

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Modifikace směsných oxidů a jejich využití v transesterifikaci rostlinných
olejů**

Ondřej Bělava

Bakalářská práce

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Ondřej Bělava**
Osobní číslo: **C17004**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Modifikace směsných oxidů a jejich využití v transesterifikaci rostlinných olejů**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši o hydroxocitech a směsných oxidech, zejména se zaměřte na popsání syntézy.
2. Popište jejich využití, především jako katalyzátorů pro různé reakce.
3. Syntetizujte směsné oxidy s přídavkem aktivního uhlí, které charakterizujte vybranými technikami a otestujte jako katalyzátory v transesterifikaci olejů.
4. Výsledky zhodnoťte a pokuste se najít vztah mezi katalytickou aktivitou a vlastnostmi oxidů.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Aleš Vávra, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2020

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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne:

Ondřej Bělava

Poděkování

Zde bych rád poděkoval doc. Ing. Martinu Hájkovi Ph.D. a Ing. Aleši Vávrovi Ph.D. za vedení při psaní bakalářské práce, cenné rady a získané zkušenosti. Dále bych rád poděkoval mé rodinně za podporu během studia.

ANOTACE

Předložená bakalářská práce se zabývá syntézou a modifikací směsných oxidů přídavky aktivního uhlí za účelem zlepšení katalytické aktivity v transesterifikaci rostlinných olejů. V teoretické části je popsána: transesterifikace, katalýza homogenní a zejména heterogenní (především prekuzory hydrotalcity a směsné oxidy) a vybrané analytické metody sloužící k charakterizaci pevných látek. V experimentální části je popsána syntéza jednotlivých hydrotalcitů a jejich přeměna kalcinací na směsné oxidy, jejichž katalytická aktivita byla otestována v transesterifikaci řepkového oleje. Pro charakterizaci připravených směsných oxidů a hydrotalcitů byly zvoleny tyto metody: ICP-AES, XRD a TGA. K zhodnocení katalytické aktivity byly produkty reakce analyzovány pomocí GC.

KLÍČOVÁ SLOVA

heterogenní katalýza, hydrotalcit, směsný oxid, transesterifikace

TITLE

The modification of mixed oxides and their usage in transesterification of oil

ANNOTATION

The presented bachelor thesis is focused on the synthesis and modification of mixed oxides by addition of active carbon in order to improve the catalytic activity in transesterification of vegetable oil. The theoretical part describes: transesterification, homogeneous and especially heterogeneous catalysis (mainly hydrotalcites as precursors and mixed oxides) and selected analytical methods for characterization of solids. The experimental part describes the synthesis of individual hydrotalcites and their conversion into mixed oxides by calcination. The catalytic activity of mixed oxides has been tested in the transesterification of rapeseed oil. The following methods were chosen for the characterization of the prepared mixed oxides and hydrotalcites: ICP-AES, XRD a TGA. To evaluate catalytic activity, reaction products were analysed using GC.

KEY WORDS

heterogeneous catalysis, hydrotalcite, mixed oxide, transesterification

Obsah

1. Úvod	11
2. Teorie	12
2.1. Transesterifikace	12
2.1.1. Výchozí suroviny pro transesterifikace	13
2.2. Katalýza	14
2.2.1. Homogenní katalýza	16
2.2.2. Heterogenní katalýza	17
2.2.3. Enzymatická katalýza	18
2.2.4. Reakce bez katalýzy	19
2.3. Hydrotalcity	19
2.3.1. Struktura hydrotalcitů	19
2.3.2. Syntéza hydrotalcitů	21
2.3.3. Kalcinace hydrotalcitů a směsné oxidy	22
2.3.4. Využití hydrotalcitů a směsných oxidů	24
2.4. Charakterizační techniky	25
2.4.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)	25
2.4.2. Skenovací elektronový mikroskop (SEM)	26
2.4.3. Termogravimetrická analýza (TGA)	26
2.4.4. Fyziosorpce dusíku	27
2.4.5. Rtuťová porozimetrie	27
2.4.6. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)	28
2.5. Analýza konverze triglyceridů	29
2.5.1. Plynová chromatografie (GC)	29
3. Experimentální část	31
3.1. Použité chemikálie	31

3.2.	Syntéza katalyzátoru.....	31
3.3.	Transesterifikace.....	33
3.4.	Analýza.....	34
4.	Výsledky a diskuze	36
4.1.	Charakterizace katalyzátorů	36
4.1.1.	ICP-AES	36
4.1.2.	XRD.....	37
4.1.3.	TGA.....	38
4.2.	Analýza konverze triglyceridů	39
5.	Závěr.....	41
6.	Seznam literárních zdrojů	42

Seznam ilustrací a tabulek

Ilustrace:

Obrázek 1: Obecné reakční schéma transesterifikace.....	12
Obrázek 2: Reakční koordináta reakce s použitím a bez použití katalyzátoru [17].....	15
Obrázek 3: Struktura hydrotalcitů [29]	20
Obrázek 4: Termicky rozklad struktury hydrotalcitu [34]	23
Obrázek 5: Schéma komory pro rtuťovou porozimetrii [44]	28
Obrázek 6: Schéma plynového chromatografu [59]	29
Obrázek 7: Tlakový reaktor Parr.....	34
Obrázek 8: Plynový chromatograf Shimadzu	34
Obrázek 9: XRD Hydrotalcitů (A) a XRD směsných oxidů (B)	37
Obrázek 10: TGA Ht_MgAl_3C.....	38

Tabulky:

Tabulka 1: Obsah jednotlivých mastných kyselin ve vybraných olejích.....	13
Tabulka 2: Poloměr vybraných kationtů [27]	21
Tabulka 3: Navážky chemikálií pro syntézu jednotlivých hydrotalcitů	32
Tabulka 4: Navážky chemikálií pro jednotlivé reakce.....	33
Tabulka 5: Teoretické a skutečné molární poměry kovových iontů.....	36
Tabulka 6: Hmotnostní výtěžek esterů při transesterifikaci.....	39
Tabulka 7: Zastoupení prvků v jednotlivých fázích.....	40

Seznam zkratk a značek

CNG	Stlačený zemní plyn
GC	Plynová chromatografie
Ht	Hydrotalcit
Htc	Kalcinovaný hydrotalcit
ICP-AES	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LNG	Zkapalněný zemní plyn
LPG	Zkapalněný ropný plyn
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TGA	Termogravimetrická analýza
XRD	Rentgenová difrakční analýza

1. Úvod

Již během 18. století se objevily první mechanické motory poháněné spalováním fosilních paliv, jež byly poháněny párou generovanou vnějším spalováním uhlí. Ačkoliv parní stroje dominovaly celému 19. století, tak ve 20. století byly postupně vytlačeny novými motory s vyšší účinností, a to motory s vnitřním spalováním fosilních paliv v podobě nafty a benzínu. Z důvodu ztenčování světových zásob fosilních surovin, a také jejich negativnímu vlivu na životní prostředí se lidstvo v posledních letech snaží o nalezení alternativních a ekologičtějších zdrojů paliv.

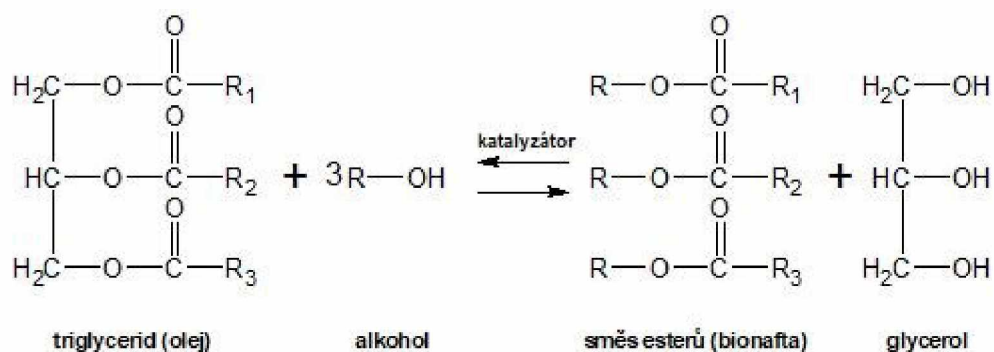
Již dnes můžeme běžně narazit na vozidla poháněna alternativními palivy, mezi nejrozšířenější lze zařadit zkapalněný ropný plyn (LPG), zkapalněný zemní plyn (LNG), stlačený zemní plyn (CNG), bionaftu a bioethanol. Ovšem pouze bionafta a bioethanol jsou získávány z obnovitelných zdrojů a od zbytku zmíněných se liší i tím, že jsou používány převážně v různých poměrech s palivy ropnými. Dnes lze v malé míře (díky vyšším pořizovacím nákladům) potkat také elektromobily a časem se budou pravděpodobně objevovat i vozidla využívající ke svému pohonu vodík (H_2) či jiná paliva.

Tato práce se v dalších kapitolách zaměřuje právě na výrobu bionafty transesterifikací rostlinného oleje (řepkového oleje) s důrazem na heterogenní katalýzu této reakce směsnými oxidy. Směsné oxidy byly zvoleny jako katalyzátor díky dobrým mechanickým a chemickým vlastnostem, jako jsou např. tepelná stabilita, velký specifický povrch a v neposlední řadě dobré bazické vlastnosti. Směsné oxidy jsou získávány kalcinací hydrotalcitů, což jsou podvojně vrstevnaté hydroxidy. Hydrotalcity lze připravit hned několika cestami a o různém zastoupení kationtů i aniontů ve vrstvách, čímž můžeme již při syntéze modifikovat vlastnosti připravovaných směsných oxidů. V úvahu připadají i post syntetické modifikace např. různé přídavky aktivního uhlí nebo tvorba extrudátů.

2. Teorie

2.1. Transesterifikace

Transesterifikaci lze popsat jako reakci esteru (převážně mono-alkyl ester) organické kyseliny s alkoholem za vzniku nového esteru kyseliny a alkoholu. Nejčastějším způsobem výroby bionafty je právě transesterifikace. Konkrétně reagují různé rostlinné oleje nebo živočišné tuky (zdroje triglyceridů) s nízkomolekulárním alkoholem (nejčastěji methanolem) a katalyzátorem za vzniku směsi esterů vyšších mastných kyselin (bionafty) a glycerolu (Obrázek 1). [1]



Obrázek 1: Obecné reakční schéma transesterifikace

Reakce probíhá ve třech za sebou následujících vratných krocích. Prvním krokem je reakce triglyceridu s molekulou alkoholu za vzniku diglyceridu, který reaguje s další molekulou alkoholu a vzniká monoglycerid. Monoglycerid v konečném reakčním kroku tvoří s další molekulou alkoholu glycerol. V každém kroku vzniká jedna molekula esteru. Zmíněný alkohol by dle stechiometrie reakce (Obrázek 1) měl být vůči triglyceridům v molárním poměru 3:1. Reálně se do reakce přidává v přebytku, kvůli posunu rovnovážného složení ve směru k produktům, tedy ke zvýšení konverze (přeměny) reaktantů v produkty. [2]

Transesterifikace za běžných podmínek (atmosférický tlak a teploty pod 60 °C) probíhá velmi pomalu, proto je do reakce přidáván katalyzátor, který reakci za těchto podmínek urychlí, a tak umožní dosáhnout vysokého výtěžku za relativně krátký čas. Katalýzu reakce lze rozdělit podle přítomnosti skupenských fází v reakci, a to na katalýzu homogenní a heterogenní (kapitoly 2.2.1 a 2.2.2). Za zmínku stojí, že katalýza může být řešena i enzymatickou cestou. Potřebu katalyzátoru v reakci můžeme obejít použitím alkoholu vstupujícího do reakce v superkritickém stavu, jehož docílíme nastavením reakčních podmínek na určitý tlak (v řádech

MPa) a teplotu (stovky °C). Superkritické kapaliny vytváří pouze jednu fázi a mají vlastnosti mezi kapalinou a plynem [3] [4]

2.1.1. Výchozí suroviny pro transesterifikace

Hlavní výchozí suroviny pro transesterifikaci při výrobě bionafty jsou alkohol a zdroj triglyceridů, jako jsou rostlinné oleje nebo živočišný tuk.

Triglyceridy

Hlavními zdroji triglyceridů jsou rostlinné oleje, které jsou přírodními obnovitelnými surovinami, což je činí ekologicky výhodnými. Nejpoužívanější rostlinné oleje jsou palmový, sójový, slunečnicový a řepkový. Typ oleje ve výrobě závisí na státu, dle typu půdy a podmínek podnebí. Například v USA se jedná zejména o sójový olej a v Evropě o slunečnicový a řepkový olej [5]. V olejích jsou obsaženy triglyceridy, což jsou estery skládající se z glycerolu a tří mastných kyselin (buď tři stejné nebo naopak odlišné mastné kyseliny). Jejich zastoupení se v jednotlivých olejích různí (Tabulka 1), to ovlivňuje jejich chemické i fyzikální vlastnosti, což má vliv i na vlastnosti a kvalitu paliva. Samotné mastné kyseliny se liší podle délky řetězce a podle přítomnosti a počtu dvojných vazeb. Mastné kyseliny bez dvojných vazeb v řetězci se nazývají nasycené (např. kyseliny palmitová a stearová) a s jednou či více dvojnými vazbami jsou mastné kyseliny nenasycené (např. kyseliny olejová a linolová). Oleje obsahují i nežádoucí látky, hlavně volné mastné kyseliny a vodu, které mají negativní vliv na transesterifikaci a následnou separaci produktů. [1] [6] [7]

Tabulka 1: Obsah jednotlivých mastných kyselin ve vybraných olejích

Olej	Zastoupení mastné kyseliny, hm. %					
	Palmitová k. 16:0*	Stearová k. 18:0	Olejová k. 18:1	Linolová k. 18:2	Linoleová k. 18:3	Ostatní
Řepkový	3,49	0,85	64,4	22,3	8,23	0,73
Sójový	11,75	3,15	23,26	55,53	6,31	0
Slunečnicový	6,08	3,26	16,93	73,73	0	0
Olivový	11,5	2,5	74	9,5	1,5	1
Palmový	44	5	39	11	0,5	0,5

* x:y, kde „x“ je počet uhlíku v řetězci a „y“ je počet dvojných vazeb v řetězci

Hlavní ekonomickou i enviromentální nevýhodou používání rafinovaných rostlinných olejů je, že se jedná o oleje jedlé, což se může projevit na celkové ceně bionafty. Kvůli tomuto faktu začaly být publikovány studie, kde jsou nahrazeny oleji nejedlými, jako je ricinový olej či olej z keře *Jatropha curcas* (dávivec černý), znehodnocenými rafinovanými oleji (např. odpadní oleje po fritování) a živočišným tukem. [8] [9]

Alkohol

Jako transesterifikační činidlo se používají různé alkoholy, konkrétně nižší alifatické alkoholy, kde mezi nejčastěji používané patří methanol a ethanol. Methanol je díky kratšímu řetězci více reaktivní, což se projeví na vyšší konverzi triglyceridů (za stejných podmínek). Na druhou stranu je ze stejného důvodu více polární a díky tomu je průběh reakce omezen přenosem přes fázové rozhraní (rostlinné oleje a methanol tvoří díky vzájemné nemísitelnosti heterogenní směs). Dalšími nevýhodami je toxicita a složité získávání z obnovitelných zdrojů. Na rozdíl od methanolu je ethanol méně toxický, více rozpustný a lze jej bez větších obtíží získat z obnovitelných zdrojů (nejznámějším způsobem je alkoholové kvašení sacharidů). Mezi nevýhody ethanolu lze uvést menší reaktivitu, vyšší cenu a tvorbu azeotropických směsí s vodou, jež je obtížné odstranit a negativně ovlivňují transesterifikaci. Ovšem i přes negativa methanolu je v průmyslu nejpoužívanějším alkoholem, vzhledem k nižší ceně a vyššímu výtěžku esterů. [10] [11] [12]

Mezi další používané alkoholy patří butanol, který kvůli svému delšímu řetězci lze na rozdíl od dříve zmíněných nižších alkoholů dobře mísit s oleji. Výchozí látky tedy netvoří heterogenní směs a omezení přenosu přes fázové rozhraní mizí, což přispívá k průběhu reakce ve prospěch produktů. Delší řetězec má ovšem i své nevýhody, například oproti ethanolu i methanolu vykazuje butanol nižší reaktivitu. Podobně jako ethanol jde vyrobit z obnovitelných zdrojů (fermentací biomasy), ale je toxičtější. [13] [14]

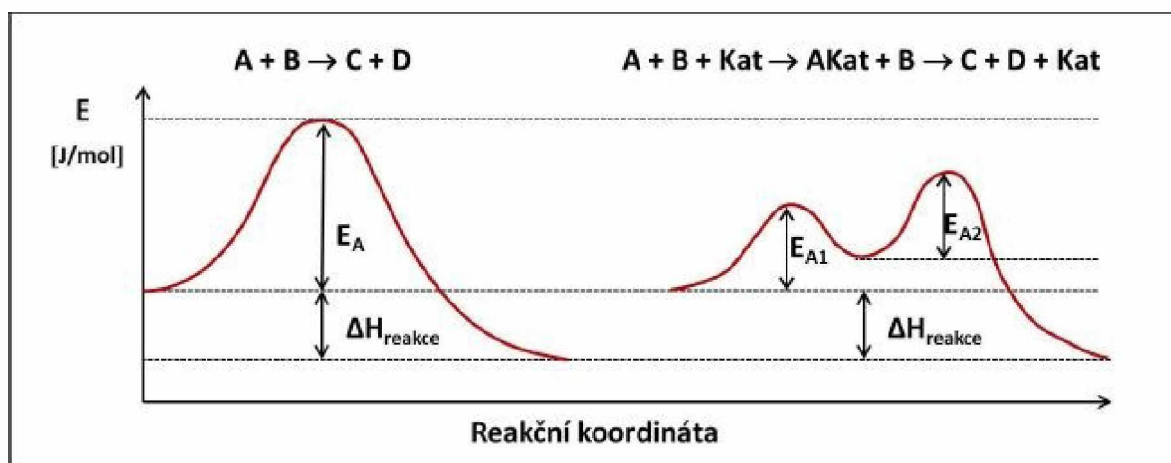
2.2. Katalýza

Pojem „katalytická reakce“ znamená, že se v reakci nachází kromě výchozích surovin ještě jedna látka v malém množství, a to katalyzátor. Katalyzátor mechanismus reakce upravuje tak, že je reakce oproti nekatalyzované energicky méně náročnější a tím i ekonomičtější a lze ji tedy nejen v průmyslu, realizovat ve velkém. To je možné, protože katalyzátor ovlivňuje aktivační energii reakce, kterou může snižovat (tím reakci urychlovat), ale naopak i zvyšovat (tím reakci

zpomalovat). V případě zpomalování reakce se hovoří o inhibitoru. O výhodnosti katalýzy vypovídá i fakt, že v průmyslu je přes 80 % reakcí katalyzovaných. [15]

Pokud je reakce termodynamicky neuskutečnitelná (Gibbsova energie je kladná), není uskutečnitelná ani s přidavkem katalyzátoru, který je schopný pouze změny kinetické. Gibbsova energie reakce katalyzované je stejná jako reakce nekatalyzované. Katalyzátor neposouvá nijak rovnováhu reakce, ale pouze čas potřebný k jejímu dosažení (reakce je ovlivněna v obou směrech stejně), takže ani možnou dosažitelnou konverzi nelze zvýšit pouhým použitím katalyzátoru.

Nastínění mechanismu katalýzy chemické reakce můžeme prezentovat na příkladu reakce látky A s látkou B za vzniku produktů C a D. Katalyzátor (Kat) vytvoří s látkou A meziprodukt A-Kat dále reagující s látkou B za vzniku požadovaných produktů reakce C a D. Proběhnou tedy dvě reakce o výrazně menší aktivační energii, než má reakce bez meziproduktu s katalyzátorem (Obrázek 2). Použitý katalyzátor vychází z reakce nezměněn a ve stejném množství, v jakém byl do reakce přidán. To je i důvodem, proč jej v reakci stačí poměrně málo, jelikož po výstupu v nezměněném stavu z reakce je schopný se většinou (u transesterifikace je situace odlišná) ihned účastnit reakce následující. [16]



Obrázek 2: Reakční koordináta reakce s použitím a bez použití katalyzátoru [17]

Katalýza se dá rozdělit podle způsobu provedení reakce na homogenní, heterogenní, enzymatickou a fotokatalýzu. Konkrétně transesterifikace je katalyzována zejména způsobem homogenním (je používán v průmyslové praxi) a ve výzkumu i heterogenním, ale existují také práce, jež se zabývají katalýzou enzymatickou vykazující určité výhody.

2.2.1. Homogenní katalýza

Při homogenní katalýze se reagující látky a katalyzátor nachází ve stejné fázi, což má oproti katalýze heterogenní výhodu, že reakce probíhá v celém objemu, ne jenom na aktivních centrech katalyzátoru. Uvedenou výhodu zase vyvažuje fakt, že se na konci reakce musí katalyzátor od produktů náročně separovat, což vede k celkově vyšším nákladům. Transesterifikační reakce se katalyzuje jak bazicky, tak i kyselě. U bazické katalýzy přidaná báze odebere vodíkový kationt z alkoholu a vytvoří více reaktivní alkoholát reagující s triglyceridem. Naopak u katalýzy kyselé se přidává kyselina dodávající vodíkový kationt karboxylové skupině za vzniku karbokationtu, který je atakován alkoholem. Obě možnosti mají své výhody i nevýhody, jež jsou popsány níže, ale mezi společné vlastnosti patří vysoká konverze. V průmyslu ovšem za většinou výroby bionafty stojí homogenní bazická katalýza. [18]

Bazická homogenní katalýza

Bazické homogenní katalyzátory jsou nejběžněji používanými kvůli vysokému výtěžku za krátký čas, mírným reakčním podmínkám, dostupnosti a ceně katalyzátoru. Mezi nejčastěji používané je možné zařadit methanolát sodný (CH_3ONa), hydroxid sodný (NaOH) a hydroxid draselný (KOH). Hlavní nevýhodou je požadavek na relativně kvalitní a čisté výchozí suroviny, přičemž nejdůležitější je obsah volných mastných kyselin a vody. Důvodem je, že obě látky způsobují nežádoucí vedlejší reakci s hydroxidovou skupinou za vzniku mýdel (tzv. zmýdelnění). Mýdla jsou alkalické soli mastných kyselin a snižují výtěžek, zvyšují viskozitu bionafty a dochází ke ztrátám katalyzátoru. Neposledně komplikují finální separaci a čištění produktů, čímž se spotřebovává promývací voda a vzniká znečištěná voda. Tomuto se dá vyhnout použitím olejů s obsahem volných mastných kyselin pod 0,5 wt.% nebo použitím kyselé homogenní katalýzy. [19] [20]

Kyselá homogenní katalýza

Kyselým způsobem katalýzy lze obejít tvorbu nežádoucích mýdel, a navíc dochází zároveň k esterifikaci volných mastných kyselin za vzniku esterů vyšších mastných kyselin a tím i zvýšení výtěžku. Z uvedených důvodu jsou kyselá homogenní katalyzátory vhodné i na transesterifikaci méně kvalitních a odpadních olejů. Na druhou stranu je ale kyselá katalýza oproti bazické mnohem pomalejší (asi 4000x) a má vyšší nároky na reakční podmínky. Nejběžněji používanými jsou silné minerální kyseliny jako kyselina sírová (H_2SO_4),

chlorovodíková (HCl) nebo fosforečná (H₃PO₄). Další nevýhodou je požadovaný vyšší poměr alkoholu k oleji a také jejich korozivní vlastnosti kladoucí požadavky na materiál reaktoru. [21]

2.2.2. Heterogenní katalýza

V heterogenně katalyzované reakci je katalyzátor v jiné fázi, než je reakční směs. Teoreticky se může jednat o další nemísitelnou kapalinu, pevnou látku nebo plyn. Konkrétně u transesterifikace se nejčastěji setkáváme s pevným katalyzátorem a dalšími dvěma navzájem nemísitelnými kapalinami. To je výhodou této katalýzy, protože na rozdíl od katalýzy homogenní je možné na konci reakce katalyzátor snadněji oddělit od produktů filtrací a popřípadě opětovně použít. Dále obdobně jako u kyselé homogenní katalýzy, nedochází při kyselé heterogenní katalýze k tvorbě mýdel z volných mastných kyselin, kvůli čemuž nevzniká znečištěná voda, která by se musela dodatečně čistit. Mezi nevýhody patří nižší konverze a vyšší energetické i časové požadavky, jak na reakci, tak i na dražší syntézu katalyzátoru. Ovšem zmíněné nevýhody jsou vyváženy znovupoužitím katalyzátoru, možným kontinuálním provedením reakce (reaktory s pevným ložem) a v případě kyselé katalýzy současnou transesterifikací s esterifikací (zpracování olejů s vyšším obsahem volných mastných kyselin). Všechny zmíněné poznatky činí z heterogenní katalýzy možnou cestu pro budoucí výhodný způsob přípravy bionafty. [21] [20]

Katalyzátory představují pórovité materiály obsahující aktivní centra, na nichž probíhá daná reakce. Aktivní centra se nacházejí jak na povrchu, tak i uvnitř pórů. Při snaze o zrychlení průběhu reakce se zkoumají způsoby, jak zvětšit specifický povrch a množství aktivních center katalyzátoru. Specifický povrch je celková plocha povrchu materiálu vztažená na jednotku hmotnosti, většinou v jednotkách m²/g. Specifický povrch se zvětšuje například rozmělněním na jemný prášek nebo nanášením na různé inertní nosiče. Rychlost reakce ovlivňuje i přítomnost více fází, což omezuje rychlost díky přenosu přes fázové rozhraní. Jeden z možných způsobů urychlení reakce je použití určitého množství spolu-rozpouštědla, které zvyšuje vzájemnou mísitelnost (např. tetrahydrofuran). [22] Dále, pro lepší stabilitu a snadnější získávání katalyzátoru z reakční směsi, se provádí i extruze na různé tvary (kuličky, tablety, granule apod.). Povrch katalyzátorů by měl být spíše nepolární (hydrofobní), aby se na něj přednostně adsorbovaly podobně nepolární triglyceridy, čímž se i omezí šance na snížení aktivity katalyzátoru navázáním polární látky (glycerolu). [23]

Mechanismus průběhu reakce při použití heterogenní katalýzy je velmi rozdílný oproti průběhu té homogenní. Jak již bylo zmíněno, hlavní podíl na tom má fázové rozhraní a aktivní centra katalyzátoru, tj. reakce probíhá jen na určitých místech. Reakce probíhá v následných krocích:

1. Difúze výchozích látek z reakčního objemu k povrchu katalyzátoru
2. Přenos difuzí z povrchu přes póry katalyzátoru k aktivnímu centru
3. Adsorpce výchozích látek na aktivní centrum
4. Chemická reakce výchozích látek na aktivním centru
5. Desorpce produktů z aktivního centra
6. Přenos produktů difuzí přes póry na povrch katalyzátoru
7. Difúze produktů reakce do reakčního objemu

Heterogenní katalyzátory se také dělí na kyselé a bazické. Ke kyselým katalyzátorům se řadí heteropolykyseliny, kyselé zeolity a sulfonovaný oxid zinečnatý. Mezi bazické katalyzátory, které jsou i více aktivní, patří směsné oxidy, oxidy kovů alkalických zemin a bazické zeolity. Tato práce se dále podrobněji zabývá hydrotalcity a z nich připravenými směsnými oxidy. [24]

2.2.3. Enzymatická katalýza

Enzymy použité při enzymatické katalýze se nazývají lipázy. Lipázy jsou většinou imobilizovány pro usnadnění separace a zvýšení stability. Výhodné jsou hlavně kvůli nízkým nárokům na reakční podmínky (reakce běží za atmosférického tlaku a teplot pod 50 °C) a jejich specifčnosti, která zajišťuje reakci bez vedlejších produktů. Nedochozí tedy ke vzniku mýdel, jež by způsobovala další náklady na čištění konečných produktů. Na druhou stranu enzymatické katalyzátory nejsou tolik aktivní, proto je průběh reakce pomalejší, a navíc probíhá za nižších teplot. K negativním faktorům patří i pořizovací cena a velká citlivost na okolní podmínky (např. teplotu, pH), stojící za snížením aktivity katalyzátoru. Závažným problémem je přítomnost katalytických jedů v reakci, které mohou vést k deaktivaci katalyzátoru, a proto je omezeno použití vyššího poměru methanolu k oleji v reakci, neboť způsobuje denaturaci enzymů, a tím je deaktivuje. Jako příklad používané lipázy lze uvést Novozym 435. [25] [24]

2.2.4. Reakce bez katalýzy

Jak již název napovídá, reakce probíhá bez přítomnosti katalyzátoru a díky jeho absenci vzniká rovnou čistý produkt, jenž není třeba náročně čistit a tím navyšovat náklady. Jak již bylo výše uvedeno, reakční směs oleje s nižším alkoholem tvoří heterogenní směs (díky rozdílným polaritám), která přechází za superkritických podmínek ve směs homogenní. Zmíněným přechodem zaniká fázové rozhraní a s ním i spojené omezení přenosu hmoty přes něj. Zatímco u homogenní katalýzy se reakční čas pohybuje v rozmezí desítek minut, při použití superkritického stavu lze reakci provést v rámci jednotek minut [26]. Příprava bionafty transesterifikací za superkritických podmínek je na rozdíl od standardních metod rychlejší, čistější, má vyšší výtěžky a je šetrnější vůči přírodě (co se týče spotřeby vody). Ovšem náročné reakční podmínky, jako vysoká teplota (např. pro methanol 512,2 K) a tlak (např. pro methanol 8,1 MPa), vyžadují adekvátní reakční aparaturu, což se společně se samotnou spotřebou energie k dosažení těchto reakčních podmínek negativně projeví ve výsledné ceně. [18]

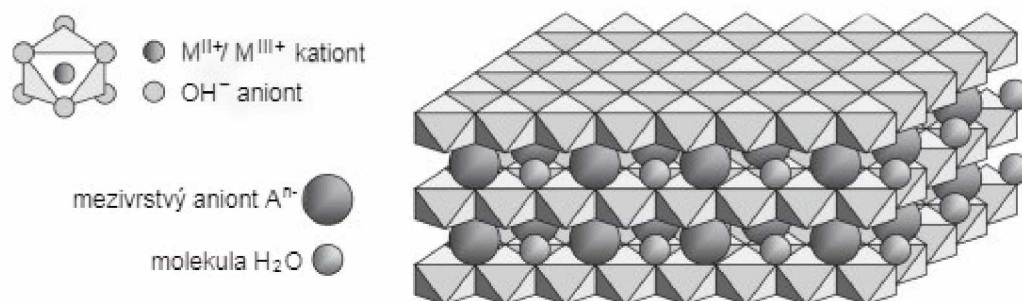
2.3. Hydrotalcity

Hydrotalcity neboli podvojně vrstevnaté hydroxidy patří do skupiny aniontových jíílů, které mohou být přírodní nebo syntetické (uměle vytvořené). Aniontové jíily nejsou oproti jíílům kationtovým v přírodě tak rozšířené, ale jejich syntéza je poměrně lehká a levná. Vzhledem k jejich specifickým vlastnostem, jež jsou v práci dále zmíněny, nacházejí široké uplatnění jako katalyzátory v různých oblastech průmyslu.

2.3.1. Struktura hydrotalcitů

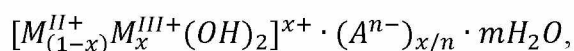
Strukturu hydrotalcitu lze popsat na základě struktury brucitu, neboli hydroxidu hořečnatého ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), jehož struktura je typická hořečnatým kationtem oktaedrálně obklopeným šesti hydroxidovými anionty, čímž je vytvořen osmistěnný útvar. Sousední osmistěny spolu navzájem sdílejí hrany, a tak vytváří rozsáhle vrstvy naskládané na sobě a spojené vodíkovými vazbami přes mezivrstvy (Obrázek 3). Hydrotalcity obsahují strukturně se nepříliš lišící hydroxidové vrstvy vykazující kladný náboj, který vzniká nahrazením dvojmocného kationtu v hydroxidové vrstvě kationtem třímocným. K umožnění záměny musí mít trojmocný kationt dostatečně podobnou velikost, např. hořečnatý kationt brucitu je typicky nahrazován kationtem hlinitým. Kladný náboj ve vrstvách je vyrovnáván anionty (např. CO_3^{2-}) nacházejícími se v mezivrstvě, kde jsou mimo tyto anionty i molekuly vody a obě látky jsou zde náhodně

rozmístěny a mohou se v rámci mezivrstvy pohybovat díky ničení vazeb stávajících a vytváření vazeb nových. [27] [28]



Obrázek 3: Struktura hydroxalciťů [29]

Při syntéze hydroxalciťů se musí dbát na velikost (průměr) použitých kationtů (Tabulka 2), které nesmí mít příliš odlišnou velikost od kationtu hořečnatého, aby vytvořily požadovanou osmistěnnou strukturu. Mezi dvojmocné kationty použitelné k syntéze patří např. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} a jako vhodné trojmocné kationty lze uvést např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{3+} , In^{3+} [30]. Naopak pro aniont vyrovnávající náboj v mezivrstvě neexistuje žádné omezení a lze použít téměř jakýkoliv. Jediný problém může představovat čistota připravovaného materiálu, což se týká hlavně přípravy hydroxalciťů z jiných než uhličitanových aniontů, protože u vodných roztoků dochází ke kontaminaci díky absorpci oxidu uhličitého ze vzduchu. Jako používané anionty můžeme uvést anorganické anionty (např. F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) nebo organické anionty (např. karboxyláty, dikarboxyláty) [31]. I přes zastoupení vrstev odlišnými kationty, případně výskyt jiných aniontů v mezivrstvách se struktura hydroxalciťu dá popsat obecným chemickým vzorcem:



kde M^{II+} je dvojmocný kationt, M^{III+} trojmocný kationt, x představuje molární zastoupení trojmocných kationtů, A^{n-} je n -mocný mezivrstvý vyměnitelný aniont a m náleží stechiometrickému koeficientu vody v mezivrstvě. [32]

Tabulka 2: Poloměr vybraných kationtů [27]

M^{2+} [Å]	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn
	0,3	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80
M^{3+} [Å]	Al	Ga	Ni	Fe	Mn	Cr	V	In
	0,50	0,62	0,62	0,64	0,66	0,69	0,74	0,81

2.3.2. Syntéza hydrotalcitů

K přípravě hydrotalcitů lze využít hned několik metod, které umožňují syntetizovat hydrotalcity jak s různými kationty ve vrstvách, tak i s velkou škálou možných aniontů v mezivrstvě, čímž jsou získávány hydrotalcity o požadovaných fyzikálních a chemických vlastnostech.

Nejběžnější a nejrozšířenější metodou syntézy je koprecipitace neboli metoda spolusrážení, u níž je nutné dosáhnout stavu přesycení roztoku, což zapříčiní vysrážení dvou a více kationtů. Přesycený roztok je možné získat cestou chemickou (změna pH) nebo fyzikální (vypařování, změna teploty), přičemž se při přípravě hydrotalcitů používá hlavně cesta chemická. Srážení se provádí za pH vyššího nebo alespoň rovného tomu, za kterého dojde k vysrážení více rozpustného kationtu. Existuje více způsobů koprecipitace, které se navzájem liší průběhem pH při reakci, koncentrací roztoků, rychlostí/způsobem přidávání roztoků, teplotou, intenzitou míchání apod. Nejběžnějším je srážení při konstantním pH za nízkého přesycení. Úroveň přesycení je udržována pomalým vtháněním obou roztoků odděleně přes čerpadlo do reakční nádoby, ve které za stálého míchání dochází k vysrážení kationtů. Jeden roztok obsahuje rozpuštěné dvojmocné a trojmocné kationty a druhý srážecí činidlo neboli bázi (např. KOH, NaOH, NaHCO₃). Druhým způsobem je koprecipitace při vysokém přesycení za konstantního pH, kdy jsou totožně připraveny dva roztoky jako v předešlém případě, ale vysokého přesycení je dosaženo rychlým přidáním roztoku kationtů do reakční nádoby obsahující roztok báze. Za vysokého přesycení vzniká vzhledem k rychlosti nukleace větší počet krystalů o menší velikosti částic oproti koprecipitaci při nízkém přesycení. Koprecipitaci lze provést i titračním způsobem, kde dochází na rozdíl od obou předchozích k nárůstu pH. Připravené sraženiny kationtů se nechávají za stálého míchání v reakční nádobě dále zrát, následně jsou zfiltrovány a sušením připraveny na kalcinaci. [27]

Další možností je syntéza za hydrotermálních podmínek, kdy je směs hydroxidů podrobena v autoklávu vyšším teplotám (60-200 °C) a tlakům (jednotky MPa) po dobu hodin až dní. Pokud je teplota nižší než 60 °C hovoříme o „aging“ metodě. Hydrotermální syntézu mohou podstoupit i hydroxidy připravené koprecipitací, což vede k dosažení lépe krystalizovaných a větších částic. [33]

Metoda sol-gel je dalším možným způsobem přípravy hydrotalcitů. Dochází k postupné přeměně kapalné fáze (sol), představující suspenzní roztok kationtů ve formě alkoxidů, které podléhají hydrolyze silnými kyselinami (např. HCl), a tím vzniká pevná fáze (gel). Výsledný produkt je následně podrobován tepelným úpravám. [33]

Rehydratace je důležitou metodou, neboť umožňuje výměnu mezivrstevných aniontů na základě „paměťového efektu“ hydrotalcitů. Hydrotalcity po kalcinaci (kapitola 2.3.3.) poskytují směs dvou a třímocných oxidů, které jsou při styku s vodou nebo roztokem obsahujícím vhodné anionty schopné zpětně vytvořit vrstevnatou strukturu hydrotalcitu, ovšem nyní s požadovanými anionty, jež jsou zabudované v mezivrstvách. [33]

2.3.3. Kalcinace hydrotalcitů a směsné oxidy

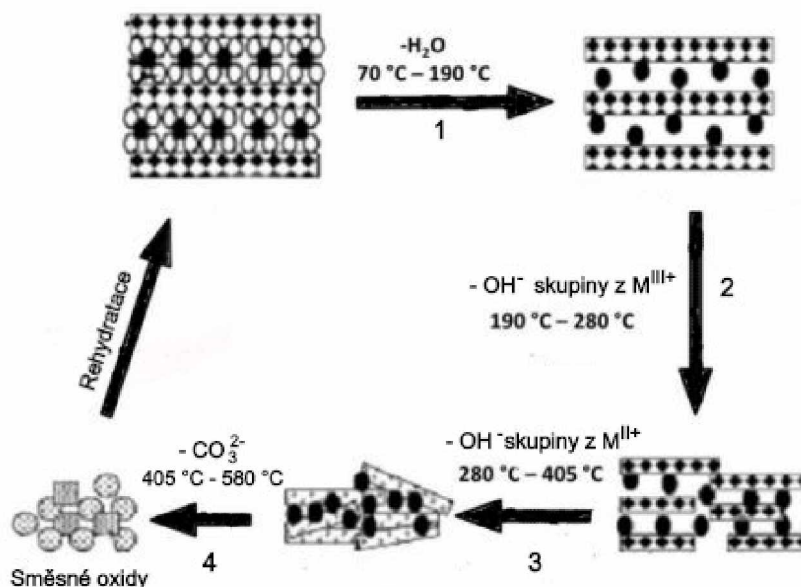
Hydrotalcity vystavené vyšším teplotám (kalcinaci) vykazují změny své struktury a v určitém rozmezí teplot dávají vzniknout odpovídajícím směsným oxidům. Získané směsné oxidy jsou homogenně dispergovány a vykazují velký specifický povrch, větší porozitu, tepelnou stabilitu, paměťový efekt a ve srovnání s hydrotalcity dobré bazické vlastnosti. Všechny tyto vlastnosti dělají ze směsných oxidů atraktivní látky s četným uplatněním, převážně jako katalyzátory (kapitola 2.3.4).

Dobré bazické vlastnosti vykazované kalcinovanými směsnými oxidy se přiřazují na nich vyskytujícím se Lewisovým bazickým centřům, která existují ve třech možných podobách o různé bazicitě. Silnou Lewisovou bází jsou povrchové O^{2-} ionty, v blízkosti hydroxylových skupin se nacházející středně silné O^- ionty a slabé bazické vlastnosti vykazují OH^- skupiny [2]. Množství a síla bazických center na směsných oxidech se odvíjí jak od teploty kalcinace, tak i od typu a poměru molárního zastoupení dvoj a trojmocného kationtu ve struktuře hydrotalcitů. [27]

Během zvyšování teploty dochází v určitých teplotních intervalech ke změnám ve struktuře hydrotalcitů (teplotní závislosti jsou získány pomocí termogravimetrické analýzy (TGA)), které lze popsat v pěti krocích (Obrázek 4) [34, 35]:

1. V rozmezí teplot 70-190 °C dochází k dehydrataci, nejdříve vody adsorbované a poté vody vázané v mezivrstvách.
2. V rozmezí teplot 190-280 °C nastává dehydroxylace OH^- aniontů vázaných na trojmocný kationt ($\text{M}^{\text{III}+}$).
3. V rozmezí teplot 280-405 °C pokračuje dehydroxylace, nyní OH^- aniontů vázaných na dvojmocných kationtech ($\text{M}^{\text{II}+}$) a začíná rozklad vrstevnaté krystalové struktury hydrotalcitu.
4. V rozmezí teplot 405-580 °C dochází k dekarboxylaci mezivrstvých CO_3^{2-} aniontů. Vrstevnatá krystalová struktura se hroutí a vznikají amorfní směsné oxidy.
5. Dalším zvyšováním teploty se okolo 900 °C tvoří nereaktivní spinely.

Kalcinační teplota tedy musí být dostatečně vysoká, aby došlo k narušení struktury, odstranění vody a aniontů z vrstev a vyvolání fázových změn v mřížce. Ovšem nesmí přesáhnout teplotní hranici, kdy se začínají tvořit nežádoucí spinely [36]. Všechny hydrotalcity se rozkládají obdobným způsobem, pouze v závislosti na jejich chemickém složení se posouvají teplotní intervaly, kdy dochází k daným dějům.



Obrázek 4: Termický rozklad struktury hydrotalcitu [34]

2.3.4. Využití hydrotalcitů a směsných oxidů

Hydrotalcity a z nich kalcinací připravené směsné oxidy vykazují značný potenciál k využití v různých oblastech průmyslu. Výhodou je možnost vlastnosti různými způsoby modifikovat, například vhodnými změnami kationtů a aniontů vyskytujících se ve struktuře (jejich záměnou za jiné i změnou molárního poměru), zvolením vhodných podmínek a metody k jejich přípravě nebo postsyntetickými úpravami (např. tvorba extrudátů) [37].

Největší využití nacházejí hydrotalcity v oblastech katalýzy velkého množství reakcí, kde vystupují jako heterogenní katalyzátory, jejich prekurzory a také nosiče katalyzátorů. Hlavním důvodem jsou bazické vlastnosti hydrotalcitů, které jsou po kalcinaci na směsné oxidy mnohem výraznější (díky přeměně Brønstedových bazických center na Lewisovy). Mezi bazicky katalyzované reakce patří například polymerizace oxidů alkenů (např. ethylenu, propylenu), hydrogenační reakce, aldolová kondenzace nebo rozklad oxidu síry a dusíku znečišťujících životní prostředí. Ovšem hlavním objektem zájmu této práce je schopnost kalcinovaných směsných oxidů katalyzovat transesterifikaci triglyceridů. Jelikož většina hydrotalcitů obsahuje ve své struktuře velké množství přechodných dvou a troj mocných kovů, mohou katalyzovat i redoxní reakce jako jsou parní reformace uhlovodíků (výroba H_2), syntéza methanolu a vyšších alkoholů či Fischer-Tropschova syntéza. [27, 38]

Využití hydrotalcitů spočívá i v medicínských aplikacích, kde přispívají k léčbě žaludečních vředů snížením aktivity kyseliny chlorovodíkové (HCl) a pepsinu v žaludečních šťávách. Fungují tedy jako léky proti překyselení žaludku (antacida) nebo zastávají funkci nosičů pro širokou škálu záporně nabitých léčiv [39].

Hydrotalcity jsou také dobrými retardéry hoření, jak již víme z předchozí kapitoly (kapitola 2.3.3), tak při tepelném rozkladu dochází k tvorbě nehořlavých plynů (CO_2 a H_2O), které snižují koncentraci kyslíku a dalších hořlavých látek v jejich okolí a tím omezují hoření. [27]

Vzhledem k velké výměnné kapacitě hydrotalcitů nacházejí uplatnění při odstraňování různých anorganických i organických látek z odpadních vod. Dochází k adsorpci znečišťujících aniontů k povrchu hydrotalcitů díky aniontové výměně a tím ke snížení dekontaminace vody. K podobnému účelu se dají použít i směsné oxidy získány kalcinací, které pohlcují aniony z vodného roztoku do sebe, a to při obnově vrstevnaté struktury (paměťový efekt) [40].

Výhodou obou materiálů je, že po regeneraci mohou znovu vstoupit do procesu. Příkladem může být odstraňování fluoridů nebo barviva Oranž II z vodných roztoků. [41]

V neposlední řadě lze použít jako přísady proti opotřebení do motorových olejů a při výrobě polymerů (např. polyvinylchloridy, polypropyleny) a nanokompozitů, kde vystupují jako aditiva a stabilizátory. [42]

2.4. Charakterizační techniky

K popisu struktury a tím souvisejících vlastností hydrotalcitů se používá několik charakterizačních metod, mezi které patří například rentgenová difrakční analýza (XRD), skenovací elektronová mikroskopie (SEM), fyziosorpce dusíku nebo termogravimetrická analýza (TGA). Zmíněné metody, jejich principy a co je možné s jejich pomocí určit bude v následujících podkapitolách blíže popsáno.

2.4.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD je jedna z nedestruktivních metod (nezneškodňuje vzorek) poskytující informace o krystalové struktuře pevných látek, konkrétně informace týkají se uspořádání atomů, rozložení elektronů na jednotlivých atomech, průměrné velikosti zrn, stupni krystalizace nebo krystalových defektů. [43].

Rentgenové paprsky jsou elektromagnetické záření o vlnové délce v rozmezí 10^{-8} – 10^{-12} m, k jejichž vzniku se využívá rentgenové trubice neboli rentgenky skládající se z anody a katody nacházejících se v evakuované nádobě. Katoda po rozžhavení emituje elektrony, jež jsou dále urychlovány vysokým napětím a při srážce s anodou dávají vzniku rentgenovému záření [44].

Vzniklé rentgenové záření je následně nasměrováno k povrchu zkoumaného krystalického vzorku. Při styku s povrchem je záření od krystalových rovin odraženo a jednotlivé paprsky spolu konstruktivně či destruktivně interferují (zesilují nebo slábnou) a dochází k difrakci. Změřením úhlu, pod jakým se konstruktivně interferující záření odráží od krystalu, lze určit vzdálenost jednotlivých krystalografických rovin. K tomu, abychom mohli daný vzorek identifikovat či charakterizovat, je difraktované záření detekováno pomocí přístroje nazývaného se difraktometr (dříve se používal fotografický film). Výsledkem měření

je difraktogram ukazující intenzitu, jež je funkcí difrakčního úhlu a umožňuje získat výše zmíněné informace. Pro identifikaci materiálů se porovnají získaná data se známými hodnotami standardů nacházejících se v mezinárodní databázi, kde se hledá shoda. [45, 46]

2.4.2. Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Pro analýzu předmětů menších než 200 nm není možné použít klasické optické mikroskopy využívající k zobrazování viditelné světlo vzhledem k minimální vlnové délce viditelného světla. V případě potřeby tak velkého zvětšení se používají mikroskopy elektronové, které k zobrazování místo fotonů využívají elektrony s mnohem kratší vlnovou délkou. SEM je využíván k charakterizaci pevných látek pomocí elektronového paprsku. Paprsek elektronů o vysoké energii snímá povrch vzorku, jenž může být pokryt tenkým filmem zlata nebo platiny pro zlepšení kvality snímání. Při interakci elektronového paprsku s povrchem vzorku dochází ke vzniku různých typů elektronových signálů, přičemž nejběžnějšími jsou excitované nízkoenergetické sekundární povrchové elektrony. Dále se objevují i zpětně odražené elektrony či rentgenové paprsky pocházející z objemu vzorku. Zmíněné signály jsou detekovány a následně zpracovány do prostorového obrazu poskytující informace o složení a morfologii povrchu sledovaného vzorku. [47, 48]

2.4.3. Termogravimetrická analýza (TGA)

TGA je rozšířená termoanalytická technika využívána ke sledování hmotnostních změn vzorků, které jsou vystaveny řízenému teplotnímu programu v atmosféře vzduchu (kyslíku) nebo inertního plynu (např. argonu, hélia). Hovoříme o hmotnostních změnách způsobených rozkladem struktury, ztrátou těkavých látek (např. voda v podobě vlhkosti) či oxidací vzorku. [49, 50]

Měření je prováděno v elektrické peci opatřené termostatem, kde je vzorek položen na přesné analytické váze. Zaznamenaná termogravimetrická data jsou vynášena do grafu v podobě křivky, konkrétně změna hmotnosti je vynášena jako funkce rostoucí teploty nebo času (při konstantní teplotě). Z těchto termogravimetrických grafů můžeme získat informace týkající se zkoumaného vzorku, např. jeho tepelnou stabilitu, průběh tepelného rozkladu nebo v kombinaci s dalším detektorem (např. hmotnostním spektrometrem) analyzujícím vznikající produkty procentuální zastoupení vody a dalších těkavých látek. [51]

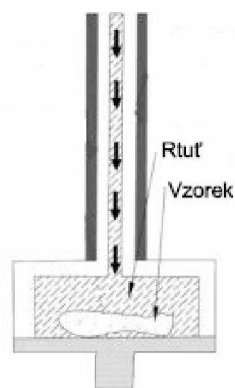
2.4.4. Fyziosorpce dusíku

Díky schopnosti povrchu pevných porézních látek na sebe adsorbovat molekuly plynu lze k jejich popisu využít adsorpčních charakterizačních technik, přičemž jednou z nich je fyziosorpce (fyzikální adsorpce) dusíku. Plyn může být adsorbován na povrch pevné látky dvěma způsoby, první je již zmíněná fyzikální adsorpce a druhý je chemická adsorpce (dochází ke vzniku chemické vazby). Fyzikální adsorpce je způsobena van der Waalsovými silami existujícími mezi adsorbentem (zkoumaná látka) a adsorbátem (adsorbovaný plyn). Na rozdíl od adsorpce chemické je vratná (lze studovat i desorpci) a k adsorpci molekul plynu nedochází pouze na aktivních centrech, ale na celém povrchu vzorku, čímž umožňuje získat hodnotu specifického povrchu místo počtu aktivních míst. Další výhodou fyziosorpce je absence aktivační energie k absorpci, což vede k rychlejšímu ustavení adsorpční rovnováhy [52]. Nejpoužívanějším plynem je dusík, ale v menší míře se využívají i další plyny, např. argon, xenon.

Pro přesné výsledky je důležité vzorek před měřením zbavit jakéhokoliv již adsorbovaného plynu, k čemuž dochází většinou přímo v měřicí komoře zvýšením teploty (dle teplotní stability), snížením tlaku (vakuum) či kombinací obou. Při měření je komora se vzorkem udržována při konstantní teplotě varu dusíku za standardního tlaku (77 K) a je do ní vnesena známá dávka adsorbátu pod určitým tlakem, jehož pokles je sledován. Po určité době se tlak přestane ustavením adsorpční rovnováhy měnit a díky znalosti změny tlaku, objemu komory a velikosti dávky adsorbátu, můžeme vypočítat přesné adsorbované množství dusíku. Provedeme-li takovéto přídavky adsorbátu ještě několikrát (dokud není tlak při ustavení rovnováhy blízký tlaku nasycených par adsorbátu) při konstantní teplotě, tak získáme adsorbční izotermu ukazující závislost adsorbovaného objemu dusíku na rovnovážném tlaku při konstantní teplotě. Fyziosorpce dusíku nám ze získaných dat poskytuje poznatky o porozitě, objemu a distribuci pórů a hodnotě specifického povrchu vzorku. [53, 54]

2.4.5. Rtuťová porozimetrie

Rtuťová porozimetrie je analytická metoda založena na poměrně jednoduchém principu, kdy se zjišťuje porozita materiálu zaplněním pórů rtuťí. Používá se právě rtuť, protože má vysoké povrchové napětí a tím je nesmáčivá k většině materiálů. Povrchové napětí rtuťi má hodnotu 0,55 N/m, pro srovnání smáčivá kapalina jako je voda má povrchové napětí 0,00728 N/m. [44]



Obrázek 5: Schéma komory pro rtuťovou porozimetrii [44]

Prvně se vzorek analyzovaného materiálu sušením zbaví jakékoliv kapaliny zaplňující póry. Poté se vzorek zváží a vloží do komory (Obrázek 5) přístroje, která se evakuuje a vzápětí zaplní rtuť. Jelikož je rtuť nesmáčivá, nedochází k samovolnému zaplňování pórů, aby došlo ke vstoupení rtuti do pórů, musí být měřicí komora tlakována (používají se tlaky v rozmezí 0,0414 - 413,67 MPa), [44]. Velikost použitého tlaku se odvíjí od velikosti pórů, obecně platí, že menší póry potřebují ke svému zaplnění vyšší tlak a větší póry tlak menší. Tlak je aplikován v několika krocích a při každém z nich se pozoruje úbytek rtuti v komoře. Zaznamenané tlaky a jim odpovídající objemy úbytku rtuti poskytují znalosti o velikosti, objemu a distribuci pórů a o velikosti specifického povrch. [55]

2.4.6. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)

Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je jedna z emisních spektrometrických metod sloužící k prvkové analýze. Analyzovaný vzorek je nejdříve ve zmlžovači převeden na aerosol, jenž je proudem argonu odveden do plazmového hořáku dosahujícího vysokých teplot (okolo 7000 °C). Zde vlivem energie plazmatu dochází k atomizaci a následné excitaci jednotlivě vzniklých atomů a iontů [56]. Při návratu do původního energetického stavu (deexcitaci) vyzařují zmíněné částice elektromagnetické záření o konkrétní vlnové délce, které je zaznamenáváno detektorem v podobě fotonásobiče. Zmíněná vlnová délka emitovaného záření je charakteristická určitému prvku (kvalitativní analýza) a intenzita záření je úměrná jeho zastoupení v analyzovaném vzorku (kvantitativní analýza). [57]

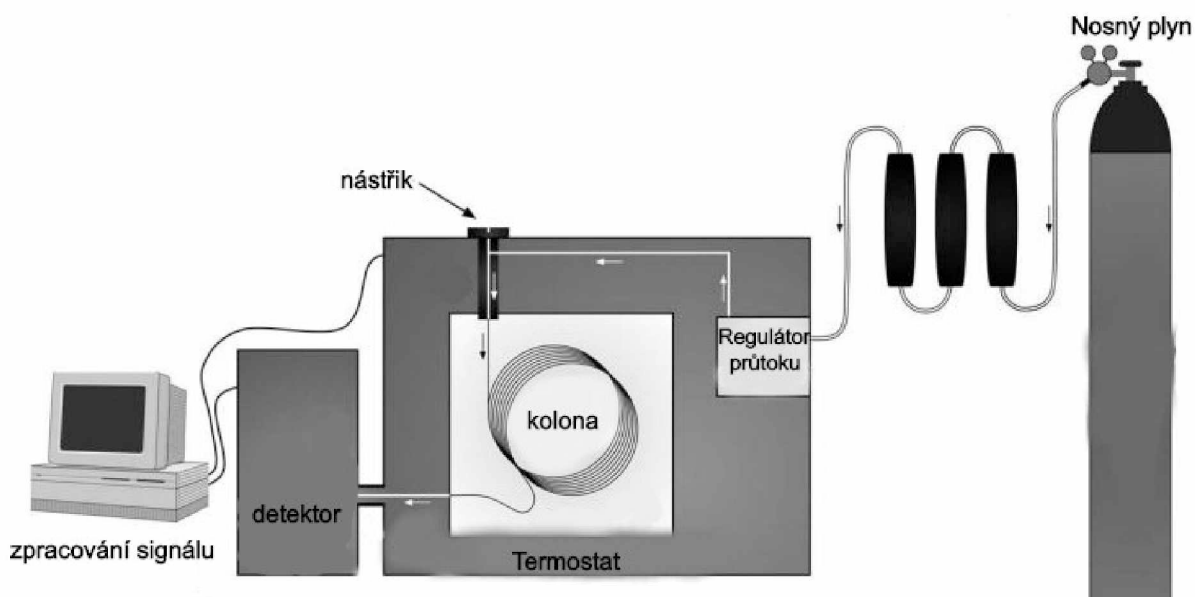
Plasma je vysoce energetický a elektricky neutrální plyn skládající se převážně z elektronů a iontů. Obvykle vzniká působením elektromagnetického pole o vysoké frekvenci nebo stejnosměrného proudu na argon. [58]

2.5. Analýza konverze triglyceridů

Katalytická účinnost připravených směsných oxidů se zjišťuje při katalýze transesterifikace triglyceridů, kde se výtěžek esterů vyšších mastných kyselin (bionafty) stanovuje pomocí plynové chromatografie.

2.5.1. Plynová chromatografie (GC)

Chromatografie je analytická separační metoda sloužící k separaci a analýze (kvalitativní i kvantitativní) vzorků na základě rozdílné afinity látek ke stacionární a mobilní fázi.



Obrázek 6: Schéma plynového chromatografu [59]

Do chromatografické kolony naplněné stacionární fází je vháněna mobilní fáze unášející zkoumaný vzorek. Při průchodu kolonou dochází k opakovanému rozdělování a distribuci složek vzorku mezi obě fáze, a dle síly jejich afinity ke stacionární fázi jsou složky kolonou separovány. Složky s vyšší afinitou jsou v koloně zadržovány déle a jejich eluční časy jsou delší (čas potřebný k průchodu kolonou), naopak složky s nízkou afinitou prochází kolonou rychleji.

Plynová chromatografie vděčí svému jménu mobilní fázi, jež je plynná a slouží jako nosné médium. Jako mobilní fáze se používá téměř výhradně hélium díky vlastnostem blízkým ideálnímu plynu, ale použít lze i vodík či dusík. GC se dělí na dvě podskupiny, první je GLC (gas-liquid chromatography), kde stacionární fázi zastupuje kapalina zakotvena na nosiči a druhou je GSC (gas-solid chromatography), kde je stacionární fáze pevná látka. Plynný či kapalný vzorek se vstříkuje do vyhřívaného prostoru, ve kterém dojde k jeho zplynění (je-li to třeba), a proudem mobilní fáze je vnesen do chromatografické kolony vyhřívané na teplotu blízkou střednímu bodu varu směsi dělených složek. Při průchodu kolonou dochází k separaci a při východu z ní je množství a eluční čas jednotlivých složek zaznamenán detektorem. Intenzita signálu z detektoru je funkcí elučního času nebo objemu proteklé mobilní fáze. Detektor může být například plamenově ionizační, ve kterém dochází při vstupu molekuly látky k jejímu rozložení v plamenu na iontové fragmenty umožňující průchod proudu mezi elektrodami. Proteklý proud odpovídá právě prošlému množství fragmentů. Jako další lze uvést detektor elektronového záchytu, teplotně vodivostní detektor nebo hmotnostní spektrometr. Výsledný záznam se nazývá chromatogram a z něj je možné vyčíst, jak kvalitativní složení vzorku (porovnáním elučních časů jednotlivých složek s elučními časy standardů), tak i kvantitativní (zjištěním plochy chromatografického píku dané složky).

3. Experimentální část

3.1. Použité chemikálie

- Hydroxid sodný – čistota 98 % (p.a.), Penta (Česká republika)
- Dusičnan železitý – čistota 97 %, Penta (Česká republika)
- Dusičnan hořečnatý – čistota 99 % (p.a.), Lach-Ner (Česká republika)
- Dusičnan hlinitý – čistota 98,8 % (p.a.), Lach-Ner (Česká republika)
- Aktivní uhlí – specifický povrch 797,1 [m²/g], Lach-Ner (Česká republika)
- Methanol – 100 % (p.a.), Lach-Ner (Česká republika)
- Řepkový olej – číslo kyselosti 0,23 mg KOH/g, obsah vody 383 ppm
- N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid – 98 %, J&K Scientific GmbH (Německo)
- n-Hexan – 99 % (p.a.), Penta (Česká republika)

3.2. Syntéza katalyzátoru

Syntéza katalyzátoru je rozdělena na dvě části, první se zabývá syntézou hydrotalcitů a druhá část jejich kalcinací za účelem zisku směsných oxidů.

Syntéza hydrotalcitů

Koprecipitací při konstantním pH a nízkém přesycení byly syntetizovány dva typy hydrotalcitů lišících se typem kovů, a to Mg-Fe a Mg-Al hydrotalcity. Oba typy hydrotalcitů byly modifikovány přidavkem aktivního uhlí při syntéze, jednalo se o přídavky 1,25 hm.%, 3 hm.% (vztaženo k celkové navážce) a Mg-Al byl připraven i bez přídavku aktivního uhlí. Katalyzátory budou dále označovány dle daného schématu: Ht(hydrotalcit)_kovové ionty_hmotnostní procenta aktivního uhlí, např. Ht_MgFe_3C. Postup bude popsán na hydrotalcitu Ht_MgAl_1,25C (následující odstavce). U všech ostatních hydrotalcitů je postup obdobný, pouze u typu Mg-Fe se syntéza lišila srážením při pokojové teplotě, pH 9,5 a v reaktoru sestávajícího se pouze z jedné kádinky se zarážkami.

Syntéza Ht_MgAl_1,25C byla provedena ve srážecí aparatuře v podobě kádinky se zarážkami vyhřívané na 60 °C pomocí vodní lázně tvořené větší kádinkou. Aparatura byla opatřena hřídelovým míchadlem (Hei-TORQUE Core – Heidolph), peristaltickým čerpadlem (PCD 83 S) a automatickým titrátorem k udržování konstantního pH (736 GP Titrino – Metrohm).

Na analytických váhách byly zvláště naváženy dusičnany hořečnatý a hlinitý. Naváženo bylo množství potřebné k dosažení molárního zastoupení obou kovů v požadovaném poměru: 4,33:1 pro Mg-Al a 4,5:1 pro Mg-Fe. Dusičnany byly společně s 1,25 hm.% aktivního uhlí převedeny do kádinky a rozpuštěny ve 450 ml redestilované vody tak, aby výsledný roztok měl koncentraci 1 mol/l. Navážením a rozpuštěním 80 g hydroxidu sodného v litru redestilované vody byl připraven roztok o koncentraci 2 mol/l do automatického titrátoru. Do reaktoru bylo přidáno 250 ml redestilované vody a byl vyhřát na 60 °C. Za nepřetržitého míchání (367 rpm) byl peristaltickým čerpadlem přiváděn roztok dusičnanů s aktivním uhlím rychlostí 16 ml/min, přičemž automaticky titrátor udržoval pH roztoku na hodnotě 10 dávkováním hydroxidu sodného. Po převedení všech dusičnanů do srážecí aparatury se nechala sraženina za nepřetržitého míchání zrát přes noc. Přičemž z jakých chemikálií byly jednotlivé katalyzátory syntetizovány a jejich reálné navážky lze nalézt v Tabulka 3.

Tabulka 3: Navážky chemikálií pro syntézu jednotlivých hydrotalcitů

Katalyzátor	Navážky chemikálií pro jednotlivé katalyzátory [g]			
	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Aktivní uhlí
Ht_MgAl_0C	107,40	36,15	-	-
Ht_MgAl_1,25C	107,00	36,15	-	1,79
Ht_MgAl_3C	107,00	36,15	-	4,09
Ht_MgFe_1,25C	100,00	-	35,00	1,69
Ht_MgFe_3C	100,02	-	35,00	4,05

Následující den se přistoupilo k zfiltrování sraženiny přes Büchnerovu nálevku. Sraženina byla opakovaně promyta redestilovanou vodou, dokud pH filtrátu nedosáhlo hodnoty blízké 7. Poté byla sraženina sejmuta z filtračního papíru na hodinové sklíčko a v sušárně při teplotě 80 °C zbavena vody, čímž byl hydrotalcit připraven ke kalcinaci.

Příprava směsných oxidů

Po vysušení syntetizovaných hydrotalcitů z nich byly kalcinací v kalcinační peci připraveny směsné oxidy. V peci byl nastaven teplotní program na výhřev rychlostí 1 °C/min až do 450 °C, daná teplota byla udržována po dobu 3 hodin. Po uplynutí stanoveného času byla ukončena kalcinace a směsný oxid se nechal volně zchladnout na pokojovou teplotu (25 °C). Takto připravené směsné oxidy budou označovány v již zmíněném schématu jako „Htc“ (kalcinovaný hydrotalcit), např. Htc_MgFe_3C.

3.3. Transesterifikace

Katalytická aktivita připravených směsných oxidů byla testována při transesterifikaci řepkového oleje s methanolem v tlakovém reaktoru (4560 Mini reactor, Parr, USA) s ovládacím panelem (4848 B, Parr, USA).

Od této kapitoly se na konci již uvedeného schématu může objevit ještě zkratka „Ex“ informující o použití katalyzátoru v reakci v podobě extrudátů, např. Htc_MgAl_1,25C_Ex.

Do první kádinky bylo na analytických váhách naváženo 28 g řepkového oleje, do druhé 24,5 g methanolu (molární poměr methanolu k oleji byl 24:1) a rovnou do reakčního teflonového kelímku 1,12 g směsného oxidu (4 hm.% katalyzátoru vzhledem k oleji), ke kterému byl následně převeden olej i alkohol. Po smíchání všech tří reakčních komponent byl teflonový kelímek vložen do spodní odnímatelné části reaktoru, jež byla pomocí kovového límce pevně uchycena k části horní. Na spodní část bylo nasunuto topné hnízdo a zapnut okruh chladicí vody, aby mohl teplotní program regulovat teplotu v reakční nádobě. Přičemž reálné navážky pro jednotlivé reakce lze nalézt v Tabulka 4.

Tabulka 4: Navážky chemikálií pro jednotlivé reakce

Číslo reakce	Katalyzátor	Navážky chemikálií pro jednotlivé reakce [g]		
		Katalyzátor	Methanol	Řepkový olej
1	Htc_MgAl_1,25C	1,12	24,50	28,00
2	Htc_MgAl_3C	1,12	24,50	28,01
3	Htc_MgAl_1,25C	1,12	24,51	28,01
4	Htc_MgAl_1,25C_Ex	1,12	24,54	28,03
5	Htc_MgFe_1,25C	1,12	24,50	28,00
6	Htc_MgFe_3C	1,13	24,50	28,04
7	Htc_MgAl_0C	1,12	24,52	28,02

V okamžiku, kdy byl reaktor sestaven (Obrázek 7) a uzavření všech vývodu zkontrolováno, bylo zapnuto vyhřívání s teplotou nastavenou na 120 °C. Jakmile dosáhla teplota uvnitř reaktoru 100 °C, bylo zapnuto míchání o intenzitě 300 rpm a dosažení hranice 120 °C bylo považováno za začátek reakce trvající 6 hodin. U reakcí číslo 1 a 2 (Tabulka 4) byly během reakce provedeny odběry k analýze závislosti množství methylesteru v reakční směsi na čase.

Po 6 hodinách bylo zastaveno vyhřívání společně s míchadlem a sundalo se topné hnízdo ze spodní části reaktoru. Zatímco byl reaktor nechán volně zchladnout, byla připravena vodní lázeň (70 °C) s filtrační fritou, mícháním a rotační vývěvou na odtah nezreagovaného methanolu z reakční směsi. Po vychladnutí reaktoru páry methanolu zkondenzovaly a došlo ke snížení tlaku, čímž bylo umožněno reaktor rozebrat a ze spodní části vyjmut teflonový kelímek. Obsah kelímku byl převeden na filtrační fritu a katalyzátor byl od reakční směsi za sníženého tlaku filtrací oddělen. Po oddělení katalyzátoru byla fritta sundána, nádoba s produktem zaslepena a pomocí vývěvy tvořící podtlak byl methanol od reakční směsi za stálého míchání oddestilován. Vzniklá směs se následně převedla do dělicí nálevky.



Obrázek 7: Tlakový reaktor Parr

3.4. Analýza

Pro stanovení aktivity katalyzátorů byly esterové fáze z transesterifikační reakce analyzovány, stanovoval se obsah výchozích látek (triglycerid), meziproductů (monoglyceridů a diglyceridů) a produktů (glycerol, a především methylestery vyšších mastných kyselin).



Obrázek 8: Plynový chromatograf Shimadzu

K analýze byl použit plynový chromatograf (GC 2010 – Shimadzu) s nerezovou kapilární kolonou (MET-biodiesel o délce 15 m, průměru 0,32 mm a tloušťce stacionární fáze 0,1 μm), s plamenově ionizačním detektorem a héliem jako mobilní fází (Obrázek 8). Po rozdělení esterové a glycerolové fáze v dělicí nálevce byly připraveny vzorky odebráním 40-70 mg z vrchní esterové fáze do lékové nádoby a přidáním 100 μl derivatizačního činidla (N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid) pro snížení bodu varu. Takto připravený vzorek se vložil do automatické třepačky na 15 minut, po kterých se do lékové nádoby přidalo 8 ml n-hexanu. Po dalším řádném protřepání byla vzorkem naplněna vialka, jež byla vložena do autosampleru plynového chromatografu k analýze. Poslední krok tvořilo vyhodnocení analýzy vzorku pomocí předem vytvořené kalibrační křivky.

4. Výsledky a diskuze

Syntetizované hydrotalcity, z nich připravené směsné oxidy (katalyzátory) a samotný proces přeměny byly pomocí vybraných analytických metod detailněji popsány. Jako testovací reakce, pro zhodnocení aktivity katalyzátorů, byla využita transesterifikace řepkového oleje. V této kapitole budou nadále k popisu katalyzátorů sloužit již zmíněná schémata (Experimentální část).

4.1. Charakterizace katalyzátorů

Pro charakterizaci katalyzátorů byly zvoleny tři metody, (i) nejdříve byl poměry kovů u hydrotalcitů analyzován pomocí atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES), (ii) následně jak u hydrotalcitů, tak i směsných oxidů byla využita rentgenová difrakční analýza (XRD) a (iii) poslední použitou metodou byla termogravimetrická analýza (TGA) hydrotalcitů.

4.1.1. ICP-AES

Z reálných navážek chemikálií pro syntézu hydrotalcitů (Tabulka 3) byly vypočítány teoretické molární poměry jednotlivých kovů (Tabulka 5). K zjištění skutečných molárních poměrů byly vzorky analyzovány pomocí atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

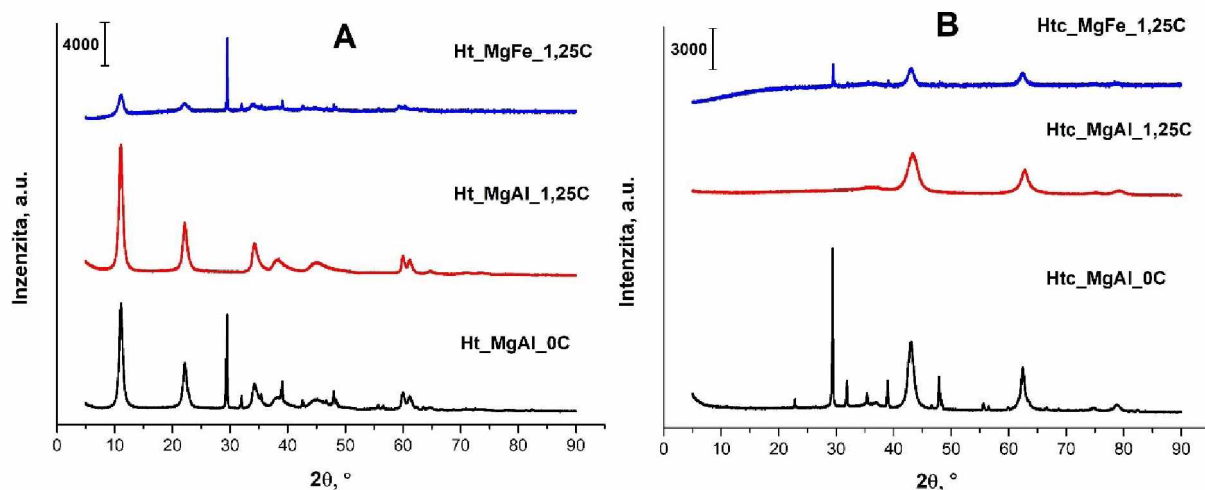
Na hodnotách poskytnutých atomovou emisní spektrometrií (Tabulka 5) můžeme vidět, že hydrotalcity typu Mg-Al se od teoretických hodnot příliš neliší, konkrétně se jedná o průměrnou odchylku o 3,6 % a proto Ht_MgAl_0C nebyl analyzován. Naopak hydrotalcity typu Mg-Fe jsou od svých předpokládaných hodnot vzdáleny podstatně více, a to o průměrných 30,9 %. Zmíněná skutečnost se příkládá vymytí iontů při filtraci sraženiny po syntéze.

Tabulka 5: Teoretické a skutečné molární poměry kovových iontů

Katalyzátor	Teoretické molární poměry kovových iontů (Mg:Al,Mg:Fe)	Skutečné molární poměry kovových iontů (Mg:Al,Mg:Fe)
Ht_MgAl_0C	4,35:1	-
Ht_MgAl_1,25C	4,33:1	4,54:1
Ht_MgAl_3C	4,33:1	4,23:1
Ht_MgFe_1,25C	4,50:1	3,16:1
Ht_MgFe_3C	4,50:1	3,06:1

4.1.2. XRD

Pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) byla ověřena struktura hydrotalcitů a z nich připravených směsných oxidů. Na pořízených difraktogramech byly sledovány typické difrakční linie, jež byly porovnány s knihovnou spekter.



Obrázek 9: XRD Hydrotalcitů (A) a XRD směsných oxidů (B)

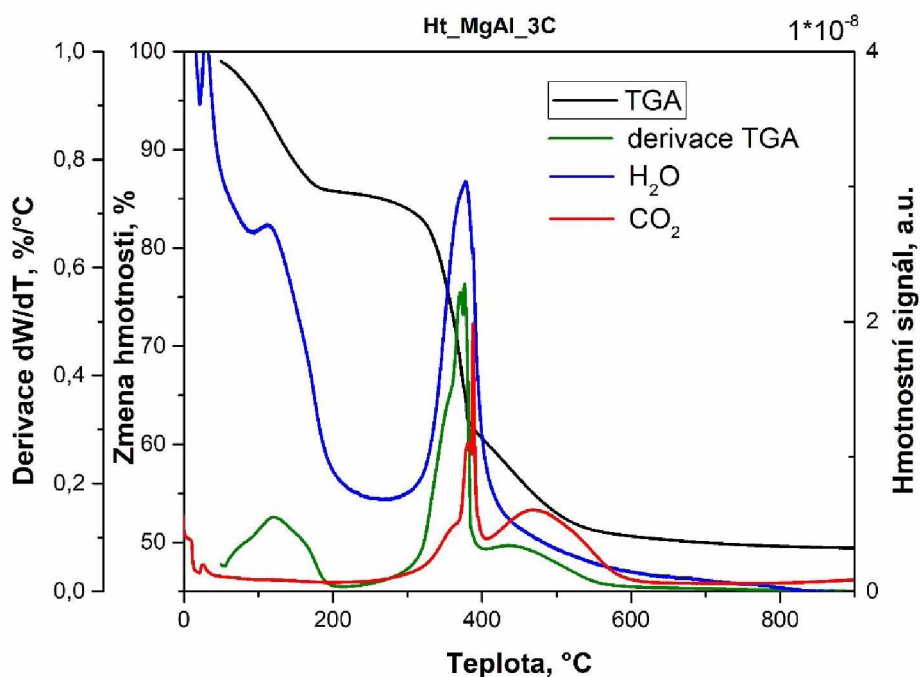
Prvně byla ověřena struktura syntetizovaných hydrotalcitů (Obrázek 9A), počínaje Ht_MgFe_1,25C, kde lze vyzorovat typické difrakční linie nacházející se v polohách: 11,6°, 23,2°, 34,1°, 38,2°, 47°, 59,1° a 60,9°. Další difraktogramy patří Ht_MgAl_1,25C a Ht_MgAl_0C, kde lze typické difrakční linie pozorovat v polohách: 11,0°, 22,4°, 34,3°, 38,2°, 45,2°, 59,9° a 61,3°. Tímto se potvrdilo, že se jedná o vzorky hydrotalcitů typu Mg-Fe a Mg-Al. Navíc v poloze 29,5° u vzorků Ht_MgFe_1,25C a Ht_MgAl_0C se nachází signál dusičnanu sodného (NaNO₃), který v hydrotalcitech zůstal pravděpodobně díky nedokonalému promytí sraženiny po syntéze.

Poté byly ověřeny struktury kalcinací připravených směsných oxidů (Obrázek 9B). Všechny tři vzorky (Htc_MgAl_0C, Htc_MgAl_1,25C a Htc_MgFe_1,25C) vykazovaly difrakční linie typické pro oxid hořečnatý (MgO) v polohách 43° a 62,5°. Tím se potvrdila úspěšná kalcinace za vzniku směsných oxidů. Dále byly nalezeny typické difrakční linie pro směsné oxidy v poloze 78,8° u obou typu směsných oxidů (Mg-Al i Mg-Fe). Obdobně jako v předchozím případě, tak se i zde u vzorků Htc_MgFe_1,25C a Htc_MgAl_0C nachází signál dusičnanu

sodného v poloze 29,5°. Dusičnan sodný má teplotu rozkladu při 800 °C, proto zůstává i po kalcinaci ve vzorcích směsných oxidů.

4.1.3. TGA

K získání dat o průběhu kalcinace hydrotalcitů a jejich přeměně na směsné oxidy byla provedena termogravimetrická analýza (TGA), při které byly navíc unikající látky analyzovány hmotnostním spektrometrem.



Obrázek 10: TGA Ht_MgAl_3C

Z termogravimetrického grafu vzorku Ht_MgAl_3C (Obrázek 10) můžeme vyčíst, že po kalcinaci se celková ztráta hmotnosti ustavila přibližně na 50 % výchozí hmotnosti. Úbytek hmotnosti konkrétního vzorku lze shrnout do tří kroků, v prvním v rozmezí teplot 50-200 °C došlo k dehydrataci (záznam H₂O) vody adsorbované a vody nacházející se v mezivrstvách. Druhý krok v rozmezí teplot 300-400 °C zahrnoval jak dekarboxylaci mezivrstevných aniontů (záznam CO₂), tak i dehydrataci v podobě dehydroxylace (OH⁻ vázáno na M^{II+} a M^{III+} ionty). V posledním kroku v rozmezí 400-575 °C došlo k dovršení dekarboxylace a vzniku směsných oxidů, od této teploty již nedošlo k žádným změnám. Popsaný průběh kalcinace odpovídá typickému chování hydrotalcitů během zahřívání, ovšem poslední krok není v některých případech přítomen.

4.2. Analýza konverze triglyceridů

Jak již bylo výše zmíněno, katalytické aktivity připravených směsných oxidů byly zjištěny pomocí transesterifikační reakce rostlinného oleje (řepkového oleje), kde se sledoval rozsah konverze triglyceridů na methylestery vyšších mastných kyselin. Hmotnostní procenta získaných esterů vyšších mastných kyselin byla zjištěna pomocí plynového chromatografu (GC).

Tabulka 6: Hmotnostní výtěžek esterů při transesterifikaci

Číslo reakce	Katalyzátor	Ester [hm.%]
1	Htc_MgAl_1,25C	13,0
2	Htc_MgAl_3C	19,0
3	Htc_MgAl_1,25C	22,0
4	Htc_MgAl_1,25C_Ex	25,0
5	Htc_MgFe_1,25C	97,7
6	Htc_MgFe_3C	77,0
7	Htc_MgAl_0C	47,0

V tabulce s výsledky analýzy (Tabulka 6) lze vidět, že první dvě reakce s katalyzátory typu Mg-Al měly nejnižší konverzi. Důvodem by mohlo být snížení poměru methanolu k oleji odběry vzorků k analýze závislosti množství methylesteru v reakční směsi na čase (kvůli nízké konverzi nebyla provedena) a tím posunutí rovnováhy reakce. Pro kontrolu byla provedena reakce č.3 s Htc_MgAl_1,25C s výtěžkem větším o 9 hm.%. Vyzkoušena byla i reakce se stejným katalyzátorem v podobě extrudátů (reakce č.4 s Htc_MgAl_1,25C_Ex) s výtěžkem větším o pouhé 3 hm.%. Vzhledem k nízkým konverzím byla provedena reakce č.7 s katalyzátorem stejného typu, ovšem bez aktivního uhlí (Htc_MgAl_0C) s dvojnásobným výtěžkem oproti předchozím reakcím. Nejlépe dopadly katalyzátory typu Mg-Fe (Tabulka 6) s vysokými výtěžky 77% hm.% pro reakci č.6 (Htc_MgFe_3C) a 97 hm.% esterů pro reakci č.5 (Htc_MgFe_1,25C).

Tabulka 7: Zastoupení prvků v jednotlivých fázích

Číslo reakce	Katalyzátor	Fáze	Kovy		
			Fe [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Na [g/kg]
5	Htc_MgFe_1,25C	Glycerolová	18,67	57,48	2,00
		Esterová	< 1,5	6,87	0,06
6	Htc_MgFe_3C	Glycerolová	20,91	78,16	17,20
		Esterová	83,27	235,60	0,09

Kvůli neočekávaně dobrým výsledkům se nechaly obě fáze z reakce (glycerolová i esterová) analyzovat na obsah kovů (Tabulka 7). Analýza poskytla překvapivé výsledky, byl zjištěn vysoký obsah sodíku (sodíkového kationtu) v kapalných produktech reakce (esterová i glycerolová fáze), čímž lze vysvětlit vysoké konverze. Pravděpodobně v důsledku přítomnosti hydroxidu sodného, který funguje jako účinný homogenní katalyzátor. Přesná příčina vzniku hydroxidu sodného během reakce není zatím známa, ale předpokládá se postupný vznik oxidu sodného při kalcinaci a z něj hydroxidu sodného. Obdobným způsobem funguje i hořčík, jehož obsah v obou fázích je také vyšší. Přítomnost obou kovů o takové koncentraci je přisuzována nedokonalému promytí sraženiny hydrotalcitů po syntéze.

5. Závěr

Cílem bakalářské práce byla příprava směsných oxidů a modifikace jejich vlastností přidávkem aktivního uhlí. V teoretické části se práce zabývá popisem transesterifikace rostlinných olejů (včetně výchozích surovin) a katalýzou zmíněné reakce. Dále se zaměřuje převážně na heterogenní způsob katalýzy pomocí směsných oxidů připravených z hydrotalcitů, k čemuž jsou vázány i části o samotných vlastnostech, syntéze a využití hydrotalcitů i směsných oxidů. Teoretická část je zakončena popisem analytických metod sloužících k charakterizaci katalyzátorů (např. XRD, TGA či fyziosorpce dusíku) i produktů transesterifikace (GC).

V rámci práce byly syntetizovány hydrotalcity typu Mg-Fe a Mg-Al s přidávkou aktivního uhlí, celkem bylo připraveno 5 hydrotalcitů (Mg-Al i Mg-Fe s přidávkou 1,25 hm.% a 3 hm.% aktivního uhlí a Mg-Al i bez přidavku). Hydrotalcity byly kalcinovány a získané směsné oxidy použity jako katalyzátory v transesterifikaci řepkového oleje pro ověření katalytické aktivity. Vzniklé esterové fáze (produkt reakce) byly poté analyzovány na plynovém chromatografu pro zjištění obsahu methylesterů vyšších mastných kyselin.

Ve třetí poslední části byly shrnuty naměřené výsledky. Hydrotalcity byly po syntéze ke zjištění skutečných molárních poměrů jednotlivých kovů analyzovány atomovou emisní spektrometrií. Při porovnání s teoretickými poměry bylo zjištěno, že hydrotalcity typu Mg-Al se příliš neliší, naopak typ Mg-Fe je od teoretických hodnot vzdálen více. K ověření struktury hydrotalcitů a směsných oxidů byla provedena rentgenová difrakční analýza, která potvrdila úspěšnou syntézu hydrotalcitů i přípravu směsných oxidů. Průběh přeměny hydrotalcitů na směsné oxidy byl popsán termogravimetrickou analýzou s hmotnostním detektorem, jež znázornila typický průběh kalcinace hydrotalcitů a unikající látky byly stanoveny jako voda a oxid uhličitý. Poslední bod se zabývá určením katalytické aktivity směsných oxidů v transesterifikaci. Největší výtěžek vykazoval katalyzátor Htc_MgFe_1,25C s 97,7 hm.% methylesterů, ovšem bylo zjištěno, že za vysokou konverzi může vysoký obsah nevymytých sodných iontů fungujících ve formě hydroxidu jako účinný homogenní katalyzátor. U typu Mg-Al (vezmeme-li v potaz jen katalyzátory s aktivním uhlím) měl nejvyšší výtěžek katalyzátor Htc_MgAl_1,25C_Ex ve formě extrudátů s 25 hm.% methylesterů.

6. Seznam literárních zdrojů

1. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review* | *Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln*. *Bioresource Technology*, 1999. **70**(1): p. 1-15.
2. Xie, W., H. Peng, and L. Chen, *Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006. **246**(1): p. 24-32.
3. Panwar, N.L., S.C. Kaushik, and S. Kothari, *Role of renewable energy sources in environmental protection: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011. **15**(3): p. 1513-1524.
4. Hájek, M., J. Kwiecien, and F. Skopal, *Biodiesel: The influence of dealcoholization on reaction mixture composition after neutralization of catalyst by carbon dioxide*. *Fuel*, 2012. **96**: p. 85-89.
5. Srivastava, A. and R. Prasad, *Triglycerides-based diesel fuels*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000. **4**(2): p. 111-133.
6. Marchetti, J.M., V.U. Miguel, and A.F. Errazu, *Possible methods for biodiesel production*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007. **11**(6): p. 1300-1311.
7. Ong, H.C., et al., *Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: Jatropha curcas, Sterculia foetida and Ceiba pentandra*. *Energy Conversion and Management*, 2013. **73**: p. 245-255.
8. Marchetti, J.M., *A summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012. **90**(3): p. 157-163.
9. Jain, S., *17 - The production of biodiesel using Karanja (Pongamia pinnata) and Jatropha (Jatropha curcas) Oil*, in *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*, D. Verma, et al., Editors. 2019, Woodhead Publishing. p. 397-408.
10. Nimcevic, D., et al., *Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2000. **77**(3): p. 275-280.
11. Hájek, M., F. Skopal, and M. Černoč, *Effect of phase separation temperature on ester yields from ethanolysis of rapeseed oil in the presence of NaOH and KOH as catalysts*. *Bioresource Technology*, 2012. **110**: p. 288-291.
12. Issariyakul, T., et al., *Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system*. *Fuel Processing Technology*, 2007. **88**(5): p. 429-436.
13. Bouaid, A., et al., *Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow properties*. *Chemical Engineering Journal*, 2014. **238**: p. 234-241.
14. Navas, M.B., et al., *Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel*. *Chemical Engineering Science*, 2018. **187**: p. 444-454.
15. Petrov, L.A., et al., *Role of Chemical Kinetics in the Heterogeneous Catalysis Studies*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011. **32**(6): p. 1085-1112.
16. Chorkendorff, I. and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2007: Wiley.

17. ČIČMANEC, P., et al., *Fyzikální chemie pro bakalářské studium. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016.*
18. 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): p. 466-487.
19. Freedman, B., E. Pryde, and T. 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.
20. Vicente, G., M. Martínez, and J. Aracil, *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.* Bioresource Technology, 2004. **92**(3): p. 297-305.
21. Vyas, A.P., J.L. Verma, and N. Subrahmanyam, *A review on FAME production processes.* Fuel, 2010. **89**(1): p. 1-9.
22. Gryglewicz, S., *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts.* Bioresource Technology, 1999. **70**(3): p. 249-253.
23. Helwani, Z., et al., *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review.* Applied Catalysis A: General, 2009. **363**(1): p. 1-10.
24. Abbaszaadeh, A., et al., *Current biodiesel production technologies: A comparative review.* Energy Conversion and Management, 2012. **63**: p. 138-148.
25. Tupufia, S.C., et al., *Enzymatic conversion of coconut oil for biodiesel production.* Fuel Processing Technology, 2013. **106**: p. 721-726.
26. He, H., et al., *Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol.* Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007. **84**(4): p. 399-404.
27. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.* Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
28. Alejandre, A., et al., *Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions.* Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **30**(1): p. 195-207.
29. Rackley, S.A., *7 - Adsorption capture systems*, in *Carbon Capture and Storage (Second Edition)*, S.A. Rackley, Editor. 2017, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 151-185.
30. Duan, X., J. Lu, and D.G. Evans, *Chapter 17 - Assembly Chemistry of Anion-intercalated Layered Materials*, in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, R. Xu, W. Pang, and Q. Huo, Editors. 2011, Elsevier: Amsterdam. p. 375-404.
31. Xu, Z.P., et al., *Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives.* Applied Clay Science, 2011. **53**(2): p. 139-150.
32. Zhao, S., et al., *Characterization of Zn-Ni-Fe hydrotalcite-derived oxides and their application in the hydrolysis of carbonyl sulfide.* Applied Clay Science, 2012. **56**: p. 84-89.
33. Conterosito, E., et al., *Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques.* Inorganica Chimica Acta, 2018. **470**: p. 36-50.

34. Yang, W., 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.
35. Kovanda, F., et al., *Starting production of synthetic hydrotalcite in the Czech Republic*. Chemické listy, 2001. **95**(8).
36. Liu, Y., et al., *Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2007. **331**: p. 138-148.
37. Zhou, C.H., *An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis*. Applied Clay Science, 2011. **53**(2): p. 87-96.
38. Costantino, U., et al., *Chapter 6 - LDH in Physical, Chemical, Biochemical, and Life Sciences*, in *Developments in Clay Science*, F. Bergaya and G. Lagaly, Editors. 2013, Elsevier. p. 765-791.
39. Dong, H., et al., *Engineering small MgAl-layered double hydroxide nanoparticles for enhanced gene delivery*. Applied Clay Science, 2014. **100**: p. 66-75.
40. Rives, V., M. del Arco, and C. Martín, *Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review*. Applied Clay Science, 2014. **88-89**: p. 239-269.
41. Mandal, S., V.S. Patil, and S. Mayadevi, *Alginate and hydrotalcite-like anionic clay composite systems: Synthesis, characterization and application studies*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **158**: p. 241-246.
42. Theiss, F.L., G.A. Ayoko, and R.L. Frost, *Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods—A review*. Applied Surface Science, 2016. **383**: p. 200-213.
43. McGuire, G.E., et al., *Surface Characterization*. Analytical Chemistry, 1997. **69**(12): p. 231-250.
44. Sidiq, A., et al., *High-efficiency techniques and micro-structural parameters to evaluate concrete self-healing using X-ray tomography and Mercury Intrusion Porosimetry: A review*. Construction and Building Materials, 2020. **252**: p. 119030.
45. Chatterjee, A.K., *8 - X-Ray Diffraction*, in *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, V.S. Ramachandran and J.J. Beaudoin, Editors. 2001, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 275-332.
46. Misture, S.T. and R.L. Snyder, *X-ray Diffraction*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H.J. Buschow, et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 9799-9808.
47. Carter, M. and J. Shieh, *Chapter 5 - Microscopy*, in *Guide to Research Techniques in Neuroscience (Second Edition)*, M. Carter and J. Shieh, Editors. 2015, Academic Press: San Diego. p. 117-144.
48. Singh, A.K., *Chapter 4 - Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles*, in *Engineered Nanoparticles*, A.K. Singh, Editor. 2016, Academic Press: Boston. p. 125-170.
49. Tessier, D., *4 - Testing thermal properties of textiles*, in *Advanced Characterization and Testing of Textiles*, P. Dolez, O. Vermeersch, and V. Izquierdo, Editors. 2018, Woodhead Publishing. p. 71-92.

50. Rajisha, K.R., et al., 9 - *Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites*, in *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*, N.E. Zafeiropoulos, Editor. 2011, Woodhead Publishing. p. 241-274.
51. Polini, A. and F. Yang, 5 - *Physicochemical characterization of nanofiber composites*, in *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*, M. Ramalingam and S. Ramakrishna, Editors. 2017, Woodhead Publishing. p. 97-115.
52. Lowell, S., et al., *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Vol. 16. 2012: Springer Science & Business Media.
53. Pechoušek, J., *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu*. Univerzita Palackého v Olomouci, 2010.
54. Schneider, P., *Textura porézních látek*. Učební texty pro doktorské studium. ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AV ČR Praha, 2007.
55. Diamond, S., *Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(10): p. 1517-1525.
56. Cheremisinoff, N.P., 4 - *ELEMENTAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION TESTS*, in *Polymer Characterization*, N.P. Cheremisinoff, Editor. 1996, William Andrew Publishing: Westwood, NJ. p. 43-81.
57. Houck, M.M., 8 - *The use of spectroscopy for textile fiber identification*, in *Identification of Textile Fibers*, M.M. Houck, Editor. 2009, Woodhead Publishing. p. 158-164.
58. Novaes, C.G., et al., *A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)*. Microchemical Journal, 2016. **128**: p. 331-346.
59. Stauffer, E., J.A. Dolan, and R. Newman, *CHAPTER 8 - Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry*, in *Fire Debris Analysis*, E. Stauffer, J.A. Dolan, and R. Newman, Editors. 2008, Academic Press: Burlington. p. 235-293.