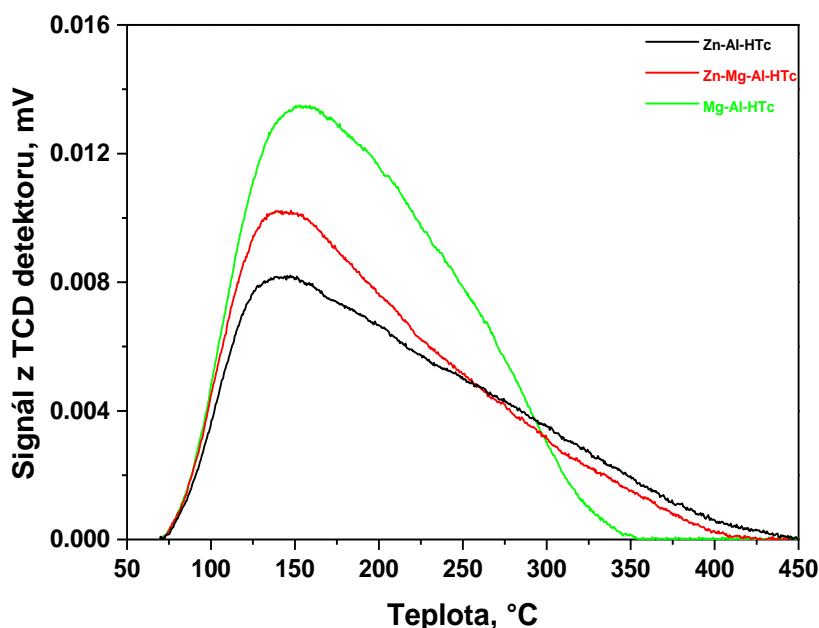
* procento chemicky adsorbovaného CO_2

** poměr celkového počtu bazických a kyselých center

Celkový počet kyselých center (acidita) byla stanovena pomocí TPD- NH_3 a získané TPD křivky jsou na obrázku 19. Na základě kalibrace bylo vypočteno celkové množství desorbovaného NH_3 , které je uvedeno v tabulce 12. Adsorbce NH_3 probíhala při 70 °C, aby bylo zamezeno fyzikálně naadsorbovanému NH_3 a bylo analyzováno pouze množství chemicky adsorbovaného NH_3 na kyselých aktivních místech směsných oxidů. TPD křivky naměřených vzorků vykazují jeden signál v celém rozsahu od teploty 70 °C do teploty 350 °C v případě Mg-Al směsného oxidu, 413 °C pro Zn-Mg-Al-HTc a 442 °C pro Zn-Al-HTc. To ukazuje na vysokou

heterogenitu adsorpčních míst studovaných materiálů, která roste se zvyšujícím se množstvím Zn. Amoniak se chemicky adsorbuje vazbou mezi dusíkem a Lewisovým kyselým centrem, který reprezentuje nenasycený kovový kation a zároveň je navázán vodíkovou vazbou k nejbližšímu bazickému kyslíku nebo hydroxylové skupině. Část NH_3 může také heterolyticky disociovat na NH_2^- . Disociace probíhá na acido-bazických párech částečně zahrnující bazický kyslík [156].

Celkové množství kyselých center roste s rostoucím množstvím hořčíku od 125 $\mu\text{mol/g}$ pro Zn-Al-HTc do 175 $\mu\text{mol/g}$ pro Mg-Al-HTc. Vztah celkového množství kyselých center na složení Mg(Zn)Al směsných oxidů byl studován i v jiných pracích, kde bylo zjištěno, že Mg-Al směsné oxidy mají vyšší množství kyselých center, než Zn-Al směsné oxidy [157]. Ale také, že Zn-Mg-Al směsné oxidy mají nižší množství kyselých center ve srovnání s Mg-Al směsnými oxidy [153].

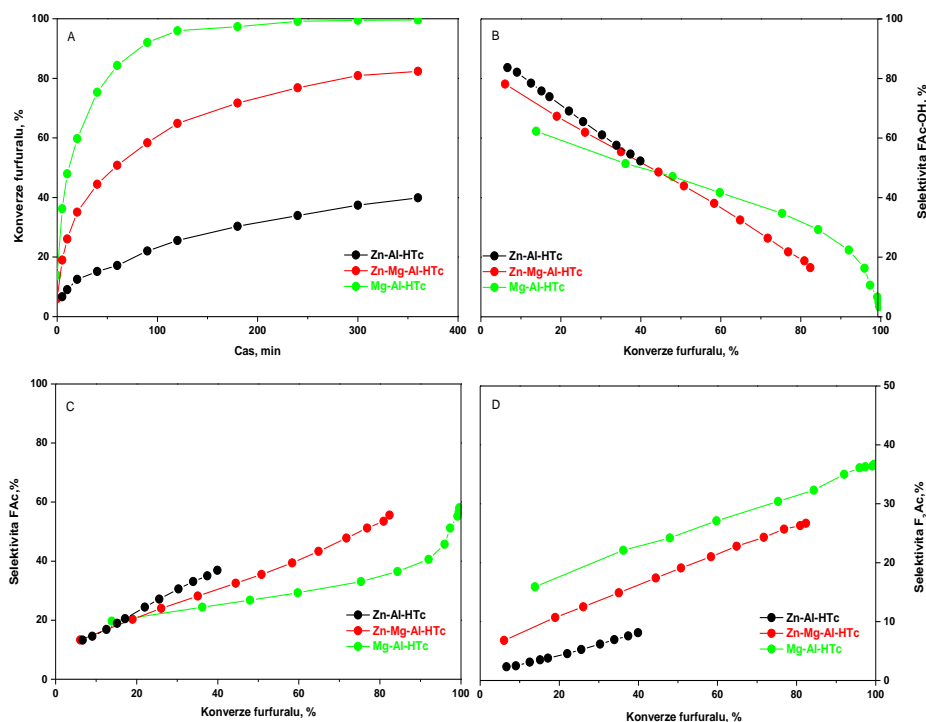


Obrázek 19: TPD- NH_3 Zn(Mg)Al materiálů

3.3.3 Aktivita Mg(Zn)Al směsných oxidů v aldolové kondenzaci

Aktivita Mg(Zn)Al směsných oxidů byla testována v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem za reakčních podmínek: $T = 50^\circ\text{C}$, molární poměr aceton/furfural = 10:1, 2 g (23 hm. % k furfuralu) katalyzátoru, 500 rpm. Na obrázku 20 je uvedena časová

závislost konverze furfuralu. Hodnota dosažené konverze furfuralu po 6 hodinách reakce roste u studovaných materiálů v tomto pořadí Zn-Al-HTc < Zn-Mg-Al-HTc < Mg-Al-HTc. U Mg-Al-HTc bylo dosaženo 100 % konverze furfuralu po 4 hodinách reakce. Oproti tomu, pokud byl použit Zn-Al-HTc, tak bylo dosaženo pouze 40 % konverze furfuralu po 6 hodinách.



Obrázek 20: Aktivita Mg(Zn)Al směsných oxidů

Byly také stanoveny závislosti selektivit k hlavním produktům (FAc-OH, FAc, F₂Ac) na konverzi furfuralu, které jsou znázorněny také na obrázku 20. Selektivita k FAc-OH klesá s rostoucí konverzí furfuralu. To je dáno, že probíhá kondenzace FAc-OH na FAc. Selektivita k FAc roste s rostoucí konverzí a stejný průběh je pozorován také u závislosti selektivity F₂Ac na konverzi furfuralu. Na základě získaných selektivit lze potvrdit, že reakce probíhá podle navrženého schématu na obrázku 4.

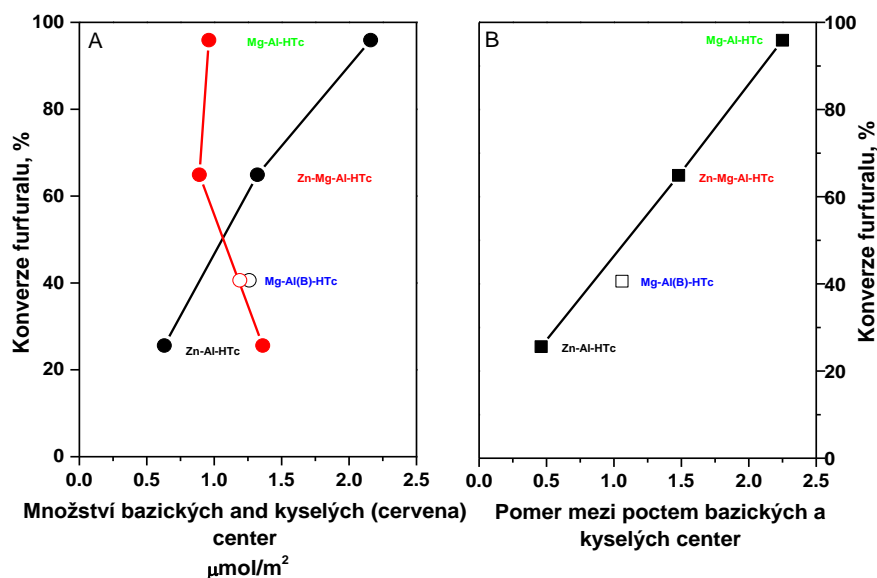
V tabulce 13 jsou uvedené selektivita k hlavním produktům při konverzi furfuralu 40 %. Selektivita k FAc-OH se u studovaných katalyzátorů neměnila. Lze však vidět významné zvýšení selektivit k FAc se zvyšujícím se obsahem zinku a to z 25,2 % pro Mg-Al-HTc do 36 % pro Zn-Al-HTc. Naopak se zvyšujícím se obsahem zinku

došlo k poklesu selektivity k F₂Ac a to z 22,8 % pro Mg-Al-HTc do 8,1 % pro Zn-Al-HTc.

Tabulka 13: Selektivity k hlavním produktům odečtené při konverzi 40 %

Vzorek	F _{Ac} -OH, %	F _{Ac} , %	F ₂ Ac, %
Zn-Al-HTc	52,3	36,9	8,1
Zn-Mg-Al-HTc	51,8	30,5	16,1
Mg-Al-HTc	50,1	25,2	22,8

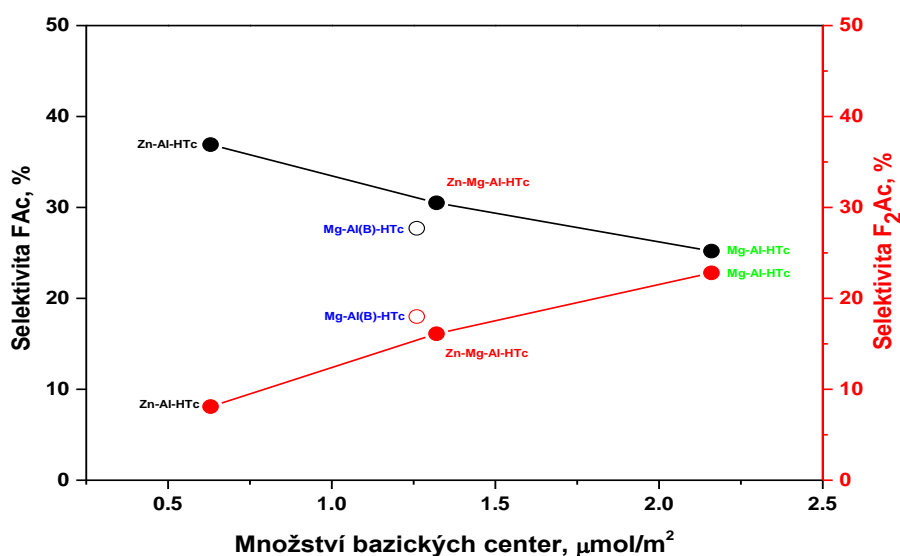
Aktivita heterogenních katalyzátorů obecně závisí na texturních, strukturních a acido-bazických vlastnostech. Studované katalyzátory měly podobnou velikost krystalitů, která je uvedena v tabulce 11. Celkový počet kyselých a bazických center byl vztažen na jednotku specifického povrchu, proto dále bude vysvětlen vztah aktivity na základě acido-bazických vlastností studovaných katalyzátorů.



Obrázek 21: Závislost konverze furfuralu na množství bazických a kyselých center na m² Mg(Zn)Al materiálů a na poměru množství bazických a kyselých center

Konverze furfuralu roste se zvyšujícím se specifickým povrchem, ale také s celkovým počtem bazických center katalyzátoru a snižujícím se množstvím

kyselých center (vztažených na m^2), jak je uvedeno na obrázku 21. Na obrázku 22 lze vidět, že katalyzátor, který obsahuje menší množství bazických center je selektivnější k FAc. Naopak, katalyzátor, který obsahuje větší množství bazických center je selektivnější k produktu F_2Ac . Na obrázku 19 jsou TPD- NH_3 křivky, kde lze vidět, že Zn-Al-HTc a Zn-Mg-Al-HTc mají pás ve vysokých teplotách, což ukazuje na určité množství silných kyselých center. Přítomnost silných kyselých center může podporovat kondenzaci FAc-OH na FAc. Naopak reakce na F_2Ac probíhá na bazických centrech.



Obrázek 22: Závislost selektivit FAc a F_2Ac dosažených při 40 % konverzi furfuralu na počtu bazických míst

Zn-Mg-Al-HTc mají hodnotu specifického povrchu a celkového množství kyselých a bazických center mezi hodnotami získanými pro Mg-Al-HTc a Zn-Al-HTc. Rozdíly však byly pozorované v množství vratně a nevratně adsorbovaného CO_2 , kdy procento nevratně adsorbovaného oxidu uhličitého bylo 52 % u Zn-Mg-Al-HTc oproti Mg-Al-HTc, který měl 45 % nebo Zn-Al-HTc 31 % nevratně adsorbovaného CO_2 .

Aktivita studovaných Zn(Mg)Al směsných oxidů v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem závisí na celkovém počtu bazických center. Se zvyšujícím se počtem bazických center roste také konverze furfuralu, ale také selektivita k F_2Ac . Proto bylo dosaženo 100 % konverze furfuralu po 4 hodinách u Mg-Al-HTc, který měl i nejvyšší počet bazických center.

3.4 Studium Zn-Al směsných oxidů

Tato část dizertace se zabývá studiem Zn-Al směsných oxidů připravených z hydrotalcitů. Navazuje na předchozí kapitolu a zaměřuje se především na studium teploty kalcinace a metody přípravy Zn-Al hydrotalcitů. U jednotlivých materiálů byly studovány strukturní, texturní a acido-bazické vlastnosti, které následně byly porovnávány s aktivitou Zn-Al směsných oxidů v aldolové kondenzaci. Studium Zn-Al směsných oxidů se zabývali také ve svých diplomových pracích Ing. Leoš Pöpperle [158], Ing. Lada Dubnová [159], Ing. Barbora Hudcová [160] a také v bakalářské práci Bc. Jáchyma Mücka [161].

3.4.1 Vliv metody přípravy na strukturu a aktivitu Zn-Al směsných oxidů

Zn-Al hydrotalcity byly syntetizovány ko-precipitační metodou, při které bylo použito různých bází pro úpravu pH. Zn-Al-II-HT byl srážen metodou hydrolýzy močoviny, Zn-Al-III-HT srážením v prostředí NaOH a Zn-Al-IV-HT srážením v prostředí Na₂CO₃. Struktura byla studována pomocí XRD, kde difraktogramy studovaných Zn-Al hydrotalcitů jsou na obrázku 23. Metoda přípravy měla významný vliv na kvalitu připravených materiálů. Na difraktogramech lze pozorovat difrakční linie v $2\theta = 11,6; 23,3; 34,5; 39,1; 46,6; 60,1$ a $61,5^\circ$, které jsou charakteristické pro vrstevnatou strukturu hydrotalcitu. Tyto signály jsou patrné ve všech difraktogramy a potvrzují, že všemi metodami byly hydrotalcity připraveny. V difraktogramu Zn-Al-III-HTc jsou však ještě patrné difrakční linie v $2\theta = 32,1; 34,2; 36,6; 48,1; 57,2; 63,1; 65,5; 68,5$ a $69,3^\circ$, které potvrzují výskyt také ZnO. Zn-Al-II-HT a Zn-Al-IV-HT má na difraktogramu ostré a intenzivní linie, které značí dobrou krystalinitu ve srovnání s Zn-Al-III-HT, který obsahuje významnou příměs ZnO.

Tabulka 14: Parametry *a* a *c*, specifický povrch a velikost krystalitů ZnAl hydrotalcitů

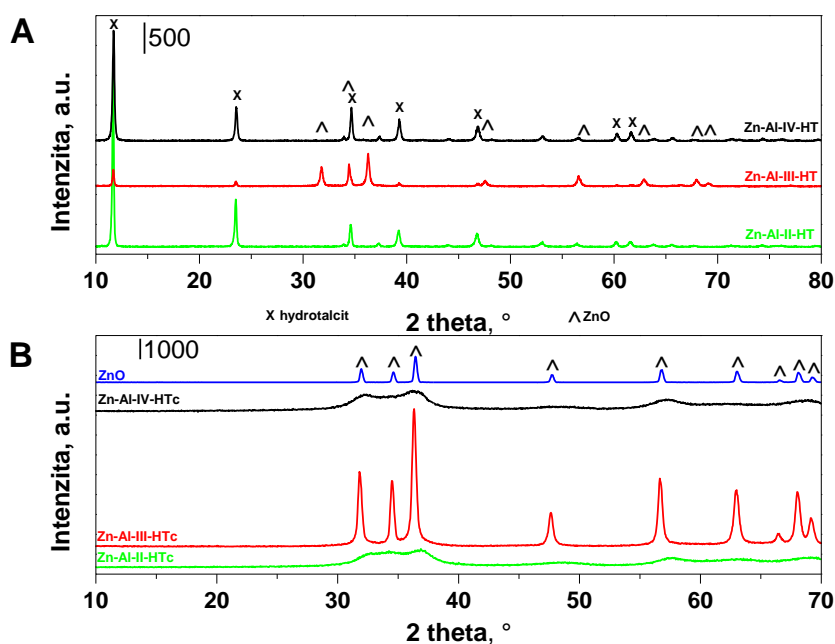
vzorek	srážedlo	<i>a</i> , nm	<i>c</i> , nm	D, nm	S _{BET} , m ² /g
Zn-Al-II-HT	močovina	0,307	2,273	103,7	12,5
Zn-Al-III-HT	NaOH	0,306	2,268	130,9	24,8
Zn-Al-IV-HT	Na ₂ CO ₃	0,307	2,271	63,9	39,0

V tabulce 14 jsou uvedeny mřížkové parametry *a* a *c*, které byly vypočteny na základě mezivinných vzdáleností *d*₀₀₃ a *d*₁₁₀, které odpovídají difrakčním liniím

v $2\theta = 11,6$ a $60,1^\circ$. Byly vypočteny podle rovnic $a = 2 \cdot d_{110}$ $c = 3 \cdot d_{003}$. Mřížkový parametr a dosahuje u Zn-Al-IV-HT a Zn-Al-II-HT hodnot a to 0,307, což je zcela ve shodě s dříve dosaženými výsledky uvedenými v předchozí kapitole 3.3.1. Naopak Zn-Al-III-HT, který byl připraven srážením za použití NaOH má mřížkový parametr mírně nižší a dosahuje hodnoty 0,306 nm. To může být způsobeno tím, že Zn-Al hydroxalцит obsahuje ještě příměs ZnO. Parametr c vypovídá o vzdálenosti 3 aniontových a kationtových vrstev, a tím o složení aniontové fáze. Jak bylo uvedeno v kapitole 3.2.1, tak pokud hydroxalцит obsahuje pouze hydroxylové anionty, jeho hodnota je 2,265 nm, pokud pouze uhličitanové anionty, tak je 2,295 nm [92]. Hodnoty mřížkového parametru c jsou mezi těmito mezními hodnotami, což by znamenalo, že hydroxalцит obsahuje směs obou aniontů v aniontové vrstvě. Nejnižší hodnoty mřížkového parametru c měl Zn-Al-III-HT (2,2681), který byl připraven srážením roztokem NaOH. Nižší hodnota může být vysvětlena přítomností především hydroxylových aniontů v aniontové vrstvě.

V tabulce 14 jsou uvedené velikosti krystalitů (D) připravených Zn-Al hydroxalцитů, které byly vypočteny pomocí Scherrerovy rovnice z difrakční linie v $2\theta = 11,6^\circ$. Největší velikosti krystalitů měl Zn-Al-III-HT, která dosahovala hodnoty 130,9 nm. Mírně nižší velikost krystalitů (103,7 nm) měl hydroxalцит, připravený metodou hydrolyzy močoviny (Zn-Al-II-HT). Naopak, hydroxalцит připravený srážením dusičnanů roztokem uhličitanu sodného měl velikost krystalitů pouze 63,9 nm.

Pomocí N_2 -fyzikální adsorbce byl stanoven specifický povrch studovaných Zn-Al hydroxalцитů a směsných oxidů. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 14 a 15. Nejvyšší specifický povrch ($39 \text{ m}^2/\text{g}$) měl Zn-Al-IV-HT, který měl nejmenší velikost krystalitů. Zn-Al-III-HT připravený koprecipitací s hydroxidem měl specifický povrch $24 \text{ m}^2/\text{g}$ a Zn-Al-II-HT připravený metodou hydrolyzy močoviny $12,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Směsný oxid byl připraven kalcinací hydroxalцитu při 400°C , čímž došlo také ke zvýšení specifického povrchu. Směsné oxidy Zn-Al-II-HTc a Zn-Al-IV-HTc měly nejvyšší specifický povrch $141,5$ a $155,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Naopak směsný oxid Zn-Al-III-HTc měl specifický povrch pouze $66,3 \text{ m}^2/\text{g}$. To je způsobeno tím, že již hydroxalцит obsahoval ZnO fázi, která má nižší specifický povrch. Čistý ZnO, který byl použit jako referentní materiál, měl specifický povrch pouze $3,4 \text{ m}^2/\text{g}$.



Obrázek 23: Difraktogramy Zn-Al hydroxycarbonátů (A) syntetizovány odlišnými metodami přípravy a směsných oxidů (B) připravených jejich kalcinací

Difraktogramy Zn-Al směsných oxidů a oxidu zinečnatého jsou na obrázku 23, kde jsou vidět difrakční linie v $2\theta = 32,1; 34,2; 36,6; 48,1; 57,2; 63,1; 65,5; 68,5$ a $69,3^\circ$, které jsou charakteristické pro ZnO [153]. Směsné oxidy Zn-Al-IV-HTc a Zn-Al-II-HTc mají široké linie, což je způsobeno tím, že ZnO je dobře dispergovaný s Al_2O_3 . Naopak Zn-Al-III-HTc měl ostré, symetrické linie, stejně jako ZnO, což vypovídá o dobré krystalitě, ale také o tom, že Zn-Al směsný oxid obsahuje kromě dispergovaného ZnO v Al_2O_3 také ZnO fázi, což by potvrzovalo nižší specifický povrch Zn-Al-III-HTc.

Pomocí Scherrerovy rovnice byly vypočítány velikosti krystalitů D_{ZnO} z difrakční linie v $2\theta = 31,7^\circ$ a výsledky jsou uvedené v tabulce 15. Směsný oxid Zn-Al-IV-HTc měl nejmenší velikost krystalitů (3,7 nm). Mírně vyšší velikost krystalitů (5,2 nm) měl Zn-Al-II-HTc. Tyto výsledky jsou v dobré shodě s literaturou [148]. Naopak Zn-Al-III-HTc měl velikost částic největší (28,2 nm), což je 5 x větší, než v případě Zn-Al-II-HTc, ale 2x nižší, než v případě ZnO, jehož velikost krystalitů byla 55,1 nm. Velikost krystalitů koreluje s velikostí specifického povrchu. Se zvyšující se specifickým povrchem klesá velikost krystalitů.

Tabulka 15: Chemické složení, velikost krystalitů a specifický povrch Zn-Al směsných oxidů připravených různými metodami

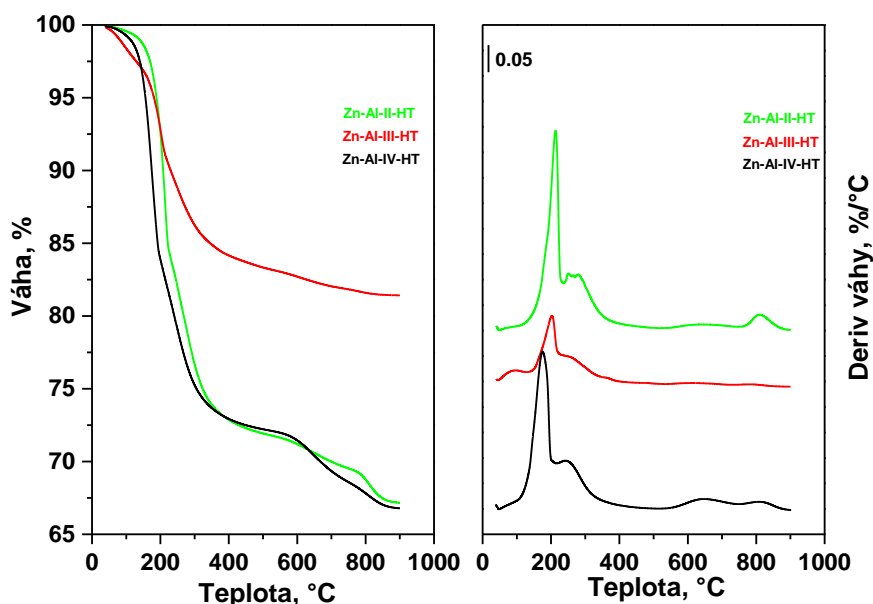
Vzorek	XRF		Zn/Al molární poměr	XRD	N ₂ -BET
	ZnO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %		D _{ZnO} , nm	S _{BET} , m ² /g
Zn-Al-II-HTc	44	56	1,86:1	5,2	141,5
Zn-Al-III-HTc	46	54	1,95:1	28,2	66,3
Zn-Al-IV-HTc	43	55	1,85:1	3,7	155,5
ZnO	-	-	-	55,1	3,4

Pomocí XRF bylo stanoveno složení Zn-Al směsných oxidů, které je uvedeno v tabulce 15. Experimentálně stanovený molární poměr Zn:Al směsných oxidů je o něco menší, než teoretický (molární poměr kationtů v kapalně fázi během syntézy), který byl 2:1. Zn-Al-II-HTc a Zn-Al-IV-HTc měly podobný molární poměr Zn:Al a to 1,86:1 a 1,85:1. Naopak u Zn-Al-III-HTc byl stanoven molární poměr 1,95:1, což je už velice blízko teoretickému (2:1). Nižší stanovený molární poměr oproti teoretickému může být způsoben nízkým pH, při kterém syntéza probíhá, pouze částečnou ko-precipitací a částečným rozpuštěním některých komponent během promývání hydrotalcitů [138].

Na obrázku 24 jsou TGA a dTGA křivky Zn-Al hydrotalcitů připravených rozdílnou metodou přípravy. Celkový úbytek hmoty byl u Zn-Al-IV-HT 33,3 hm. % a Zn-Al-II-HT 32,8 hm. %. Teplotní dekompozice vrstevnaté struktury dle TGA křivek probíhá stejně pro oba materiály. Naopak celkový úbytek hmoty u Zn-Al-III-HT je podstatně nižší, pouze 20,5 hm. %, což může být způsobeno tím, že kromě hydrotalcitové fáze, vzorek obsahuje také oxid zinečnatý.

Teplotní dekompozice Zn-Al hydrotalcitů probíhá ve 2 hlavních krocích, které nejsou jednoznačně rozlišeny, jako tomu je například u Mg-Al hydrotalcitů. V prvním teplotním okně, které je od 25 do 232 °C, dochází k uvolnění fyzikálně vázané vody a vody vázané v aniontové vrstvě. Z předchozích experimentů bylo zjištěno, že u materiálů syntetizovaných za rozkladu močoviny dochází k uvolnění také NH₃ a také malého množství CO₂. Na dTGA křivkách je pozorovaný posun k nižším teplotám v

případě prvního signálu od 213 do 176 °C v tomto pořadí Zn-Al-II-HT > Zn-Al-III-HT > Zn-Al-IV-HT. V případě Zn-Al-IV-HT a Zn-Al-II-HT dochází k uvolnění podobného množství hmoty v prvním kroku a to 17,6 a 16,4 hm. %, což je skoro dvojnásobné množství, než v případě Zn-Al-III-HT (9,4 hm. %).

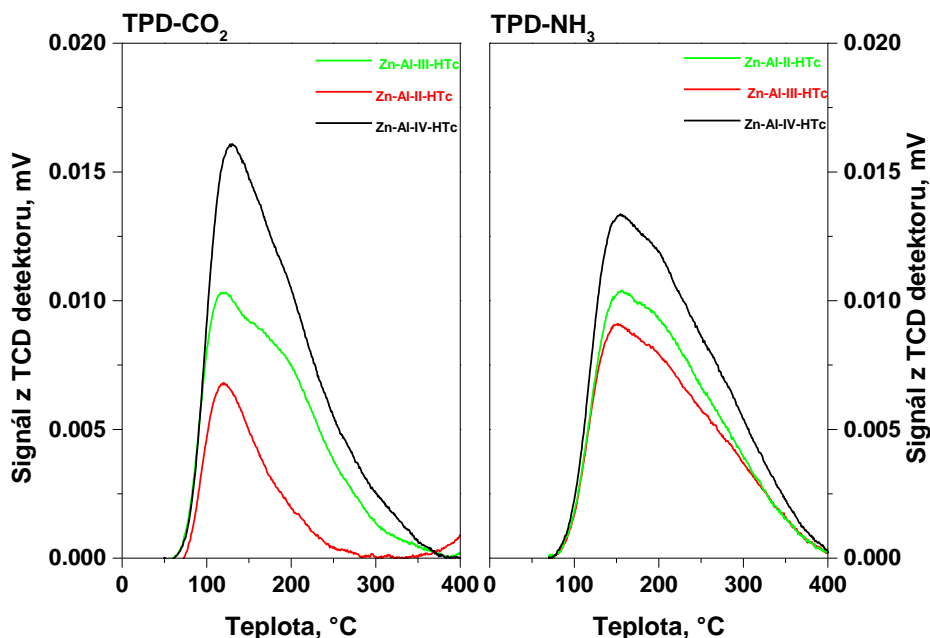


Obrázek 24: TGA a dTGA křivky Zn-Al hydrotalcitů připravených různými metodami

V druhém hlavním kroku, který se nachází v teplotním okně od 232 do 400 °C, dochází k dehydroxylaci kationtové vrstvy, uvolnění aniontů z aniontové vrstvy, což vede ke zborcení vrstevnaté struktury a tvorbě směsného oxidu. Ve druhém kroku tedy dochází k uvolnění vody a oxidu uhličitému. V případě Zn-Al-II-HT také NH_3 , jak bylo prokázáno v kapitole 3.3.1. Na dTGA křivkách lze vidět 2 teplotní maxima v 250 a 280 °C pro Zn-Al-II-HTc, které u ostatních vzorků nejsou rozeznatelné. Teplotní maxima v druhém kroku se posouvají k nižším teplotám v pořadí Zn-Al-II-HT > Zn-Al-III-HT > Zn-Al-IV-HT. V případě Zn-Al-II-HT a Zn-Al-IV-HT došlo k uvolnění podobného množství hmoty a to 10,5 a 11,7 hm. %. Naopak v případě Zn-Al-III-HT došlo k uvolnění pouze 8,6 hm. % hmoty.

V oblasti vysokých teplot jsou pro Zn-Al hydrotalcity 2 signály na dTGA křivce s teplotními maximy v 633 a 810 °C. V druhém maximu dochází k úniku CO_2 , jak bylo potvrzeno v kapitole 3.3.1 pomocí hmotnostního spektrometru. Tyto maxima

jsou však pozorovaná u Zn-Al-II-HT a Zn-Al-IV-HT. Hydrotalcit připravený srážením roztokem hydroxidu je teplotně stabilní v této oblasti.



Obrázek 25: TPD- CO_2 a TPD- NH_3 křivky Zn-Al směsných oxidů připravených různými metodami

Acido-bazické vlastnosti studovaných materiálů byly stanoveny pomocí TPD- CO_2 a TPD- NH_3 a výsledné křivky jsou na obrázku 25. Křivky TPD- CO_2 vykazují široký desorpční pás v celém rozmezí hodnot s maximem v 128 °C pro Zn-Al-IV-HTc a 120 °C pro Zn-Al-II-HTc a Zn-Al-III-HTc. Na základě kalibrace bylo stanoveno celkové množství bazických center, které je uvedeno v tabulce 16. Množství bazických center klesalo v řadě Zn-Al-IV-HTc > Zn-Al-II-HTc > Zn-Al-III-HTc. Metoda přípravy silně ovlivňuje celkové množství bazických center.

Na obrázku 24 jsou TPD- NH_3 křivky, které mají široké desorpční pásy s jedním maximem v 154 °C pro Zn-Al-II-HTc a Zn-Al-IV-HTc a 150 °C pro Zn-Al-III-HTc. Chemická adsorpce NH_3 probíhala při 70 °C, aby se zamezilo výskytu fyzikálně adsorbovaného NH_3 a přesného stanovení celkového počtu kyselých center uvedených v tabulce 16. Ten klesá v řadě Zn-Al-IV-HTc > Zn-Al-II-HTc > Zn-Al-III-HTc.

Široké desorpční pásy v celém rozmezí studovaných teplot pozorovaných na TPD-CO₂ a TPD-NH₃ křivkách vypovídají o vysoké heterogenitě povrchu.

Tabulka 16: Celkové množství bazických kyselých center u Zn-Al směsných oxidů připravených různými metodami

Vzorek	Bazická centra (TPD-CO ₂)		Kyselá centra (TPD-NH ₃)	
	μmol/g	μmol/m ²	μmol/g	μmol/m ²
Zn-Al-II-HTc	48	0,34	171	1,21
Zn-Al-III-HTc	21	0,32	115	1,74
Zn-Al-IV-HTc	71	0,45	130	0,83

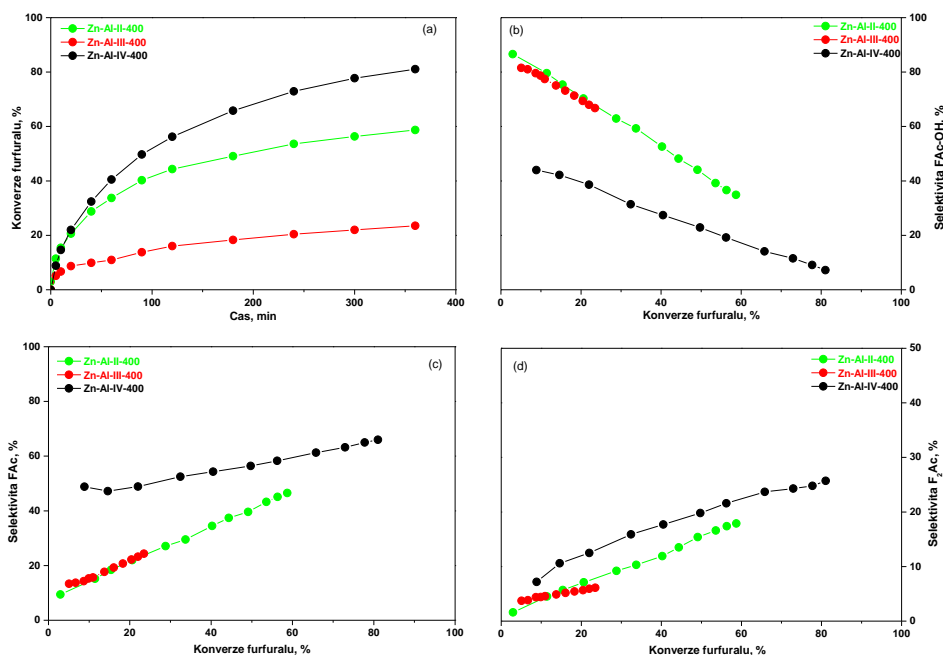
Aktivita Zn-Al směsných oxidů byla testována v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem za reakčních podmínek 50 °C, molární poměr aceton/furfural 10:1, 2 g (23 hm. % k furfuralu) katalyzátoru a 500 rpm. Na obrázku 26 jsou uvedeny časové závislosti konverze furfuralu a závislosti selektivit hlavních produktů na konverzi furfuralu. Nejvyšší konverzi furfuralu po 6 hodinách měl Zn-Al-IV-HTc a to 81 %. Konverze furfuralu u Zn-Al-II-HTc byla 59 % a u Zn-Al-III-HTc pouze 24 %. Selektivity k FAc-OH klesají se vzrůstající konverzí furfuralu a naopak vzrůstají u kondenzačních produktů FAc a F₂Ac. Na základě získaných selektivit probíhá reakce dle navrženého reakčního schématu na obrázku 4.

Tabulka 17: Selektivity k hlavním produktům odečtené při konverzi 20 %

Vzorek	FAc-OH, %	FAc, %	F ₂ Ac, %
Zn-Al-II-HTc	70,8	21,2	6,9
Zn-Al-III-HTc	69,5	21,8	5,6
Zn-Al-IV-HTc	39,3	48,2	12,1

Aby bylo možno porovnat aktivitu katalyzátoru z hlediska selektivity k produktům, byly selektivity odečteny při konverzi furfuralu 20 % a výsledky jsou v tabulce 17. Z tabulky lze vidět, že nejnižší selektivity k FAc-OH bylo dosaženo u Zn-Al-IV-HTc, který byl syntetizován z roztoku uhličitanu sodného. Naopak v případě Zn-Al-II-HTc

a Zn-Al-III-HTc bylo dosaženo podobných selektivit FAc-OH a to 70,8 a 69,5 %. Stejných výsledů bylo dosaženo také u selektivit k FAc, kde bylo dosaženo 21,2 a 21,8 % pro Zn-Al-II-HTc a Zn-Al-III-HTc, oproti 48,2 % pro Zn-Al-IV-HTc a 6,9 a 5,6 % selektivity k F₂Ac pro Zn-Al-II-HTc a Zn-Al-III-HTc, oproti 12,1 % u Zn-Al-IV-HTc.

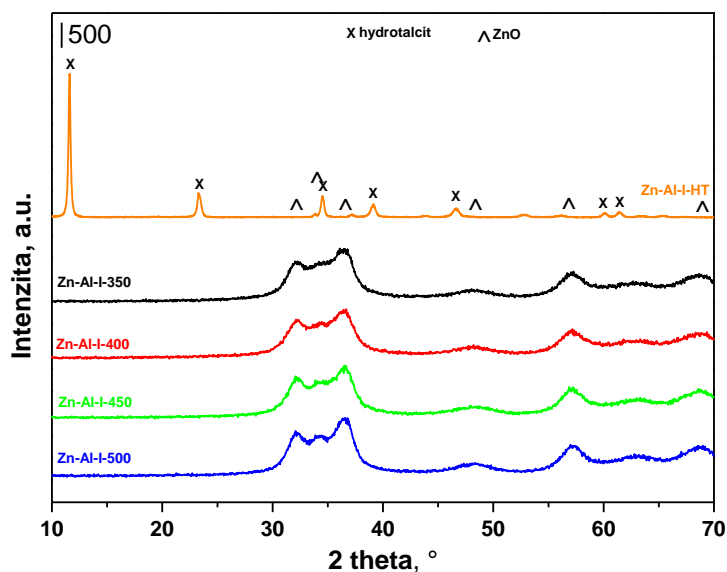


Obrázek 26: Aktivita Zn-Al směsných oxidů připravených různými metodami

Aktivita katalyzátoru je ovlivněna metodou přípravy, stejně jako texturní, strukturní a acido-bazické vlastnosti. Konverze furfuralu vzrůstá se zvyšujícím se specifickým povrchem, ale také s klesající velikostí krystalitu. Se vzrůstajícím obsahem kyselých a bazických center roste také konverze furfuralu. Nejnižší konverze bylo dosaženo u Zn-Al-III-HTc, což je způsobeno přítomností fáze ZnO, která není zabudována do směsného oxidu. To má vliv na velikost krystalitů a specifický povrch katalyzátoru. Zn-Al hydrotalcity měly vyšší selektivitu k FAc, než k F₂Ac, což může být způsobeno tím, že obsahují silně kyselá centra, kde probíhá kondenzace FAc-OH na FAc, ale naopak méně bazických center, kde by probíhala aldolová kondenzace na druhý kondenzační produkt F₂Ac, jak bylo prokázáno v kapitole 3.3.3.

3.4.2 Vliv teploty kalcinace na strukturu a aktivitu Zn-Al směsných oxidů

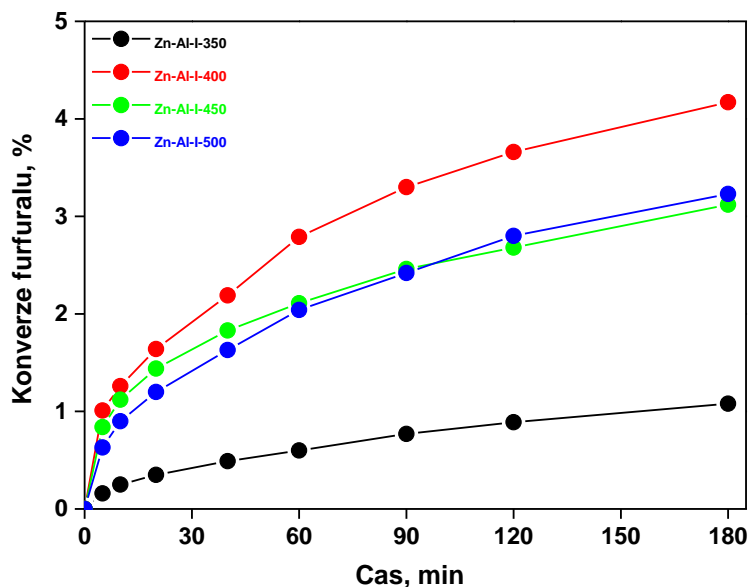
Pro studium vlivu kalcinační teploty byl zvolen Zn-Al hydrotalcit s molárním poměrem Zn/Al = 2, připravený metodou hydrolyzy močoviny, který vykazoval středních hodnot konverzí furfuralu, aby šlo pozorovat případné změny v aktivitě katalyzátoru.



Obrázek 27: Difraktogramy Zn-Al hydrotalcitů kalcinovaných v různých teplotách

Na obrázku 27 jsou difraktogramy hydrotalcitu Zn-Al-I-HT a směsných oxidů přepravených kalcinací hydrotalcitu při různých kalcinačních teplotách. Na difraktogramu jsou pozorovány intenzivní symetrické linie v $2\theta = 11,6; 23,3; 34,5; 39,1; 46,6; 60,1$ a $61,5^\circ$, které jsou charakteristické pro vrstevnatou strukturu hydrotalcitu a také dobrou krystalinitu vzorku. U kalcinovaných vzorků se na difraktogramu objevují difrakční linie při $2\theta = 32,1; 34,2; 36,6; 48,1; 57,2; 63,1; 65,5; 68,5$ a $69,3^\circ$, které jsou charakteristické pro ZnO. Široké difrakční linie ukazují na to, že ZnO je dobře dispergován ve fázi Al_2O_3 , a tím pádem nedochází s růstem kalcinační teploty k separaci ZnO od Al_2O_3 , což by se projevilo tím, že difrakční linie byly více intenzivní a ostré.

Pomocí Scherrerovy rovnice byly vypočteny velikosti krystalitů z difrakční linie $2\theta = 32,1^\circ$. Velikost krystalitů mírně klesá s rostoucí kalcinační teplotou z 4,0 nm pro Zn-Al-I-350 na 3,3 nm pro Zn-Al-I-500.



Obrázek 28: Vliv teploty kalcinace Zn-Al hydrotalcitu na konverzi furfuralu

Vliv kalcinační teploty Zn-Al směrných oxidů na jejich aktivitu byl testován v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem. Reakční podmínky byly zvoleny $T = 50^\circ\text{C}$, 0,5 g (7 hm. % k furfuralu) katalyzátoru, molární poměr aceton/furfural 5:1 a 500 rpm. Na obrázku 28 je vynesena časová závislost konverze furfuralu. Nejvyšší reakční rychlost byla u směrného oxidu, který byl kalcinován při 400°C . Naopak nejnižší u Zn-Al směrného oxidu kalcinovaného při 350°C . Důvodem nízké reakční rychlosti může být přítomnost NH_3 a CO_2 , u kterých dochází k uvolnění při vyšších teplotách kalcinace, jak je vidět z obrázku 18. Tyto látky mohou být navázány na aktivní centra katalyzátoru, a tím je blokovat pro aldolovou kondenzaci furfuralu s acetonem. Reakční rychlost byla stejná u Zn-Al směrných oxidů připravených kalcinací při 450°C a 500°C .

V tabulce 18 jsou potom uvedeny konverze furfuralu a výtěžky hlavních produktů dosažené po 3 hodinách reakce. Výtěžek k FAc-OH roste v řadě Zn-Al-I-350 < Zn-Al-I-450 < Zn-Al-I-500 < Zn-Al-I-400. Nejvyššího výtěžku kondenzačního

produktu FAc bylo dosaženo u Zn-Al-I-400, u kterého byl výtěžek F₂Ac 11 x nižší, než v případě FAc. U Zn-Al směsných oxidů připravených kalcinací hydrotalcitů v při teplotách 350, 450 a 500 °C nebyl produkt F₂Ac přítomen. U těchto směsných oxidů byl také výtěžek k FAc nižší, než v případě směsného oxidu připraveného kalcinací na 400 °C.

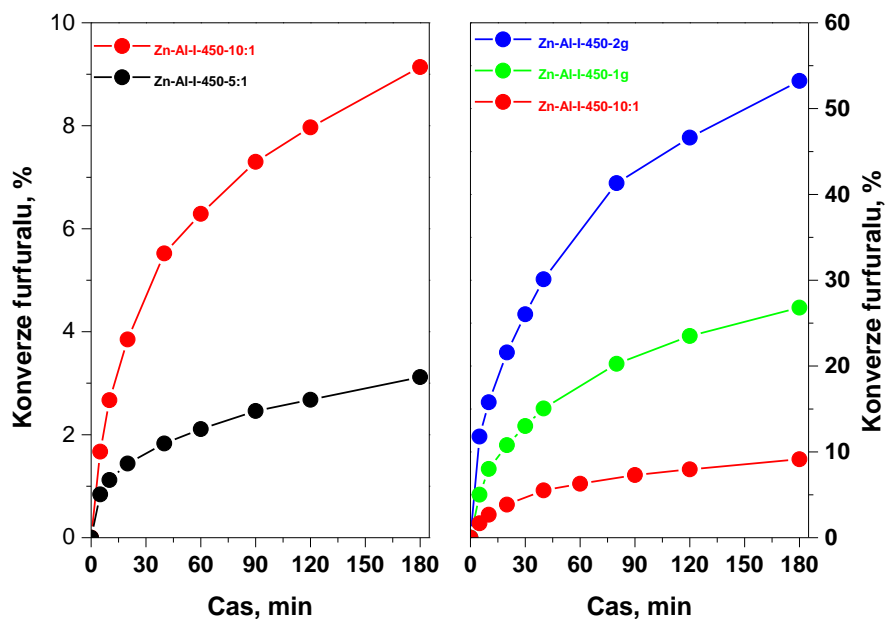
Tabulka 18: *Aktivita Zn-Al směsných oxidů připravených z hydrotalcitů různou teplotou kalcinace*

Vzorek	Konverze furfuralu, %	Výtěžek, %		
		FAc-OH	FAc	F ₂ Ac
Zn-Al-I-350	1,1	0,9	0,2	0
Zn-Al-I-400	4,2	3,5	0,7	0,1
Zn-Al-I-450	3,1	2,6	0,5	0
Zn-Al-I-500	3,2	2,7	0,5	0

3.4.3 Vliv reakčních podmínek na aktivitu Zn-Al směsných oxidů

Zn-Al směsný oxid, který byl připraven kalcinací při teplotě 450 °C byl zvolen pro studium vlivu molárního poměru aceton/furfural (Ac/F) a množství katalyzátoru na konverzi furfuralu.

Vliv molárního poměru Ac/F byl studován za podmínek reakce 50 °C, 0,5 g (7 hm. % k furfuralu) katalyzátoru, 500 rpm. Aceton během aldolové kondenzace je nejenom reaktantem, ale také rozpouštědlem. Aceton tedy minimalizuje vznik sloučenin s vyšší molekulovou hmotností, které mohou deaktivovat katalyzátor [162]. Na obrázku 29 jsou znázorněny časové závislosti konverze furfuralu v aldolové kondenzaci s rozdílným molárním poměrem Ac/F. Reakční rychlost byla větší, pokud bylo v reakční směsi více acetonu a konverze furfuralu po 3 hodinách byla 3x vyšší (9,1 %) než v případě reakce s molárním poměrem Ac/F 5:1 (3,1 %). Výtěžek FAc-OH se se zvyšujícím se molárním poměrem Ac/F, také zvýšil, z 0,87 na 6,8 %. Výtěžek FAc se také zvýšil z 0,2 % při molárním poměru Ac/F = 5:1 do 2,3 % při molárním poměru Ac/F = 10:1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 19.



Obrázek 29: Vliv molárního poměru aceton/furfural a množství katalyzátoru na aktivitu Zn-Al směsného oxidu

Pro studování množství katalyzátoru byl zvolen molární poměr Ac/F = 10:1. Se zvyšujícím se množstvím katalyzátoru došlo ke zvýšení reakční rychlosti. Konverze furfuralu po 3 hodinách reakce rostla se zvyšováním množstvím katalyzátoru a to z 9,1 % pro 0,5 g (7 hm. % k furfuralu) katalyzátoru na 53,2 % pro 2 g (23 hm. % k furfuralu) katalyzátoru. Konverze furfuralu se zvýšila 3x, pokud množství katalyzátoru se zvýšilo z 0,5 g na 1 g. To může být způsobeno tím, že furfural v přítomnosti bazického katalyzátoru podléhá během aldolové kondenzace furfuralu s acetonem Cannizzarově reakci, jejíž produkt, kyselina furanová, se váže na bazická aktivní centra, a tím je deaktivuje [163]. Naopak, pokud se zvýšilo množství katalyzátoru z 1 na 2 g, zvýšila se konverze katalyzátoru 2x. Výtěžek k hlavním produktům roste s množstvím katalyzátoru. Výtěžek FAc-OH roste z 6,8 % na 15,5 %, když se zvýší množství katalyzátoru z 0,5 na 1 g. Další zvyšování množství katalyzátoru již nevedlo ke zvyšování výtěžku FAc-OH. V případě, že bylo použito 0,5 g katalyzátoru, tak výtěžek druhého kondenzačního produktu F₂Ac byl 0, ale pokud byly použity 2 g katalyzátoru, tak výtěžek F₂Ac se zvýšil na 8,9 %. Při těchto podmínkách dosáhl výtěžek FAc 28,4 %. Zn-Al směsné oxidy jsou selektivnější k tvorbě FAc produktu, než F₂Ac, což může být způsobeno přítomností silně

kyselých center, na kterých probíhá kondenzace FAc-OH na FAc. Naopak aldolová kondenzace FAc na F₂Ac probíhá na bazických centrech, kterých je na Zn-Al směsných oxidech méně, než v případě Mg-Al směsných oxidů, jak bylo uvedeno v kapitole 3.3.1.

Tabulka 19: Vliv molárního poměru aceton/furfural a množství Zn-Al směsného oxidu na jeho aktivitu v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem

Vzorek	Katalyzátor, g	Ac/F, -	Konverze furfuralu, %	Výtěžek, %		
				FAc- OH	FAc	F ₂ Ac
Zn-Al-I-5/1	0,5	5	3,1	0,9	0,2	0
Zn-Al-I-10/1	0,5	10	9,1	6,8	2,3	0
Zn-Al-I-1g	1	10	26,8	15,5	10,0	1,3
Zn-Al-I-2g	2	10	53,2	15,9	28,4	8,9

Metoda přípravy Zn-Al hydrotalcitu ovlivňuje texturní, strukturní a acido-bazické vlastnosti Zn-Al směsných oxidů, které byly připraveny kalcinací hydrotalcitů. Zn-Al hydrotalcit připravený srážením NaOH obsahoval kromě hydrotalcitové fáze i ZnO. To způsobilo snížení specifického povrchu, množství acido-bazických center a naopak zvýšení velikosti krystalitů oproti hydrotalcitům připravených srážením s Na₂CO₃ a metodou hydrolyzy močoviny. Konverze furfuralu byla závislá na velikosti specifického povrchu a celkového množství kyselých center. Proto také nejvyšší konverze furfuralu (81 %) po 6 hodinách bylo dosaženo u směsného oxidu připraveného srážením s Na₂CO₃.

Teplota kalcinace Zn-Al hydrotalcitu připraveného metodou hydrolyzy močoviny ovlivňuje konverzi furfuralu, ale nikoliv strukturu vzniklého směsného oxidu. Nejvyšší konverze bylo dosaženo při teplotě kalcinace 400 °C, naopak nejnižší při teplotě 350 °C. To může být způsobeno přítomností uhličitanových aniontů a NH₃, které jsou navázány na aktivní místa katalyzátoru, a tím je blokují pro reaktanty.

Aceton v reakční směsi působí jako reaktant, ale také jako rozpouštědlo, které zabraňuje tvorbě sloučenin s vysokou molekulovou hmotností, které by mohly blokovat aktivní centra katalyzátoru. S rostoucím množstvím acetonu rostla

nejenom konverze furfuralu, ale i výtěžky k hlavním produktům. Se zvyšujícím se množstvím katalyzátoru rostla konverze furfuralu. Přítomnost kyseliny furanové ve furfuralu, jako produktu Cannizzarovy reakce způsobuje deaktivaci bazických center. Proto při zvýšení množství katalyzátoru z 0,5 na 1 g se zvýšila konverze furfuralu 3 x a při zvýšení z 1 g na 2 g 2 x. Zn-Al směsné oxidy jsou selektivní k prvnímu kondenzačnímu produktu FAc, což je způsobeno přítomností silně kyselých center, které pomáhají při kondenzaci FAc-OH na FAc. Naopak nižší celková koncentrace bazických center způsobuje nižší výtěžek F₂Ac.

3.5 Studium Mg-Fe směsných oxidů

Tato část dizertační práce je zaměřená na studium Mg-Fe hydrotalcitů (pyroauritů) a směsných oxidů. Byl studován vliv rozdílného aniontu na strukturu Mg-Fe hydrotalcitů a směsných oxidů. Aktivita Mg-Fe směsných oxidů byla testována v transesterifikaci řepkového oleje. Dále byl studován vliv molárního poměru Mg-Fe hydrotalcitů na jejich strukturu. Mg-Fe směsné oxidy byly rehydratovány a byl studován vliv molárního poměru Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů na strukturu a jejich aktivitu v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem. Tato část dizertační práce navazuje na diplomovou práci Ing. Adély Tomášové [164], která studovala Mg-Fe směsné oxidy v transesterifikaci řepkového oleje, Bc. Aleny Jílkové, která se zabývá porovnáním vlastností Mg-Fe a Mg-Al směsných oxidů s jejich aktivitou v transesterifikaci řepkového oleje v trubkovém reaktoru s pevným katalytickým ložem a Bc. Ilony Perkové, která studuje zejména acido-bazické vlastnosti Mg-Fe směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem v souvislosti s katalytickými vlastnostmi v aldolové kondenzaci.

3.5.1 Vliv aniontu na strukturu Mg-Fe hydrotalcitů a směsných oxidů

Mg-Fe hydrotalcity byly syntetizovány ko-precipitační metodou z chloridu a dusičnanu kovů v bazickém prostředí. Oba Mg-Fe hydrotalcity byly připraveny s molárním poměrem Mg/Fe = 3,5:1, jak bylo stanoveno pomocí XRF.

Na obrázku 30 jsou intenzivní linie v $2\theta = 11,6; 23,2; 34,1; 38,2; 59,9$ a $60,9^\circ$, které potvrzují vytvoření vrstevnaté struktury hydrotalcitu [138]. Difrakční linie jsou intenzivnější pro Mg-Fe-N-HT než pro Mg-Fe-Cl-HT, což ukazuje na vyšší podíl krystalové fáze u vzorku připraveného z dusičnanů než z chloridů kovů. V tabulce 20 jsou mřížkové parametry a a c připravených hydrotalcitů. Mřížkový parametr a , který charakterizuje vzdálenost kationtů v krystalografické rovině z (003), je stejný pro připravené materiály a dosahuje hodnoty 0,311 nm pro oba hydrotalcity, což je ve shodě s literaturou [165]. Naopak rozdíl lze pozorovat v mřížkovém parametru c , který reprezentuje vzdálenost tří kationtových a aniontových vrstev. U hydrotalcitu syntetizovaného z dusičnanů příslušných kovů měl mřížkový parametr c hodnotu 2,266 nm, který odpovídá přítomnosti hydroxylových (2,265 nm) a uhličitanových aniontů (2,295 nm) [92]. Oproti tomu, hydrotalcit syntetizovaný z roztoku chloridů kovů měl mřížkový parametr c vyšší (2,309 nm), což ukazuje na přítomnost

chloridových aniontů v aniontové vrstvě. U Mg-Al a Zn-Al hydrotalcitů obsahující v aniontové vrstvě chloridové anionty měl parametr c hodnotu 2,358 nm.

Tabulka 20: Parametry a a c , specifický povrch a velikost krystalitů Mg-Fe hydrotalcitů a směsných oxidů

vzorek	Hydrotalcit			Směsný oxid			
				500 °C		600 °C	
	a , nm	c , nm	D , nm	D , Nm	S_{BET} , m ² /g	D , nm	S_{BET} , m ² /g
Mg-Fe-Cl	0,311	2,309	21,1	3,6	109,3	9,8	75,6
Mg-Fe-N	0,311	2,266	19,8	5,5	110,0	11,3	78,6

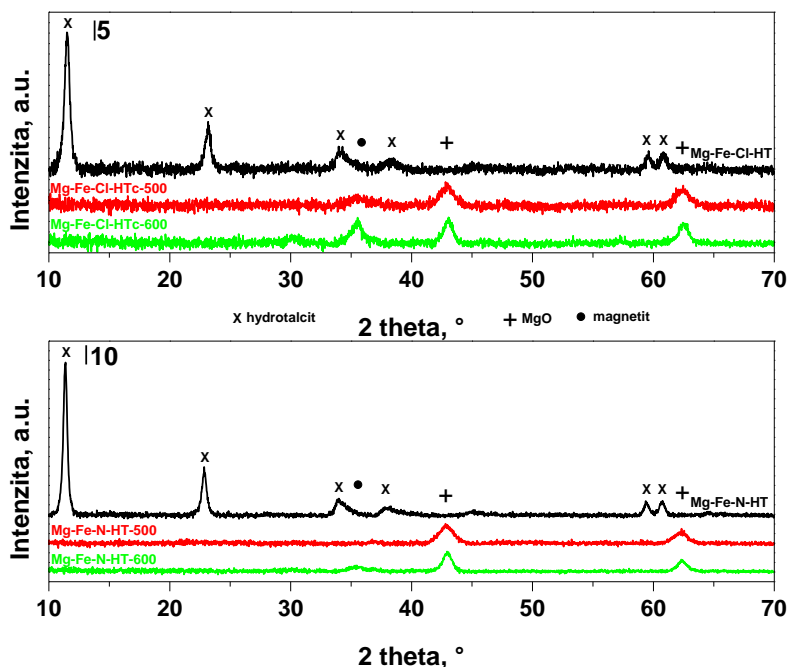
Pomocí Scherrerovy rovnice byla stanovena z difrakční linie $2\theta = 11,6^\circ$ velikost krystalitů hydrotalcitů. Hydrotalcit připravený z chloridů měl velikost krystalitů mírně vyšší (21,1 nm), než hydrotalcit připravený z dusičnanů (19,8 nm).

Mg-Fe směsné oxidy byly připraveny z hydrotalcitů kalcinací při teplotách 500 °C a 600 °C. Na obrázku 29 jsou difraktogramy příslušných Mg-Fe směsných oxidů, na kterých lze pozorovat linie v $2\theta = 43,0$ a $62,5^\circ$ [166], které charakterizují přítomnost MgO. Široké difrakční linie indikují, že MgO byl dobře dispergován v Fe₂O₃. Na difraktogramech Mg-Fe-Cl-HTc-500 a Mg-Fe-Cl-HTc-600 je dále patrný signál v $2\theta = 35,5^\circ$, který ukazuje na přítomnost magnetitu (Fe₃O₄). Tento signál s rostoucí teplotou kalcinace se stává intenzivnější.

V tabulce 20 jsou uvedeny velikosti krystalitů Mg-Fe směsných oxidů, které byly stanoveny z difrakční linie při $2\theta = 43,0^\circ$ za použití Scherrerovy rovnice. Mg-Fe směsné oxidy připravené kalcinací při 500 °C měly menší velikost krystalitů, než když byly kalcinovány při teplotě 600 °C. U Mg-Fe-Cl-HTc se zvýšila z 3,6 na 9,8 nm a v případě Mg-Fe-N-HTc z 5,5 na 11,3 nm. Zároveň také Mg-Fe-Cl-HTc měl menší velikost krystalitů ve srovnání s Mg-Fe-N-HTc, jak je uvedeno v tabulce 20.

Specifický povrch Mg-Fe směsných oxidů byl měřen pomocí N₂-fyzikální adsorpce a výsledky jsou uvedené v tabulce 20. Lze vidět, že specifický povrch nezávisí na druhu prekursoru, protože vzniklé směsné oxidy mají podobný specifický povrch.

Naopak závisí na teplotě kalcinace. Pokud se teplota kalcinace zvýšila z 500 na 600 °C, tak došlo ke snížení specifického povrchu, ale také ke zvýšení velikosti krystalitů, jak je uvedeno v tabulce 20.



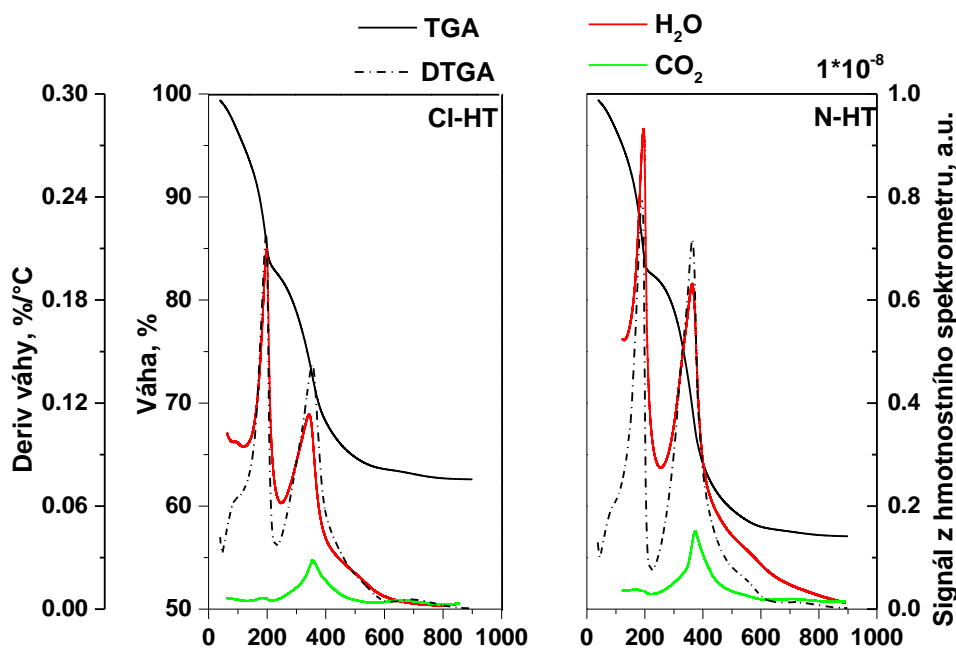
Obrázek 30: Difraktogramy Mg-Fe hydroxalcitů připravených z chloridů a dusičnanů a Mg-Fe směsných oxidů

Na obrázku 31 jsou TGA a dTGA křivky hydroxalcitů, které byly připraveny z roztoku chloridů a dusičnanů kovů. Přeměna hydroxalcitu na směsný oxid byla doprovázena dvěma hlavními kroky. Celkový úbytek hmoty byl u Mg-Fe-Cl-HT 37,5 hm. % a u Mg-Fe-N-HT byl 42,9 hm. %.

První úbytek hmoty se nacházel v teplotním okně 25 - 223 °C, ve kterém je na dTGA křivce pozorovaný jeden signál s teplotním maximem 193 °C pro Mg-Fe-Cl-HT a 192 °C pro Mg-Fe-N-HT. V tomto teplotním okně dochází k uvolnění fyzikálně adsorbované vody a vody, která byla v aniontové vrstvě. Pomocí hmotnostního spektrometru bylo prokázáno, že byla uvolněna v tomto kroku voda. V prvním kroku byl úbytek hmoty 17,3 hm. % pro Mg-Fe-Cl-HT a 17,6 hm. % pro Mg-Fe-N-HT.

Ve druhém kroku, který se nacházel v teplotním okně od 223 do 600 °C, docházelo k dehydroxylaci kationtové vrstvy, uvolnění aniontů z aniontové vrstvy a tím přeměně vrstevnaté struktury na směsný oxid. V tomto teplotním skoku došlo k

uvolnění 19,2 hm. % hmoty v případě Mg-Fe-Cl-HT a 24,4 hm % v případě Mg-Fe-N-HT. Na dTGA křivkách lze pozorovat jeden signál s teplotním maximem 349 °C pro Mg-Fe-Cl-HT a 365 °C pro Mg-Fe-N-HT. Pomocí hmotnostního spektrometru bylo zjištěno, že ve druhém kroku dochází k uvolnění CO₂, který byl vázán ve struktuře jako uhličitanové anionty v aniontové vrstvě a také voda z dehydroxylace kationtové vrstvy. Nad 600 °C byl již směsný oxid teplotně stabilní, byly detekovány pouze malé úbytky hmoty, které činily pouze 1 % v případě obou hydrotalcitů, jak lze vidět na obrázku 31.



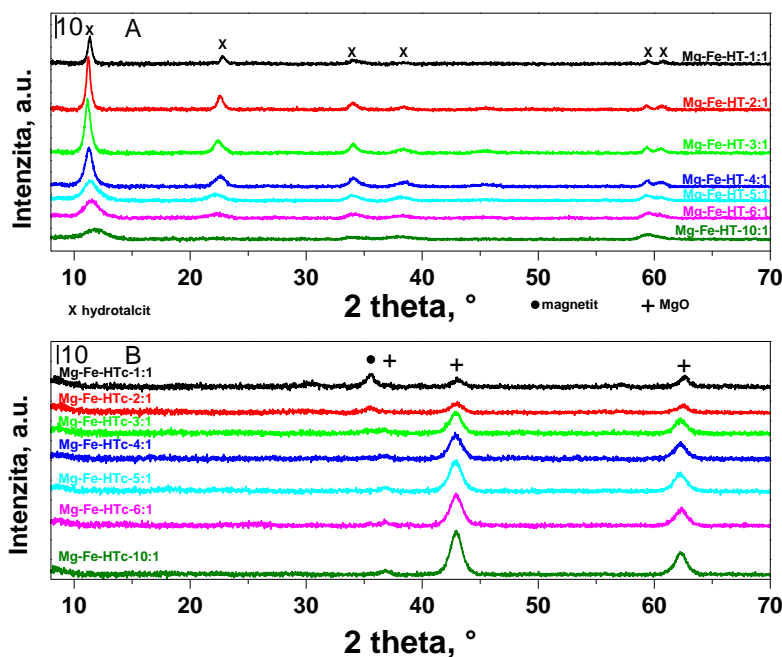
Obrázek 31: TGA analýza Mg-Fe hydrotalcitů s rozdílným aniontem

Mg-Fe směsné oxidy připravené kalcinací Mg-Fe hydrotalcitů při teplotě 500 °C byly testovány v transesterifikaci řepkového oleje s methanolem. Mg-Fe-Cl-HTc dosáhl pouze 24 % výtěžku esteru po 8 hodinách oproti 57 % výtěžku esteru v případě Mg-Fe-N-HTc. Důvodem nižší konverze může být přítomnost magnetitu ve vzorku Mg-Fe-Cl-HTc. Pro další studium byla proto zvolena příprava z dusičnanů příslušných kovů.

3.5.2 Vliv molárního poměru Mg/Fe rehydratovaných směsných oxidů

Hydrotalcity s rozdílným poměrem Mg/Fe byly připraveny ko-precipitační metodou z roztoku dusičnanů kovů. Molární poměr Mg/Fe stanovený pomocí XRF

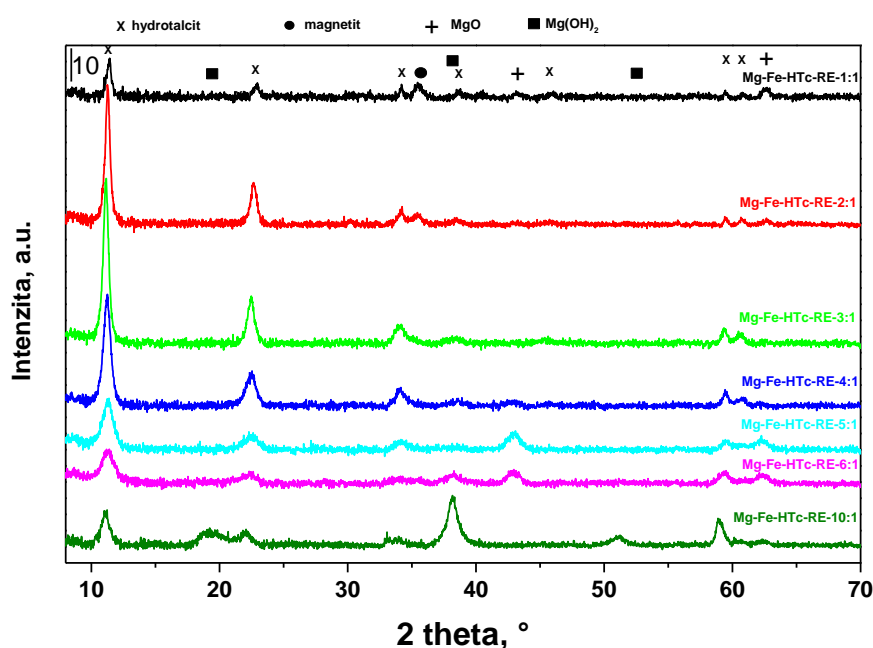
u směsných oxidů byl mírně nižší, než v případě teoretického (v kapalně fázi v průběhu syntézy). Tento rozdíl mezi teoretickým a stanoveným molárním poměrem se zvyšovala s rostoucím obsahem Mg ve směsném oxidu. Tento rozdíl byl pozorován i v jiných pracích a může být způsoben nízkým pH, při kterém syntéza probíhá, pouze částečnou ko-precipitací a částečným rozpuštěním některých komponent během promývání hydrotalcitů [167].



Obrázek 32: Difraktogramy Mg-Fe hydrotalcitů a směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe

Struktura připravených hydrotalcitů byla potvrzena XRD. Na obrázku 32 jsou patrné difrakční linie v $2\theta = 10,4; 22,8; 34,1; 38,4; 45,5; 59,3$ a $60,6^\circ$, které jsou charakteristické pro vrstevnatou strukturu hydrotalcitu [168]. Difrakční linie jsou symetrické intenzivní do molárního poměru Mg/Fe 4:1, což ukazuje na dobrou krystalinitu vzorku. S dalším zvyšováním obsahu Mg jsou linie hydrotalcitu širší a méně intenzivní, a proto se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Fe se snižuje také podíl krystalické fáze. Čistý Mg-Al hydrotalcit lze připravit v molárním poměrem Mg/Al od 2 do 4 a hydrotalcity s vyšším molárním poměrem mohou obsahovat MgO fázi nebo naopak s nižším molárním poměrem Al_2O_3 [169]. Nicméně, XRD nepotvrdil přítomnost další fáze u Mg-Fe hydrotalcitů.

Kalcinací Mg-Fe hydrotalcitů při teplotě 500 °C byly připraveny směsné oxidy. Jejich struktura byla potvrzena pomocí XRD. Na difraktogramech jsou vidět difrakční linie ve $2\theta = 42,9$ a $62,2^\circ$, které reprezentují MgO [46]. Tyto difrakční linie se s rostoucím molárním poměrem stávají intenzivnějšími a ostřejšími, což by mohlo znamenat, že MgO nebude u vyšších molárních poměrů dobře dispergován v Fe_2O_3 a mohl by tvořit již samostatnou fázi. Na difraktogramu směsného Mg-Fe-HTc-1:1 je vidět difrakční linie v $35,5^\circ$, která reprezentuje přítomnost magnetitu (Fe_3O_4), který tvoří samostatnou fázi.



Obrázek 33: Difraktogramy rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe

Mg-Fe směsné oxidy byly rehydratovány v destilované vodě. Na obrázku 33 jsou difraktogramy rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe. U všech rehydratovaných směsných oxidů byla potvrzena vrstevnatá hydrotalcitová struktura, což dokazují difrakční linie $2\theta = 10,4; 22,8; 34,1; 38,4; 45,5; 59,3$ a $60,6^\circ$ [168]. U rehydratovaných směsných oxidů s molárním poměrem Mg/Fe 1:1 a 2:1 byly detekovány difrakční linie v $2\theta = 35,5^\circ$, který ukazuje na přítomnost magnetitu (Fe_3O_4). V případě rehydratovaných směsných oxidů s molárním poměrem Mg/Fe od 4:1 do 6:1 byly přítomné difrakční linie v $2\theta = 43,0$ a $62,5^\circ$ [166], které charakterizují přítomnost MgO. Ty byly detekovány také u vzorku

Mg-Fe-HTc-RE-1:1. U vzorku s molárním poměrem Mg/Fe 6:1 a vyšším byly pozorované kromě difrakčních linií pro vrstevnatou strukturu dále difrakční linie v $2\theta = 19,0; 38,2$ a $51,1^\circ$, které charakterizují přítomnost $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [170], [171]. Po rehydrataci byla potvrzena pouze vrstevnatá struktura u rehydratovaných směsných oxidů s molárním poměrem Mg/Fe 3:1 a 4:1. Rehydratované směsné oxidy s vyšším a nižším molárním poměrem Mg/Fe obsahovaly kromě hydrotalcitové fáze ještě další fáze. Z difraktogram lze také vidět, že rehydratované směsné oxidy s molárním poměrem Mg/Fe od 2:1 do 4:1 mají ostré, symetrické a intenzivní difrakční linie charakteristické pro vrstevnatou hydrotalcitovou strukturu, což ukazuje na vysoký obsah krystalické fáze. Se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Fe se intenzita snižuje a signály jsou širší, což ukazuje na nižší poměr krystalové fáze.

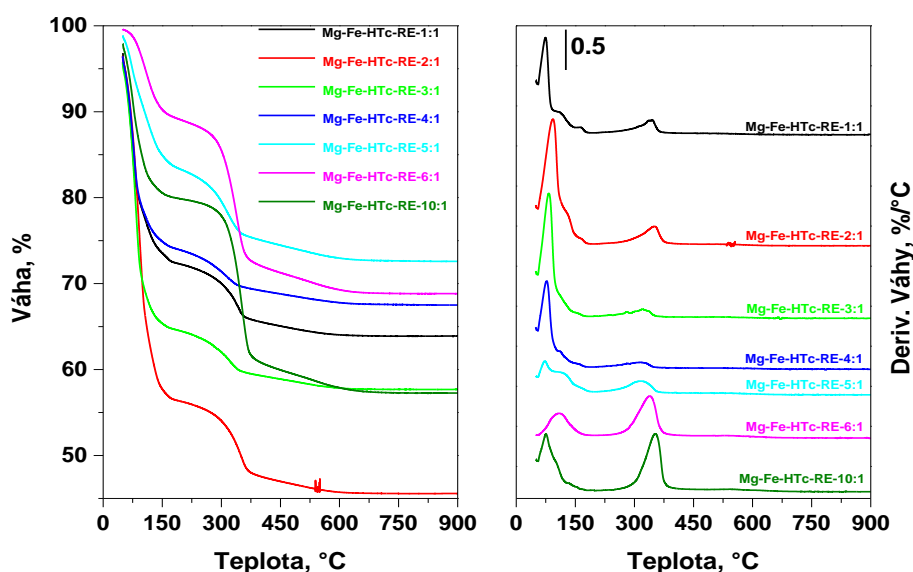
Tabulka 21: *Parametry a a c , specifický povrch a velikost krystalitů Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů*

vzorek	a , nm	c , nm	D , nm	S_{BET} , m^2/g
Mg-Fe-HTc-Re-1:1	0,304	2,333	16,9	14,2
Mg-Fe-HTc-Re-2:1	0,305	2,352	21,5	1,1
Mg-Fe-HTc-Re-3:1	0,305	2,381	19,0	24,1
Mg-Fe-HTc-Re-4:1	0,304	2,363	13,7	6,9
Mg-Fe-HTc-Re-5:1	0,310	2,351	8,6	37,9
Mg-Fe-HTc-Re-6:1	0,311	2,369	4,8	61,2
Mg-Fe-HTc-Re-10:1	0,313	2,402	10,1	106,2

Z difrakčních linií v $2\theta = 10,4$, a $59,3^\circ$, které odpovídají Millerovým indexům 110 a 003 byly stanoveny mřížkové parametry a a c , které jsou uvedeny v tabulce 21. Mřížkový parametr a , který určuje vzdálenost dvou kationtů v krystalografické rovině z (003), roste s rostoucím molárním poměrem. Tento trend je pozorovaný u Mg-Al hydrotalcitů [46, 140]. Hodnota mřížkového parametru c , který udává vzdálenost tří kationtových a aniontových vrstev, roste s rostoucím molárním poměrem Mg/Fe, což může být způsobeno zvýšením elektrostatických sil mezi kationtovou a aniontovou vrstvou [92]. Naopak u hydrotalcitů s molárním poměrem Mg/Fe od 3:1 do 5:1 klesá. Pomocí Scherrerovy rovnice byly vypočítány z difrakční linie

v $2\theta = 10,4^\circ$ velikosti krystalitu. Se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Fe od 2:1 do 6:1 klesá velikost krystalitu z 21,5 na 4,8 nm, jak je uvedeno v tabulce 21. Rehydratovaný směsný oxid s molárním poměrem Mg/Fe 1:1 měl velikost krystalitů 16,9 nm a naopak s molárním poměrem 10:1 měl 10,1 nm.

Specifický povrch rehydratovaných směsných oxidů byl stanoven N_2 -fyzikální adsorpcí a výsledky jsou uvedeny v tabulce 21. Specifický povrch dosahoval hodnot od 1,1 do 106,2 m^2/g a nebyl pozorována žádná korelace s molárním poměrem Mg/Fe. U rehydratovaného směsného oxidu s molárním poměrem Mg/Fe 10:1 byl stanoven specifický povrch 106,2 m^2/g . Kikhtyanin a kol. stanovili, že brucit má specifický povrch 157,2 m^2/g . Pokud byl ve směsi s hydrotalcitem, kde celkový molární poměr Mg/Al byl 10:1, tak specifický povrch klesl na 64 m^2/g [172]. Vysoký specifický povrch rehydratovaného směsného oxidu s molárním poměrem Mg/Fe 10:1 může být tedy dáno vyšším obsahem brucitové fáze.



Obrázek 34: TGA a dTGA křivky Mg-Fe rehydratovaných Mg-Fe směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe

Na obrázku 34 jsou TGA a dTGA křivky Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe. Na křivkách lze pozorovat, že se uvolňuje hmota ve dvou hlavních krocích. Celkový úbytek hmoty (Suma) měřený od 25 do

900 °C se pohyboval v intervalu od 27,4 do 50,4 hm. %, jak je uvedeno v tabulce 23.

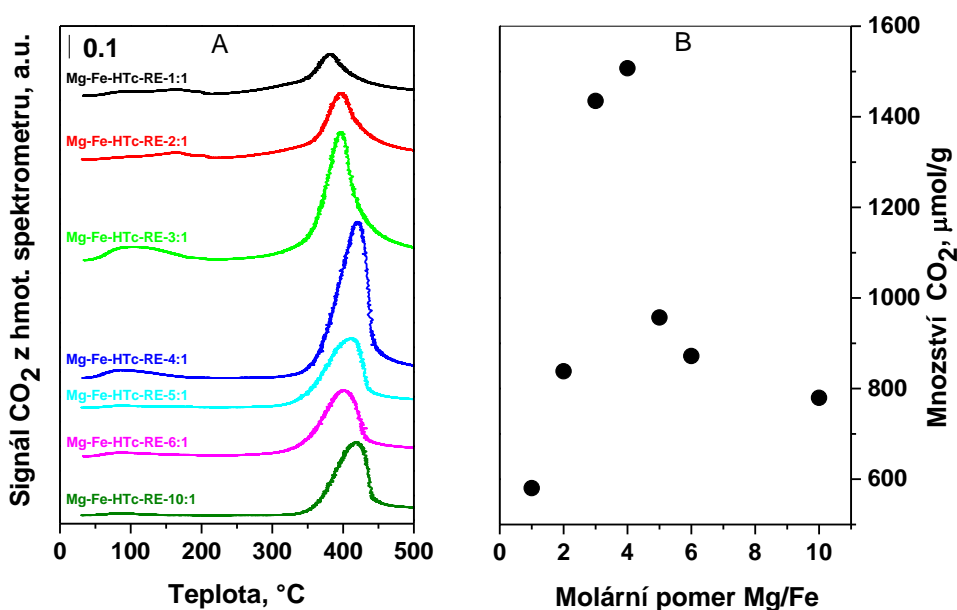
Tabulka 22: *Množství uvolněné hmoty během kalcinace na 900 °C u hydrotalcitů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe*

vzorek	První krok, hm. %	Druhý krok, hm. %	Suma, hm. %
	H ₂ O	H ₂ O	
Mg-Fe-HTc-RE-1:1	27,5	7,5	36,1
Mg-Fe-HTc-RE-2:1	43,5	9,5	54,4
Mg-Fe-HTc-RE-3:1	35,3	5,9	42,3
Mg-Fe-HTc-RE-4:1	26,0	5,2	32,5
Mg-Fe-HTc-RE-5:1	16,5	9,1	27,4
Mg-Fe-HTc-RE-6:1	10,7	18,0	31,2
Mg-Fe-HTc-RE-10:1	20,0	20,1	42,7

V prvním teplotním kroku, který se nachází v teplotním okně od 40 do 180 °C, dochází k uvolnění vody, která byla vázána v aniontové vrstvě nebo fyzikálně adsorbovaná. Na dTGA křivkách je patrný signál s teplotními maximy od 72 do 119 °C. Signál s teplotním maximem v 72 °C je fyzikálně vázaná voda, která nebyla odstraněna během sušení materiálu po jeho rehydrataci. Na dTGA křivkách lze pozorovat u rehydratovaných směsných oxidů s molárním poměrem Mg/Fe do 5:1 a u vzorku s molárním poměrem Mg/Fe 10:1 ještě signál s teplotním maximem v 115 °C, který byl pozorován i u Mg-Fe hydrotalcitů a je přisouzen vodě, která byla fyzikálně adsorbovaná a vodě, která byla umístěná v aniontové vrstvě. Pouze tento signál je pozorován u Mg-Fe rehydratovaného směsného oxidu s molárním poměrem Mg/Fe 6:1. Z tabulky 23 je patrné, že množství uvolněné vody v prvním kroku je nejvyšší u Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů s molárním poměrem Mg/Fe 2:1 a 3:1, které obsahovaly pouze hydrotalcitovou fázi.

Ve druhém kroku, který se nacházel v teplotním okně od 180 do 450 °C, dochází k dehydroxylaci kationtové vrstvy. Na dTGA je patrný jeden signál s teplotními maximy v intervalu od 315 do 354 °C. Teplotní maximum se posouvá k vyšším

teplotám se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Fe od 3:1, kdy pro rehydratovaný směsný oxid s molárním poměrem 10:1 dosahuje hodnoty 354 °C. To může být způsobeno přítomností Mg(OH)₂. Teplotní dekompozice Mg(OH)₂ probíhá v jednom kroku s teplotním maximem v 393 °C [171], [173]. Pomocí hmotnostního spektrometru bylo potvrzeno, že dochází pouze k úniku vody. V tabulce 23 je uvedeno množství, které v tomto kroku uniklo. Lze vidět, že u rehydratovaných směsných oxidů s molárním poměrem Mg/Fe do 5:1 došlo k nižšímu úniku vody v intervalu od 5,2 do 9,2 hm. % na rozdíl od rehydratovaných směsných oxidů s vyšším molárním poměrem, kde množství uvolněné vody rostlo se zvyšujícím se molárním poměrem z 18,0 na 20,1 hm. %. Nad 450 °C docházelo k mírnému úniku hmoty, který se zvyšoval se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Fe od 1,14 do 2,64 hm. %.



Obrázek 35: TPD-CO₂ křivky Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe

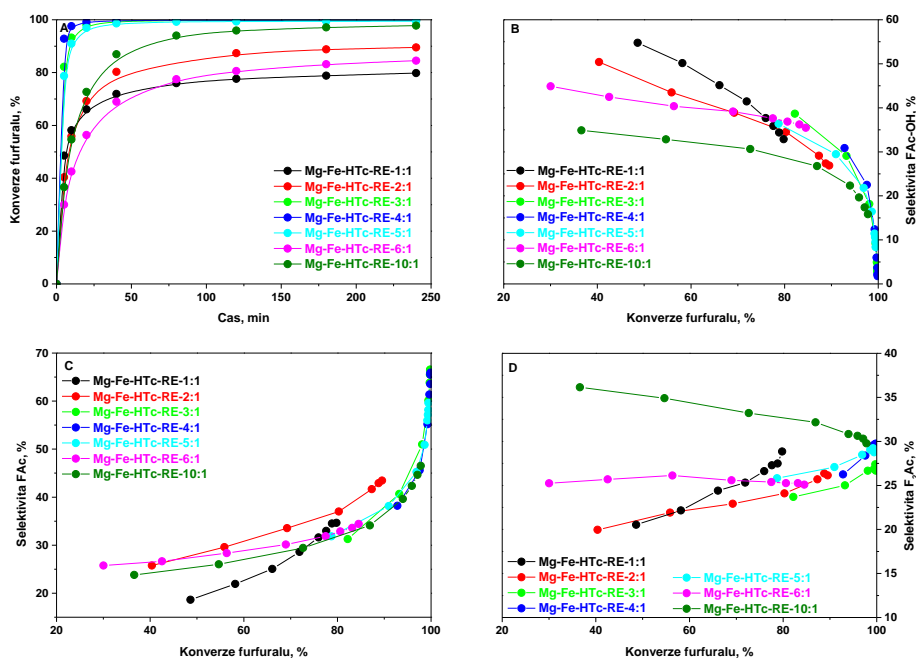
Celkové množství bazických center u rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe byl stanoven pomocí TPD-CO₂. Na obrázku 35A jsou TPD-CO₂ křivky, které vykazují dva desorpční pásy. První široký desorpční pás je pozorovaný od teploty 25 do 250 °C a je málo intenzivní. Druhý desorpční pás má teplotní maximum v intervalu od 383 do 419 °C. S rostoucím molárním poměrem

Mg/Fe od 1:1 do 4:1 se teplotní maximum druhého desorpčního pásu posouvá k vyšším teplotám.

Pro všechny Mg-Fe směsné oxidy bylo na základě kalibrace stanoveno celkové množství bazických center (bazicita), které se pohybovalo v intervalu od 580 do 1507 $\mu\text{mol/g}$. Závislost celkového počtu bazických center na molárním poměru Mg/Fe je na obrázku 35B. Celkový počet bazických center roste se zvyšujícím se molárním poměrem z 1:1 do 4:1. S dalším zvyšováním molárního poměru Mg/Fe naopak celkový počet bazických center klesá. Celkové stanovení bazických center je u hydrotalcitů složité, protožem může docházet v průběhu měření k několika jevům. Vstevnatá, hydrotalcitová struktura, která byla potvrzena u rehydratovaných směsných oxidů, obsahuje v aniontové vrstvě vodu. V průběhu adsorpce CO_2 může docházet nejenom k adsorpci CO_2 na aktivní místa katalyzátoru, ale také může docházet k rozpouštění CO_2 ve vodě umístěné v aniontové vrstvě. Navíc v průběhu desorpce CO_2 dochází ke změně struktury a rozpadu vrstevnaté struktury hydrotalcitu. Proto celkový obsah uvolněného CO_2 nemusí korespondovat s celkovým množstvím bazických center a lze předpokládat, že množství bazických center bude ve skutečnosti poněkud nižší.

Aktivita Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe byla testována v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem při podmínkách reakce: 1 g katalyzátoru (12 hm. % k furfuralu), 50 °C, molární poměr aceton:furfural 10:1 a 550 rpm. Časová závislost kverze furfuralu a selektivity k hlavním produktům jsou na obrázku 36. Reakční rychlost aldolové kondenzace vzrůstá se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Fe od 1:1 do 4:1. U rehydratovaných směsných oxidů s molárním poměrem Mg/Fe od 3:1 do 5:1 bylo dosaženo 100 % konverze furfuralu po 40 minutách reakce. Oproti tomu rehydratovaný oxid s molárním poměrem Mg/Fe 1:1 dosáhl 80 % konverze furfuralu po 4 hodinách reakce. Selektivita k FAc-OH klesá s rostoucí konverzí furfuralu, jak je patrné z obrázku 35B. Naopak selektivita k FAc vzrůstá s rostoucí konverzí furfuralu a dosahuje 65 % pro rehydratované směsné oxidy s molárním poměrem Mg/Fe 3:1 a 4:1 po 4 hodinách reakce. Selektivita k F_2Ac roste se zvyšující se konverzí furfuralu u rehydratovaných směsných oxidů s molárním poměrem Mg/Fe od 1:1 do 5:1. V případě Mg-Fe-HTc-RE-6:1 je selektivita k F_2Ac mírně roste do 40 minuty. Po

40 minutě naopak dochází k mírnému poklesu selektivity k F_2Ac . Napak v případě rehydratovaného směsného oxidu s molárním poměrem Mg/Fe 10:1 dochází ke snižování selektivity k F_2Ac z 36 na 30 % se zvyšující se konverzí furfuralu. To může být dáno přítomností dalších fází ve vzorku, které mají vliv na rychlost tvorby produktu F_2Ac z FAC . Lze vidět, že rychlost tvorby F_2Ac je pomalejší, než rychlost tvorby FAC , jehož selektivita s rostoucí konverzí furfuralu roste. Selektivity k vedlejším produktům a polykondenzátů aldolové kondenzace furfuralu s acetonem se pohybují v rozmezí 3 až 8 % po 4 hodinách reakce. U rehydratovaného směsného oxidu s molárním poměrem Mg/Fe byla selektivita k polykondenzátům a vedlejším produktům aldolové kondenzace 8 %, po 4 hodinách reakce. Na základě zjištěných selektivit lze říci, že aldolová kondenzace furfuralu s acetonem probíhá podle navrženého schématu na obrázku 4.



Obrázek 36: Aktivita Mg-Fe rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe

Bylo zjištěno, že prekurzory (dusičnany, chloridy) pro přípravu hydrotalcitů mají významný vliv na aktivitu připraveného směsného oxidu v transesterifikaci řepkového oleje. Oba směsné oxidy měly podobný specifický povrch a velikosti částic. Rozdílná aktivita se dá proto vysvětlit rozdílnou distribucí a celkovým počtem

bazických center. Směsný oxid připravený kalcinací hydrotalcitu (Mg-Fe-N-HT) měl 2x vyšší aktivitu, a proto byl zvolen pro další studium.

Pomocí XRD analýzy bylo potvrzeno, že Mg-Fe hydrotalcity lze připravit v širokém intervalu molárním poměrů Mg/Fe (1:1-10:1) z dusičnanových solí ko-precipitační metodou. Směsné oxidy byly připravené kalcinací hydrotalcitů a jejich struktura byla ověřena pomocí XRD. Směsné oxidy byly rehydratovány a bylo zjištěno, že u rehydratovaných směsných oxidů s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe byla obnovena vrstevnatá struktura hydrotalcitu. Avšak pouze rehydratované směsné oxidy s molárním poměrem Mg/Fe 2:1 a 3:1 obsahovaly pouze hydrotalcitovou vrstevnatou strukturu. Rehydratované směsné oxidy s nižším a vyššími molárními poměry než 2:1 a 3:1 obsahovaly další fáze jako MgO, Mg(OH)₂ a magnetit.

Konverze furfuralu rostla s molárním poměrem Mg/Fe z 1:1 do 4:1. To je bylo v korelaci s nárůstem počtu bazických center katalyzátoru. U katalyzátorů s molárním poměrem Mg/Fe od 3:1 do 5:1 bylo dosaženo 100 % po 40 minutách reakce.

4 Závěr

Tato dizertační práce je zaměřena na studium Ca-Al, Mg-Al, Zn-Mg-Al, Zn-Al a Mg-Fe směsných oxidů v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem a transesterifikaci řepkového oleje s methanolem. Cílem práce bylo zjistit vztahy mezi strukturními, texturními a acido-bazickými vlastnostmi a najít korelace s katalytickými vlastnostmi jednotlivých směsných oxidů.

Ca-Al hydrocalumity byly syntetizovány koprecipitační titrační metodou a směsné oxidy byly připraveny jejich kalcinací ve vzduchu a v dusíkové atmosféře. Bylo zjištěno, že nejnižší uvolnění vápníku do reakční směsi bylo dosaženo při teplotě kalcinace 650 °C v dusíku. Za nestabilitou katalyzátoru stojí přítomnost CaO, který se tvoří během kalcinace s mayenitem a jsou v určitém procentu obsaženy v Ca-Al směsném oxidu. CaO se uvolňuje do reakční směsi, jak bylo potvrzeno pomocí XRD. Směsný oxid je stabilní v methanolu, oleji a methylesteru. Naopak, pokud byl Ca-Al směsný oxid vystaven glycerolu, tak došlo k uvolnění vápníku do glycerolu.

Mg-Al směsné oxidy s rozdílným molárním poměrem byly testovány v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem. Bylo zjištěno, že molární poměr Mg/Al ovlivňuje velikost krystalitů, specifický povrch a acido-bazické vlastnosti směsných oxidů. Konverze furfuralu klesala s rostoucím molárním poměrem Mg/Al a zároveň klesal celkový počet bazických center. Z toho lze usuzovat, že celkový počet bazických center ovlivňuje konverzi furfuralu. U směsných oxidů s nízkým molárním poměrem bylo dosaženo 100 % konverze furfuralu po 3 hodinách.

U Zn-Al hydrotalcitů by porovnáván způsob syntézy třemi metodami (koprecipitací s NaOH, s Na₂CO₃ a metodou rozkladu močoviny) a bylo zjištěno, že metody mají vliv na distribuci bazických a kyselých center a tím i na konverzi furfuralu. Hydrotalcity připravené koprecipitací s Na₂CO₃ a hydrolyzou močoviny obsahovaly pouze vrstevnatou hydrotalcitovou strukturu. Naopak hydrotalcit připravený z NaOH obsahoval ve své struktuře také ZnO, což způsobilo zvýšení velikosti krystalinitu, ale také snížení celkového množství bazických a kyselých center. U hydrotalcitů připravených metodou rozkladu močoviny byla i testována teplota kalcinace. Nejvyšší konverze furfuralu bylo dosaženo při teplotě 400 °C. Směsné oxidy připravené při nižší teplotě kalcinace (350 °C) dosáhly daleko nižší konverze

furfuralu, což může být dáno přítomností NH_3 a CO_2 , které mohou být vázány na aktivní centra katalyzátoru.

Vlastnosti Zn-Al směsných oxidů byly porovnány s Mg-Al směsnými oxidy a byl připraven Zn-Mg-Al hydrotalcit. Bylo zjištěno, že celkový počet bazických a kyselých center roste se zvyšujícím se obsahem zinku. Proto také se konverze furfuralu snižuje se zvyšujícím se obsahem zinku.

Byly připraveny Mg-Fe hydrotalcity s rozdílným molárním poměrem Mg/Fe. Směsné oxidy připravené kalcinací hydrotalcitů byly rehydratovány a u všech bylo zjištěno, že vrstevnatá struktura byla obnovena. Rehydratované směsné oxidy s molárním poměrem Mg/Fe 3 a 4 obsahovaly pouze vrstevnatou hydrotalcitovou strukturu. Rehydratované směsné oxidy s jiným molárním poměrem obsahovaly kromě vrstevnaté hydrotalcitové struktury také další fáze jako magnetit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO. Rehydratované směsné oxidy vykazují vysokou aktivitu v aldolové kondenzaci. Po 40 minutách bylo dosaženo 100 % konverze furfuralu u rehydratovaných směsných oxidů s molárním poměrem Mg/Fe od 3:1 do 5:1. Aktivita rehydratovaných směsných oxidů pozitivně koreluje s celkovou bazicitou těchto materiálů.

Studované směsné oxidy byly aktivní ve studovaných reakcích. Bylo zjištěno, že zastoupení prvků v katalyzátoru má významný vliv na jejich strukturní, texturní a acido-bazické vlastnosti, které ovlivňují aktivitu katalyzátoru ve studovaných reakcích.

5 Seznam zkratek

a	mřížkový parametr ($a = 2.d_{110}$), nm
a_m	počet molů adsorptivu, mol
A_M	plocha jedné molekuly adsorptivu, m ²
A^{n-}	aniont o určitém náboji n^-
BET	Brunauer, Emmett, Teller
c	mřížkový parametr ($c = 3.d_{003}$), nm
č.k.	číslo kyselosti, mgKOH/g vzorku
d_{xxx}	vzdálenost krystalografických rovin, nm
D	velikost krystalitu, nm
DAA	4-hydroxy-4-methylpentan-2-on
EF	esterová fáze
FAC	4-(2-furyl)-3-buten-2-on
FAC-OH	4-(2-furyl)4-hydroxybutan-2-on
F ₂ Ac	1,4-pentandien-3-on-1,5-di-2-furanyl
FAME	fatty acid methyl ester
FTIR	infračervená spektroskopie
GF	glycerolová fáze
HT	hydrotalcit
HTc	směsný oxid
HTc-RE	rehydratovaný směsný oxid
K	tvarový faktor (0,9)
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii
M^{2+}/M^{3+}	dvoumocný/trojmocný kov
MEŘO	methylester řepkového oleje
MS	hmotnostní spektrometrie

MSTFA	derivatizační činidlo; N-methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamid
N_a	Avogadrova konstanta, 1/mol
P	poměr celkového počtu bazických a kyselých center
S_{BET}	specifický povrch stanovený metodou BET, m^2/g
SEM	skenovací elektronová spektroskopie
TCD	teplotně-vodivostní detektor
TGA	termogravimetrie
TOFA	vyšší mastné kyseliny tallového oleje
TPD	teplotně programovaná desorpce
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
β	FWHM (šířka v polovině výšky signálu), rad
θ	difrakční úhel, °
λ	vlnová délka, nm

6 Citace

1. <http://yearbook.enerdata.net/2010-energy-primary-production.html>, *WORLD ENERGY CONSUMPTION IN 2010*. 8.4.2016.
2. Deppermann, A., et al., *EU biofuel policies: Income effects and lobbying decisions in the German agricultural sector*. *Renewable Energy*, 2016. **87**: p. 259-265.
3. Hoekman, S.K., *Biofuels in the US - Challenges and Opportunities*. *Renewable Energy*, 2009. **34**(1): p. 14-22.
4. Sims, R.E.H., et al., *An overview of second generation biofuel technologies*. *Bioresource Technology*, 2010. **101**(6): p. 1570-1580.
5. van Eijck, J., B. Batidzirai, and A. Faaij, *Current and future economic performance of first and second generation biofuels in developing countries*. *Applied Energy*, 2014. **135**: p. 115-141.
6. Alaswad, A., et al., *Technologies and developments of third generation biofuel production*. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015. **51**: p. 1446-1460.
7. Charles, M.B., et al., *Public policy and biofuels: The way forward?* *Energy Policy*, 2007. **35**(11): p. 5737-5746.
8. Mohr, A. and S. Raman, *Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels*. *Energy Policy*, 2013. **63**: p. 114-122.
9. Balat, M., H. Balat, and C. Oz, *Progress in bioethanol processing*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008. **34**(5): p. 551-573.
10. Hansen, A.C., Q. Zhang, and P.W.L. Lyne, *Ethanol-diesel fuel blends - a review*. *Bioresource Technology*, 2005. **96**(3): p. 277-285.
11. Thangavelu, S.K., A. Ahmed, and F.N. Ani, *Review on bioethanol as alternative fuel for spark ignition engines*. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016. **56**: p. 820-835.
12. MacLean, H.L. and L.B. Lave, *Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003. **29**(1): p. 1-69.
13. Al-Shorgani, N.K.N., et al., *Biobutanol production by a new aerotolerant strain of Clostridium acetobutylicum YM1 under aerobic conditions*. *Fuel*, 2015. **158**: p. 855-863.
14. Pospisil, M., et al., *New Trends in Production of Biofuels and Their Utilization in Road Transport*. *Chemicke Listy*, 2012. **106**(10): p. 953-960.
15. Smith, A.L., et al., *Second generation biofuels and bioinvasions: An evaluation of invasive risks and policy responses in the United States and Canada*. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2013. **27**: p. 30-42.
16. Naik, S.N., et al., *Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010. **14**(2): p. 578-597.
17. Lazzari, E., et al., *Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste*. *Industrial Crops and Products*, 2016. **83**: p. 529-536.
18. Cai, Y., et al., *Preparation of refined bio-oil by catalytic transformation of vapors derived from vacuum pyrolysis of rape straw over modified HZSM-5*. *Energy*, 2016. **102**: p. 95-105.

19. Tian, C.Y., et al., *Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2014. **38**: p. 933-950.
20. <https://www.linkedin.com/pulse/hvo-holy-grail-world-biodiesel-market-fabien-hillairet>, *Is HVO the Holy Grail of the world biodiesel market?* 8.4.2016.
21. Van Oost, G., et al., *Pyrolysis/gasification of biomass for synthetic fuel production using a hybrid gas-water stabilized plasma torch*. Vacuum, 2008. **83**(1): p. 209-212.
22. Ail, S., S. and S. Dasappa, *Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **58**: p. 267–286.
23. <https://cz.pinterest.com/pin/568016571732246025/>, *Types of closed photobioreactors*. 20.1.2018.
24. Sunita, G., et al., *Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts*. Catalysis Communications, 2008. **9**(5): p. 696-702.
25. Demirbas, A., *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*. Progress in Energy and Combustion Science, 2005. **31**(5-6): p. 466-487.
26. <http://www.biodiesel.com/biodiesel/history/>, *HISTORY OF BIODIESEL FUEL*. 8.4.2016.
27. Vicente, G., M. Martinez, and J. Aracil, *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. Bioresource Technology, 2004. **92**(3): p. 297-305.
28. Baskar, G. and R. Aiswarya, *Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **57**: p. 496–504.
29. Demirbas, M.F., M. Balat, and H. Balat, *Potential contribution of biomass to the sustainable energy development*. Energy Conversion and Management, 2009. **50**(7): p. 1746-1760.
30. Meher, L.C., et al., *Transesterification of karanja (Pongamia pinnata) oil by solid basic catalysts*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2006. **108**(5): p. 389-397.
31. Freedman, B., E.H. Pryde, and T.L. Mounts, *Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable-Oils*. Journal of the American Oil Chemists Society, 1984. **61**(10): p. 1638-1643.
32. Su, C.H., *Recoverable and reusable hydrochloric acid used as a homogeneous catalyst for biodiesel production*. Applied Energy, 2013. **104**: p. 503-509.
33. Pathak, S., *Acid catalyzed transesterification* Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2015. **7**: p. 1780-1786
34. Chongkhong, S., et al., *Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate*. Biomass & Bioenergy, 2007. **31**(8): p. 563-568.
35. Wang, Y., et al., *Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2006. **252**(1-2): p. 107-112.
36. Alptekin, E. and M. Canakci, *Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat*. Fuel, 2010. **89**(12): p. 4035-4039.

37. Atadashi, I.M., et al., *Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 3275-3285.
38. Galadima, A. and O. Muraza, *Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review*. Energy, 2014. **78**: p. 72-83.
39. Li, H., et al., *Calcium oxide functionalized with strontium as heterogeneous transesterification catalyst for biodiesel production*. Fuel, 2016. **176**: p. 63-71.
40. Yu, X.H., et al., *Transesterification of Pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO-CeO₂ mixed oxides*. Fuel, 2011. **90**(5): p. 1868-1874.
41. Chorkendorff, I. and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*. 2nd, rev. and enlarged ed. ed. 2007, Weinheim: Wiley-VCH.
42. Marinkovic, D.M., et al., *Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016. **56**: p. 1387-1408.
43. Granados, M.L., et al., *Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide*. Applied Catalysis B-Environmental, 2007. **73**(3-4): p. 317-326.
44. Dossin, T.F., et al., *Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production*. Applied Catalysis B-Environmental, 2006. **67**(1-2): p. 136-148.
45. Gomes, J.F.P., et al., *Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production*. Energy, 2011. **36**(12): p. 6770-6778.
46. Hajek, M., et al., *Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio*. Chemical Engineering Journal, 2015. **263**: p. 160-167.
47. Kocik, J., M. Hajek, and I. Troppova, *The factors influencing stability of Ca-Al mixed oxides as a possible catalyst for biodiesel production*. Fuel Processing Technology, 2015. **134**: p. 297-302.
48. Helwani, Z., et al., *Conversion of Jatropha curcas oil into biodiesel using recrystallized hydrotalcite*. Energy Conversion and Management, 2013. **73**: p. 128-134.
49. Ilgen, O. and A.N. Akin, *Transesterification of Canola Oil to Biodiesel Using MgO Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst*. Energy & Fuels, 2009. **23**: p. 1786-1789.
50. Xie, W.L. and H.T. Li, *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2006. **255**(1-2): p. 1-9.
51. Sun, K.A., et al., *A comparative study on the catalytic performance of different types of zeolites for biodiesel production*. Fuel, 2015. **158**: p. 848-854.
52. Gan, S.Y., et al., *Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins*. Fuel Processing Technology, 2012. **102**: p. 67-72.
53. Fernandes, S.A., A.L. Cardoso, and M.J. da Silva, *A novel kinetic study of H3PW12O40 - catalyzed oleic acid esterification with methanol via H-1 NMR spectroscopy*. Fuel Processing Technology, 2012. **96**: p. 98-103.
54. Karnjanakom, S., et al., *Biodiesel production from Hevea brasiliensis oil using SO₃H-MCM-41 catalyst*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**: p. 47-55.

55. Furuta, S., H. Matsushashi, and K. Arata, *Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure*. Catalysis Communications, 2004. **5**(12): p. 721-723.
56. Aarthy, M., et al., *Enzymatic transesterification for production of biodiesel using yeast lipases: An overview*. Chemical Engineering Research & Design, 2014. **92**(8): p. 1591-1601.
57. Tran, D.-T., C.-L. Chen, and J.-S. Chang, *Continuous biodiesel conversion via enzymatic transesterification catalyzed by immobilized Burkholderia lipase in a packed-bed bioreactor*. Applied Energy, 2016. **168**: p. 340-350.
58. Lopresto, C.G., et al., *Enzymatic transesterification of waste vegetable oil to produce biodiesel*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015. **121**: p. 229-235.
59. Zeng, J., et al., *Study on the effect of cultivation parameters and pretreatment on Rhizopus oryzae cell-catalyzed transesterification of vegetable oils for biodiesel production*. Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic, 2006. **43**(1-4): p. 15-18.
60. Sawangkeaw, R., K. Bunyakiat, and S. Ngamprasertsith, *Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(12): p. 2285-2292.
61. Farobie, O. and Y. Matsumura, *Biodiesel Production in Supercritical Methanol Using a Novel Spiral Reactor*. Procedia Environmental Sciences, 2015. **28**: p. 204-213.
62. Narkhede, N., V. Brahmkhatri, and A. Patel, *Efficient synthesis of biodiesel from waste cooking oil using solid acid catalyst comprising 12-tungstosilicic acid and SBA-15*. Fuel, 2014. **135**: p. 253-261.
63. Zhang, Y., et al., *Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis*. Bioresource Technology, 2003. **90**(3): p. 229-240.
64. Pramanik, K., *Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine*. Renewable Energy, 2003. **28**(2): p. 239-248.
65. Su, F., et al., *Biodiesel production from woody oil catalyzed by Candida rugosa lipase in ionic liquid*. Renewable Energy, 2016. **90**: p. 329-335.
66. White, K., et al., *Production of biodiesel fuel from tall oil fatty acids via high temperature methanol reaction*. Fuel, 2011. **90**(11): p. 3193-3199.
67. Lapuerta, M., J. Rodriguez-Fernandez, and E.F. de Mora, *Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number*. Energy Policy, 2009. **37**(11): p. 4337-4344.
68. Abbaszaadeh, A., et al., *Current biodiesel production technologies: A comparative review*. Energy Conversion and Management, 2012. **63**: p. 138-148.
69. Lokhorst, A. and I. Wildenborg, *Introduction on CO2 geological storage. Classification of storage options*. Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles, 2005. **60**(3): p. 513-515.
70. Nielsen, A.T. and W.J. Houlihan, *The aldol condensation*. Organic reactions, 1968. **16**: p. 0-438.
71. Yue, C.B., et al., *Knoevenagel condensation reaction catalyzed by task-specific ionic liquid under solvent-free conditions*. Catalysis Communications, 2008. **9**(7): p. 1571-1574.

72. Kamijo, S. and G.B. Dudley, *Claisen-type condensation of vinylogous acyl triflates*. *Organic Letters*, 2006. **8**(1): p. 175-177.
73. Suresh and J.S. Sandhu, *Recent advances in ionic liquids: green unconventional solvents of this century: part I*. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2011. **4**(4): p. 289-310.
74. Augustine, J.K., et al., *An efficient one-pot synthesis of coumarins mediated by propylphosphonic anhydride (T3P) via the Perkin condensation*. *Tetrahedron Letters*, 2012. **53**(33): p. 4422-4425.
75. Liu, J. and N.R. Brooks, *Stereoselective Stobbe condensation of ethyl methyl diphenylmethylenesuccinate with aromatic aldehydes*. *Organic Letters*, 2002. **4**(20): p. 3521-3524.
76. Ocampo, R. and W.R. Dolbier, *The Reformatsky reaction in organic synthesis. Recent advances*. *Tetrahedron*, 2004. **60**(42): p. 9325-9374.
77. Dhakshinamoorthy, A., M. Alvaro, and H. Garcia, *Claisen-Schmidt Condensation Catalyzed by Metal-Organic Frameworks*. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010. **352**(4): p. 711-717.
78. Li, G.Y., et al., *Synthesis of Diesel or Jet Fuel Range Cycloalkanes with 2-Methylfuran and Cyclopentanone from Lignocellulose*. *Energy & Fuels*, 2014. **28**(8): p. 5112-5118.
79. Xing, R., et al., *Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions*. *Green Chemistry*, 2010. **12**(11): p. 1933-1946.
80. Kikhtyanin, O., et al., *Peculiar behavior of MWW materials in aldol condensation of furfural and acetone*. *Dalton Transactions*, 2014. **43**(27): p. 10628-10641.
81. West, R.M., et al., *Carbon-carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system*. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2008. **296**(1-2): p. 18-27.
82. Liu, H.H., et al., *Aldol condensation of furfural and acetone on layered double hydroxides*. *Kinetics and Catalysis*, 2010. **51**(1): p. 75-80.
83. Faba, L., E. Diaz, and S. Ordonez, *Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides*. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012. **113**: p. 201-211.
84. Kikhtyanin, O., L. Hora, and D. Kubicka, *Unprecedented selectivities in aldol condensation over Mg-Al hydrotalcite in a fixed bed reactor setup*. *Catalysis Communications*, 2015. **58**: p. 89-92.
85. Moreau, C., et al., *Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts*. *Industrial Crops and Products*, 1998. **7**(2-3): p. 95-99.
86. Shi, X.J., et al., *Selective Preparation of Furfural from Xylose over Sulfonic Acid Functionalized Mesoporous Sba-15 Materials*. *Energies*, 2011. **4**(4): p. 669-684.
87. Mansilla, H.D., et al., *Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: Evaluation of furfural production*. *Bioresource Technology*, 1998. **66**(3): p. 189-193.
88. Eseyin, A.E. and P.H. Steele, *An overview of the applications of furfural and its derivatives*. *International Journal of Advanced Chemistry*, 2015. **3**: p. 42-47.
89. <https://en.wikipedia.org/wiki/Acetone>, *Acetone*. 8.4.2016.

90. <http://www.icis.com/resources/news/2007/11/01/9074860/acetone-production-and-manufacturing-process/>, *Acetone Production and Manufacturing Process*. 8.4.2016.
91. Sadaba, I., et al., *Mg-Zr mixed oxides for aqueous aldol condensation of furfural with acetone: Effect of preparation method and activation temperature*. *Catalysis Today*, 2011. **167**(1): p. 77-83.
92. Cavani, F., F. Trifiro, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications*. *Catalysis Today*, 1991. **11**(2): p. 173-301.
93. Hora, L., et al., *Aldol condensation of furfural and acetone over Mg-Al layered double hydroxides and mixed oxides*. *Catalysis Today*, 2014. **223**: p. 138-147.
94. Ghorbel, S.B., et al., *Phosphoric acid intercalated Mg-Al hydrotalcite-like compounds for catalytic carboxylation reaction of methanol in a continuous system*. *Applied Catalysis a-General*, 2015. **493**: p. 142-148.
95. Nawfal, M., et al., *Hydrogen production by methane steam reforming over Ru supported on Ni-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**(2): p. 1269-1277.
96. Xu, S., et al., *Surface modification and dissolution behavior of Mg-Al hydrotalcite particles*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015. **56**: p. 174-180.
97. Delidovich, I. and R. Palkovits, *Structure-performance correlations of Mg-Al hydrotalcite catalysts for the isomerization of glucose into fructose*. *Journal of Catalysis*, 2015. **327**: p. 1-9.
98. Yang, G., J.Q. Jiang, and Y.W. Zhang, *Synthesis of cyclohexanone-formaldehyde resin catalyzed by rehydrated Mg-Al hydrotalcite*. *Progress in Organic Coatings*, 2015. **78**: p. 55-58.
99. Wu, J.S., et al., *The growth mechanism of hydrotalcite crystal*. *Science China-Technological Sciences*, 2012. **55**(4): p. 872-878.
100. Mokhtar, M., et al., *Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study*. *Applied Clay Science*, 2010. **50**(2): p. 176-181.
101. Yang, W.S., et al., *A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide*. *Chemical Engineering Science*, 2002. **57**(15): p. 2945-2953.
102. Zeng, H.Y., et al., *Activation of reconstructed Mg/Al hydrotalcites in the transesterification of microalgae oil*. *Applied Clay Science*, 2014. **91-92**: p. 16-24.
103. Stewart, J.A., B.M. Weckhuysen, and P.C.A. Bruijninx, *Reusable Mg-Al hydrotalcites for the catalytic synthesis of diglycerol dicarbonate from diglycerol and dimethyl carbonate*. *Catalysis Today*, 2015. **257**: p. 274-280.
104. Hibino, T. and A. Tsunashima, *Formation of spinel from a hydrotalcite-like compound at low temperature: Reaction between edges of crystallites*. *Clays and Clay Minerals*, 1997. **45**(6): p. 842-853.
105. Kovanda, F., T. Grygar, and V. Dornicak, *Thermal behaviour of Ni-Mn layered double hydroxide and characterization of formed oxides*. *Solid State Sciences*, 2003. **5**(7): p. 1019-1026.
106. Paredes, S.P., et al., *Sol-gel synthesis of hydrotalcite - like compounds*. *Journal of Materials Science*, 2006. **41**(11): p. 3377-3382.

107. Labajos, F.M., V. Rives, and M.A. Ulibarri, *Effect of Hydrothermal and Thermal Treatments on the Physicochemical Properties of Mg-Al Hydrotalcite-Like Materials*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(6): p. 1546-1552.
108. Tamura, H., et al., *Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion exchange*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **300**(2): p. 648-654.
109. Arruda, C.C., et al., *Hydrotalcite (Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)·4H₂O): A Potentially Useful Raw Material for Refractories*. Interceram - Refractories manual, 2013. **1**: p. 187-191.
110. Kovanda, F., et al., *Starting production of synthetic hydrotalcite in the Czech Republic*. Chemicke Listy, 2001. **95**(8): p. 493-497.
111. Du, L.C., B.J. Qu, and Z.J. Xu, *Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(5): p. 995-1001.
112. Kostura, B., et al., *Mg-Al-CO₃ hydrotalcite removal of persistent organic disruptor - Nonylphenol from aqueous solutions*. Applied Clay Science, 2015. **114**: p. 234-238.
113. Wan, D.J., et al., *Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio*. Chemical Engineering Journal, 2012. **195**: p. 241-247.
114. Cerveny, J., et al., *Molecular shape selectivity of hydrotalcite in mixed aldol condensations of aldehydes and ketones*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2008. **285**(1-2): p. 150-154.
115. Reyes, I.C., et al., *Transesterification of canola oil catalized by calcined Mg-Al hydrotalcite doped with nitratine*. Chemical Engineering Science, 2014. **119**: p. 174-181.
116. Li, D.L., et al., *Preparation of Ni-Cu/Mg/Al catalysts from hydrotalcite-like compounds for hydrogen production by steam reforming of biomass tar*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(21): p. 10959-10970.
117. Moore, W.J., *Physical chemistry*. 5th Ed. ed. 1972, [S.I.]: Longman.
118. Jackson, S.D. and J.S.J. Hargreaves, *Metal oxide catalysis*. 2009, Weinheim: Wiley-VCH ; [Chichester : John Wiley, distributor].
119. Keattch, C.J. and D. Dollimore, *Introduction to thermogravimetry*. 2nd ed. ed. 1975, [S.I.]: Heyden and Sons.
120. Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in catalysis : an introduction*. 3rd rev ed. ed. 2007, Weinheim: Wiley-VCH ; [Chichester : John Wiley, distributor].
121. Sing, K.S.W., et al., *Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
122. Churáček, J., *Analytická separace látek*. Státní nakladatelství technické literatury, 1990: p. 384.
123. <http://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=193&sim=1351&cnt=1>, *Flame Photometry*. 8.4.2016.
124. Sherman, J., *The Theoretical Derivation of Fluorescent X-Ray Intensities from Mixtures*. Spectrochimica Acta, 1955. **7**(5): p. 283-306.
125. Parra, M.R. and F.Z. Haque, *Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO*

- nanoparticles*. Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T, 2014. **3**(4): p. 363-369.
126. Šnajdrová, V., *Studium Ca-Alsměsných oxidů pro přípravu methylesterů z rostlinných olejů, diplomová práce*. 2014: Univerzita Pardubice.
 127. Burton, A.W., et al., *On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **117**(1-2): p. 75-90.
 128. Li, X.G., et al., *Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA*. Arabian Journal of Chemistry, 2017. **10**: p. S2534-S2538.
 129. Kontoyannis, C.G. and N.V. Vagenas, *Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy*. Analyst, 2000. **125**(2): p. 251-255.
 130. Lee, H.V., et al., *Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production*. Chemistry Central Journal, 2014. **8**.
 131. Vujcic, D., et al., *Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst*. Fuel, 2010. **89**(8): p. 2054-2061.
 132. Liu, X.J., et al., *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*. Fuel, 2008. **87**(2): p. 216-221.
 133. Campos-Molina, M.J., et al., *Base Catalysts Derived from Hydrocalumite for the Transesterification of Sunflower Oil*. Energy & Fuels, 2010. **24**(2): p. 979-984.
 134. Kwiecien, J., M. Hajek, and F. Skopal, *The effect of the acidity of rapeseed oil on its transesterification*. Bioresource Technology, 2009. **100**(23): p. 5555-5559.
 135. Granados, M.L., et al., *Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO*. Applied Catalysis B-Environmental, 2009. **89**(1-2): p. 265-272.
 136. Kocík, J., *Studium pevných katalyzátorů pro přípravu methylesterů z olejů a mastných kyselin*. 2012: Univerzita Pardubice.
 137. Kutálek, P., *Análýza klíčových vlastností Mg-Al směsných oxidů a K-alumina katalyzátorů a jejich potenciál v transesterifikaci řepkového oleje*. 2014: Univerzita Pardubice.
 138. Cantrell, D.G., et al., *Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis*. Applied Catalysis a-General, 2005. **287**(2): p. 183-190.
 139. Beall, G.W., et al., *Rapid fabrication of nanostructured magnesium hydroxide and hydromagnesite via microwave-assisted technique*. Powder Technology, 2013. **234**: p. 26-31.
 140. Yun, S.K. and T.J. Pinnavaia, *Water-Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-Like Layered Double Hydroxides*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(2): p. 348-354.
 141. Di Serio, M., et al., *Heterogeneous basic catalysts for the transesterification and the polycondensation reactions in PET production from DMT*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2004. **212**(1-2): p. 251-257.
 142. Prinetto, F., et al., *Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **39**(1-2): p. 229-247.

143. Morato, A., et al., *Palladium hydrotalcites as precursors for the catalytic hydroconversion of CCl₂F₂ (CFC-12) and CHClF₂ (HCFC-22)*. Applied Catalysis B-Environmental, 2001. **32**(3): p. 167-179.
144. Fishel, C.T. and R.J. Davis, *Characterization of Mg-Al Mixed Oxides by Temperature-Programmed Reaction of 2-Propanol*. Langmuir, 1994. **10**(1): p. 159-165.
145. Kustrowski, P., et al., *Aldol condensation of citral and acetone over mesoporous catalysts obtained by thermal and chemical activation of magnesium-aluminum hydrotalcite-like precursors*. Applied Catalysis a-General, 2006. **302**(2): p. 317-324.
146. Veloso, C.O., et al., *Condensation of glyceraldehyde over Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcites*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **107**(1-2): p. 23-30.
147. Di Cosimo, J.I., et al., *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. Journal of Catalysis, 1998. **178**(2): p. 499-510.
148. Smolakova, L., et al., *Surface Properties of Hydrotalcite-Based Zn(Mg)Al Oxides and Their Catalytic Activity in Aldol Condensation of Furfural with Acetone*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(16): p. 4638-4648.
149. Sharma, S.K., P.A. Parikh, and R.V. Jasra, *Solvent free aldol condensation of propanal to 2-methylpentenal using solid base catalysts*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2007. **278**(1-2): p. 135-144.
150. Perez, C.N., et al., *INFLUENCE OF BASIC PROPERTIES OF Mg,Al-MIXED OXIDES ON THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN KNOEVENAGEL CONDENSATION BETWEEN BENZALDEHYDE AND PHENYLSULFONYLACETONITRILE*. Quimica Nova, 2009. **32**(9): p. 2341-2346.
151. Sampieri, A. and E. Lima, *On the Acid-Base Properties of Microwave Irradiated Hydrotalcite-like Compounds Containing Zn²⁺ and Mn²⁺*. Langmuir, 2009. **25**(6): p. 3634-3639.
152. Antunes, W.M., C.D. Veloso, and C.A. Henriques, *Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids*. Catalysis Today, 2008. **133**: p. 548-554.
153. Jiang, W., et al., *Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions*. Biotechnology Advances, 2010. **28**(5): p. 620-627.
154. Pavel, O.D., D. Tichit, and I.C. Marcu, *Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides*. Applied Clay Science, 2012. **61**: p. 52-58.
155. Bezen, M.C.I., C. Breitkopf, and J.A. Lercher, *On the acid-base properties of Zn-Mg-Al mixed oxides*. Applied Catalysis a-General, 2011. **399**(1-2): p. 93-99.
156. Prinetto, F., et al., *Investigation of acid-base properties of catalysts obtained from layered double hydroxides*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(47): p. 11117-11126.
157. Alvarez, M.G., et al., *Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction*. Applied Clay Science, 2013. **83-84**: p. 1-11.

158. Pöpperle, L., *Srovnání aktivity a selektivity Mg-Al a Zn-Al směsných oxidů v aldolové kondenzaci a transesterifikaci*. 2016: Univerzita Pardubice.
159. Dubnová, L., *Zhodnocení možnosti využití difusně reflexních spekter pevných katalyzátorů ve vysokoteplotní cele*. 2017: Univerzita Pardubice.
160. Hudcová, B., *Analýza struktury a aktivity Mg/Al a Zn/Al směsných oxidů v aldolizaci a transesterifikaci*. 2014: Univerzita Pardubice.
161. Mück, J., *Využití Zn-Al hydrotalcitů a směsných oxidů v aldolové kondenzaci* 2017: Univerzita Pardubice.
162. Sadaba, I., et al., *Catalytic and structural properties of co-precipitated Mg-Zr mixed oxides for furfural valorization via aqueous aldol condensation with acetone*. Applied Catalysis B-Environmental, 2011. **101**(3-4): p. 638-648.
163. Kikhtyanin, O., E. Lesnik, and D. Kubicka, *The occurrence of Cannizzaro reaction over Mg-Al hydrotalcites*. Applied Catalysis a-General, 2016. **525**: p. 215-225.
164. Tomášová, A., *Studium Mg-Fe směsných oxidů jako katalyzátorů pro transesterifikaci rostlinných olejů*. 2016, Univerzita Pardubice.
165. Tahir, N., et al., *Mg-Fe-hydrotalcite as catalyst for the benzylation of benzene and other aromatics by benzyl chloride reactions*. Surface and Interface Analysis, 2008. **40**(3-4): p. 254-258.
166. Constantino, V.R.L. and T.J. Pinnavaia, *Basic Properties of Mg_{1-X}(2+)Al_x(3+) Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide Chloride and Sulfate Anions*. Inorganic Chemistry, 1995. **34**(4): p. 883-892.
167. Costantino, U., et al., *New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds - Characterisation and properties of the obtained materials*. European Journal of Inorganic Chemistry, 1998(10): p. 1439-1446.
168. Lavalley, J.C., *Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules*. Catalysis Today, 1996. **27**(3-4): p. 377-401.
169. Ramis, G., G. Busca, and V. Lorenzelli, *Low-Temperature Co-2 Adsorption on Metal-Oxides - Spectroscopic Characterization of Some Weakly Adsorbed Species*. Materials Chemistry and Physics, 1991. **29**(1-4): p. 425-435.
170. Xu, Z.P. and H.C. Zeng, *Interconversion of brucite-like and hydrotalcite-like phases in cobalt hydroxide compounds*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(1): p. 67-74.
171. Chen, Y.B., et al., *A novel preparation of nanosized hexagonal Mg(OH)₂ as a flame retardant*. Particuology, 2016. **24**: p. 177-182.
172. Kikhtyanin, O., et al., *Influence of Mg-Al Mixed Oxide Compositions on Their Properties and Performance in Aldol Condensation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(45): p. 13412-13423.
173. Gong, W.T., et al., *Direct synthesis of porous Mg(OH)₂ nanoplates from natural brucite*. Materials Research Bulletin, 2013. **48**(3): p. 1333-1337.

7 Práce autora

7.1 Impaktované publikace související se studovanou problematikou

1. *Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio*

Hájek, M., Kutálek, P., Smoláková, L., Troppová, I., Čapek, L., Kubička, D., **Kocík, J.**, Thanh, D., *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 263, s. 160-167. ISSN: 1385-8947.

2. *The factors influencing stability of Ca-Al mixed oxides as a possible catalyst for biodiesel production*

Kocík, J., Hájek, M., Troppová, I., *Fuel Processing Technology*, 2015, vol. 134, s. 297-302. ISSN: 0378-3820.

3. *Surface Properties of hydrotalcite-Based Zn(Mg)Al Oxides and Their Catalytic Activity in Aldol Condensation Furfural with Acetone*

Smoláková L., Frolich K., **Kocík J.**, Kikhtyanin O., Čapek L., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017 vol. 56, s. 4638-4648 ISSN: 1520-5045.

4. *Catalytic behavior of Mg-Al and Zn-Al mixed oxides in transesterification of rapeseed oil: comparison of batch and fixed bed reactors*

Smloláková L., Popperle L., **Kocík J.**, Dubnová L., Horáček J., Čapek L., *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017 vol. 121, s. 209-224 ISSN: 1878-5204.

5. *Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated oxides as catalysts for transesterification*

Hájek M., **Kocík J.**, Frolich K., Vávra A., *Journal of Cleaner Production*, 2017 vol. 161, s. 1423-1431 ISSN: 0959-6526.

6. *Statistical evaluation of mutual relations of properties of Mg/Fe hydrotalcites and mixed oxides as transesterification catalysts*

Hájek M., Tomášová A., **Kocík J.**, Podzemná V., *Applied Clay Science*, 2018, vol. 154, s. 28-35. ISSN: 0169-1317

7.2 Impaktované publikace nesouvisející se studovanou problematikou

1. *Screening of solid based catalysts active and stable in esterification of tall oil fatty acids with methanol*

Kocík J., Samikannu A., Bourajoini H., Mikkola J.-P., Hájek M., Čapek L., *Journal of Cleaner Production*, 2017 vol. 155, s. 34-38 ISSN: 0959-6526.

2. *Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester*

Hájek M., Skopal F., Vávra A., **Kocík J.**, *Journal of Cleaner Production*, 2017 vol. 155, s. 28-33 ISSN: 0959-6526.

3. *Modified hydrotalcites as precursors for catalysts effective in hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol*

Kolena J., Soukupová L., **Kocík J.**, Lederer J., *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017 vol. 122, s. 803-816 ISSN: 1878-5204.

7.3 Publikace v odborných časopisech bez IF

1. *Mg/Al Mixed oxides: preparation, properties and catalytic activity in transesterification of rapeseed oil*

Kutálek P., **Kocík J.**, Hájek M., Smoláková L., Čapek L., *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A, Faculty of Chemical Technology*, 2012, vol. 18, s. 91-104. ISSN: 1211-5541.

2. *Preparation of methyl ester by heterogeneous catalysed esterification and transesterification*

Hájek M., **Kocík J.**, Smoláková L., Kutálek P., Čapek L., *Chemical engineering transactions* 39, 2014

3. *Activity and selectivity of Mg/Fe Mixed oxides in aldol condensation of furfural*

Kocík J., Kikhtyanin O., Tomášová A., Smoláková L., Hájek M., Čapek L., *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A, Faculty of Chemical Technology*, 2016, vol. 22, s. 81-90. ISSN: 1211-5541.

4. *The synthesis of Zn-Al hydrotalcites under different conditions and testing in aldol condensation*

Hájek, M., Muck J., Kozáček P., **Kocík, J.**, Lederer J., Vávra, A., *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A, Faculty of Chemical Technology*, 2017, vol. 23, s. 129-144. ISSN: 1211-5541.

7.4 Příspěvky prezentované autorem na zahraničních konferencích

7.4.1 Přednášky

1. Kocík J.

Preparation of biodiesel from TOFA

KBC DAYS 2014, Umea, 11-12.11.2014

2. Kocík J., Samikannu A., Bourajoini H., Mikkola J.-P., Hájek M., Čapek L.

Biodiesel: Esterification of TOFA with methanol by heterogeneous catalysis

10th Conference on Sustainable Development of Energy,

Water and Environment Systems, Dubrovnik, 27.9-2.10.2015

7.4.2 Postery

1. Kocík J., Hájek M., Kutálek P., Smoláková L., Čapek L., Troppová L.

The potencial of Mg/Al and Ca/Al mixed oxide for biodiesel preparation

5th Czech-Italian-Spanish Conference on molecular sieves and catalysis, Segovia,

16. – 19.6.2013, ISBN 978-84-616-4731-6

2. Kocík J., Hájek M., Smoláková L., Kutálek P., Čapek L., Troppová I., Kubička D.

Use of acid heterogenous catalysts for biodiesel preparation

11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, Lyon, 1. – 6.9.2013

3. Kocík J., Troppová I., Smoláková L., Kutálek P., Čapek L., Hudcová B., Kubička D.

Potential of Mg/Al, Zn/Al and Ca/Al mixed oxides for transesterification and aldol condensation reactions

16th Nordic Symposium on Catalysis, Oslo, 19. – 20.9.2013

4. Kocík J., Kikhtyanin O., Smoláková L., Čapek L., Kubička D., Kubičková M., Dubnová L.

Potential of Mg-Al and Zn-Al mixed oxides as catalysts in aldol condensation furfural with acetone

24th European Biomass Conference and Exhibition (24th EUBCE), Nizozemsko, Amsterdam, 6-9.6.2016

5. Kocík J., Smoláková L., Kikhtyanin O., Hájek M., Čapek L.

Activity and stability of Mg-Al and Zn-Al mixed oxides in biofuel preparation

17th Nordic Symposium on Catalysis (17th Nordic), Švédsko, Lundt, 14-16.6.2016

7.5 Příspěvky prezentované autorem na tuzemských konferencích

7.5.1 Přednášky

1. Kocík J.

Potenciál Ca/Al směsných oxidů při přípravě bionafty

3. katalytický seminář, Ostrava, 17. 4. 2014

2. Kocík J.

Potenciál Ca/Al směsných oxidů v heterogenní katalýze

Workshop, Analysis of active sites in heterogeneously catalysed reaction, Pardubice, 1. 6. 2014

3. Kocík J.

Esterifikace TOFA methanolem pomocí heterogenních katalyzátorů

Seminář v rámci projektu IMFYCH, Pardubice, 6. 2. 2015

4. Kocík J., Hájek M., Troppová I.

Ca-Al Mixed Oxide as the Heterogenous Catalysts for Biodiesel Production

3. International conference on chemical technology (ICCT 2015), Mikulov, 13-15.4.2015, ISBN 978-80-86238-73-9

5. Kocík J.

Potencial mixed oxides, preparation, properties and catalytic activity in aldol condensation, 5th Czech-Polish doctoral seminar, Ostrava, 27.11.2015

6. Kocík J.

Příprava, vlastnosti a použití podvojných hydroxidů, Charakterizace pevných materiálů (SESKUPIT), Brno, 6.9.2016

7. Kocík J.

Studium aldolové kondenzace furfuralu s acetonem ve vsádkovém a průtokovém reaktoru, Seminář: Návrh průmyslových reaktorů, Ostrava, 1.12.2016

8. Kocík J.

Biopalivářské komponenty získané novými typy procesů a katalyzátorů, WORKSHOP: TRANSFORMACE BIOMASY A KATALÝZA, Praha, 19.6.2017

9. Kocík J.

Using of Mg-X mixed oxides for biodiesel production, 7th Czech-Polish doctoral seminar, Ostrava, 2.2.2018

7.5.2 Postery

1. Kocík J., Hájek M., Čapek L., Smoláková L., Kutálek P., Troppová I.,

The Potential of mixed oxide for biodiesel preparation

42. School of molecular sieves, Prague, 10. – 12. 3. 2013, ISBN 978-80-8351-22-2

2. Kocík J., Hájek M., Kutálek P., Smoláková L., Čapek L., Troppová I.

The potencial of Mg/Al and Ca/Al mixed oxide for biodiesel preparation Mezinárodní konference projektu Partnerství pro chemii, Pardubice, 19. – 20.9.2013

3. Kocík J., Hájek M., Čapek L., Kutálek P., Smoláková L., Troppová I.

The potencial of Mg/Al and Ca/Al mixed oxide for biodiesel preparation Mezinárodní konference projektu Partnerství pro chemii, Pardubice, 19. – 20.9.2013, ISBN 978-80-7395-672-1

4. Kocík J., Hájek M., Čapek L., Smoláková L., Kutálek P., Troppová I.,
Use basic heterogenous catalysts in transesterification of rapeseed oil with methanol
45. Symposium on Catalysis, Prague, 4. – 6. 11. 2013, Po12, ISBN: 978-80-87351-27-7
5. Kocík J., Hájek M., Smoláková L., Troppová I., Šnajdrová V.
Ca/Al mixed oxides as heterogenous catalysts for biodiesel
43. School of molecular sieves, Prague, 17. – 18.3.2014, ISBN 978-80-87351-28-4
6. Kocík J., Hájek M., Čapek L., Kutálek P., Smoláková L., Troppová I., Šnajdrová V.,
The potencial of Ca/Al mixed oxide for biodiesel production
2. International conference on chemical technology (ICCT 2014), Mikulov, 7. – 9.4.2014, ISBN 978-80-86238-61-6
7. Kocík J., Hájek M., Čapek L., Troppová I., Smoláková L., Kutálek P.
Preparations, properties and using of layered double hydroxides
International Days of Materials Science - ReAdMat 2014, Pardubice, Česká republika, 16-17.9.2014
8. Kocík J., Tomášková A., Hájek M., Smoláková L., Čapek L.
Comparison of Mg-Al and Mg-Fe mixed oxides in transesterification rapeseed oil with methanol
4. International conference on chemical technology (ICCT 2016), Mikulov, 25. – 27.4.2016
9. Kocík J., Kikhtyanin O., Smoláková L., Hájek M., Čapek L.
Influence of method preparation and rehydratation Mg-Fe mixed oxides on structural properties and conversion furfural
48. Symposium on Catalysis, Prague, 7. – 9. 11. 2016, ISBN: 978-80-87351-27-7
10. Kocík J., Frolich K., Kadlec D., Kolena J., Velvarská R., Horáček J.

Influence of rehydration of mixed oxides on their activity in aldol condensation, 5. International conference on chemical technology (ICCT 2017), Mikulov, 10-12.4.2017, P57, ISBN 978-80-86238-62-3

11. Kocík J., Horáček J., Čapek L., Frolich K.

Optimalizace reakčních podmínek aldolové kondenzace furfuralu s acetonem, 64. konference chemického a procesního inženýrství (CHISA), přehrada Seč, 23-26.10.2017, V26

12. Kocík J., Frolich K., Horáček J., Čapek L.

Influence of magnesium content in pyroaurite on structure, acid-basic properties and activity in aldol condensation, 49th Symposium on Catalyses, Praha, 6-7.11.2017, P16, ISBN: 978-80-87351-27-7 (poster)

Výsledky byly dále prezentovány i jinými autory formou přednášky nebo posteru na domácích a zahraničních konferencích, celkem 25 příspěvků.

8 Absolvované stáže

Umea Universitet, doc. Ing. Libor Čapek, Ph.D., Prof. Jyri-Pekka Mikkola, 19.9.2014-14.12.2014

UniCRE Litvínov, doc. Ing. Libor Čapek, Ph.D., Dr. Oleg Kikhtyanin, 10.3.2014-31.3.2016 (celkově 3 měsíce)

MemBrain, s.r.o., doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D., 9.3.2015-13.3.2015