

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Mg-Fe směsné oxidy na bázi hydrotalcitů: vliv složení materiálu na acidobazické  
vlastnosti

Bc. Ilona Perková

Diplomová práce

2018

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

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Iлона Perková**  
Osobní číslo: **C16534**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**  
Název tématu: **Mg-Fe směsné oxidy na bázi hydrotalcitů: vliv složení materiálu na acidobazické vlastnosti**  
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

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

1. Na základě rešerše z odborné literatury vypracujte teoretické pozadí pro studium směsných Mg/Fe oxidů na bázi hydrotalcitů.
2. Změřte acidobazické vlastnosti vybraných vzorků Mg/Fe směsných oxidů s využitím teplotně programových technik a FTIR spektroskopie.
3. Studujte dopad přípravy původních hydrotalcitů na vlastnosti výsledných oxidů, a to především vlivy Mg/Fe poměru a druhu zdrojového aniontu.
4. Pokuste se interpretovat získaná experimentální data v souvislosti s ostatními daty popisujícími strukturu materiálu a aktivitu v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Karel Frolich, Ph.D.**

Katedra fyzikální chemie

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

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



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2018

## PROHLÁŠENÍ

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladu, 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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Chotěboři dne 11. května 2018

.....  
Bc. Ilona Perková

## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce Ing. Karlu Frolichovi, Ph.D. za odborné rady, připomínky, věnovaný čas, ochotu a trpělivost při psaní této práce.

## ANOTACE

Diplomová práce pojednává o MgFe směsných oxidech na bázi hydrotalcitů. Pozornost této práce je zaměřena především na acidobazické vlastnosti a vlivy složení a syntézy. Byly studovány vzorky s různými Mg/Fe poměry a různými aniontovými prekurzory.

Experimentálními technikami teplotně programované desorpce a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací pomocí testovacích molekul oxidu uhličitého a amoniaku byly studovány acidobazické vlastnosti oxidů. Bylo ukázáno, že tyto techniky poskytují komplementární informace a komplexní pohled na množství, strukturu a distribuci kyselých a bazických center na povrchu materiálu. Získaná data byla doplněna dostupnými informacemi o struktuře oxidů získaných z technik rentgenové difrakce (XRD), termogravimetrie (TG) a dále N<sub>2</sub>-fyzisorpce. Bylo zjištěno, že strukturní a acidobazické vlastnosti oxidů jsou závislé na Mg/Fe poměru a na druhu aniontového prekurzoru. Vybrané směsné Mg/Fe oxidy byly dále studovány jako heterogenní katalyzátory aldolové kondenzace furfuralu s acetonem. Aktivita oxidů v této reakci byla korelována se získanými daty z charakterizace.

## KLÍČOVÁ SLOVA

MgFe hydrotalcity, MgFe směsné oxidy, teplotně programovaná desorpce, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, acidobazické vlastnosti, aldolová kondenzace furfuralu

## TITLE

Mg-Fe mixed oxides based on hydrotalcites: influence of composition of the material on acid-base properties

## ANNOTATION

This master's thesis deals with MgFe mixed oxides based on hydrotalcites. The attention of this work is focused mainly on the acid-base properties and the effects of composition and synthesis. Samples were prepared with different Mg/Fe ratios and various anionic precursors.

Experimental techniques of temperature programmed desorption and infrared spectroscopy with Fourier transformation using carbon dioxide and ammonia as probe molecules were utilized to study acid-base properties of oxides. These techniques have been shown to provide complementary information and a comprehensive view of the amount, structure and distribution of acidic and basic centers on the surface of the material. The obtained data was supplemented with available information on the structure of X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and N<sub>2</sub>-physisorption techniques. It has been found that the structural and acid-base properties of oxides are dependent on the Mg/Fe ratio and the type of anionic precursor. The selected mixed Mg/Fe oxides were further studied as heterogeneous catalysts of aldol condensation of furfural with acetone. The activity of the oxides in this reaction was correlated with the data obtained from the characterization.

## KEYWORDS

MgFe hydrotalcites, MgFe mixed oxides, temperature programmed desorption, infrared spectroscopy with Fourier transformation, acid-base properties, aldol condensation of furfural

# OBSAH

Úvod .....	15
<b>1 Teoretická část .....</b>	<b>16</b>
1.1 Hydrotalcity.....	16
1.2 Příprava hydrotalcitů .....	17
1.3 Směsné oxidy odvozené z hydrotalcitů.....	17
1.4 Využití hydrotalcitů a souvisejících směsných oxidů .....	18
1.5 Charakterizace materiálů.....	19
1.5.1 Metody identifikace a popisu struktury .....	20
1.5.2 Metody studia adsorpčních a aktivních center.....	23
1.6 Acidobazické reakce – aldolová kondenzace.....	30
<b>2 Experimentální část.....</b>	<b>32</b>
2.1 Použité tlakové lahve .....	32
2.2 Studované materiály, kalcinace a chemická analýza .....	32
2.2.1 MgFe směsné oxidy s různým Mg/Fe poměrem .....	32
2.2.2 MgFe směsné oxidy s různým aniontovým prekurzorem.....	33
2.3 Rentgenová difrakce (XRD) .....	33
2.4 Termogravimetrie (TG) a diferenciální termogravimetrie (DTG).....	33
2.5 N <sub>2</sub> -fyzisorpce.....	34
2.6 Infračervená spektroskopie (FTIR) .....	34
2.6.1 Příprava tenkých samonosných destiček .....	34
2.6.2 Měření IČ spekter .....	34
2.6.3 Popis aparatury .....	36
2.7 Teplotně programová desorpce (TPD).....	37
2.7.1 Měření TPD .....	37
2.7.2 Parametry experimentu .....	37
2.8 Měření katalytické aktivity .....	39
<b>3 Výsledky a diskuze .....</b>	<b>40</b>
3.1 Teplotní transformace hydrotalcitových prekurzorů na směsné oxidy .....	41
3.1.1 Termogravimetrická analýza (TG) .....	41
3.1.2 Identifikace struktury (XRD).....	43
3.2 Specifický povrch a distribuce pórů (N <sub>2</sub> -fyzisorpce).....	48



3.3	Acidobazické vlastnosti .....	51
3.3.1	Množství bazických center (CO <sub>2</sub> -TPD).....	51
3.3.2	Struktura bazických center (CO <sub>2</sub> -FTIR).....	56
3.3.3	Množství kyselých center (NH <sub>3</sub> -TPD).....	66
3.3.4	Struktura kyselých center (NH <sub>3</sub> -FTIR).....	71
3.4	Aldolová kondenzace furfuralu s acetonem.....	77
<b>4</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>84</b>
	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>87</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma struktury hydrotalcitu [4].....	17
Obrázek 2: Schéma FTIR spektrometru [36].....	27
Obrázek 3: Komplexy CO <sub>2</sub> na bazických centrech a oblasti ve FTIR, kde se vyskytují [37]..	28
Obrázek 4: Komplexy NH <sub>3</sub> na kyselých centrech [41].....	30
Obrázek 5: Základní schéma aldolové kondenzace [42, 46] .....	31
Obrázek 6: FTIR spektrometr Nicolet 6700.....	35
Obrázek 7: Vakuová aparatura pro měření FTIR spekter adsorpčních komplexů plynů na pevných látkách .....	36
Obrázek 8: Schéma pro měření TPD .....	38
Obrázek 9: Micromeritics AutoChem II 2920 .....	39
Obrázek 10: Graf výsledků z ICP-OES .....	41
Obrázek 11: TG a DTG křivky připravených MgFe hydrotalcitů .....	43
Obrázek 12: XRD difraktogramy připravených MgFe hydrotalcitů .....	44
Obrázek 13: XRD difraktogramy kalcinovaných směsných oxidů MgFe.....	46
Obrázek 14: XRD difraktogramy připravených MgFe hydrotalcitů s různými aniontovými prekurzory .....	47
Obrázek 15: XRD difraktogramy kalcinovaných směsných oxidů MgFe s různými aniontovými prekurzory.....	48
Obrázek 16: Adsorpční izotermy N <sub>2</sub> a křivky distribuce velikosti pórů BJH pro směsné oxidy MgFe.....	49
Obrázek 17: Graf závislosti specifických ploch prekurzorů hydrotalcitu a kalcinovaných vzorků na poměrech Mg/Fe .....	50
Obrázek 18: CO <sub>2</sub> -TPD profily MgFe směsných oxidů	
Obrázek 19: Závislost celkového množství bazických center na poměru Mg/Fe .....	52
Obrázek 20: Normované CO <sub>2</sub> -TPD profily MgFe směsných oxidů.....	54
Obrázek 21: CO <sub>2</sub> -TPD profily MgFe směsných oxidů s různými aniontovými prekurzory ....	55
Obrázek 22: Normované CO <sub>2</sub> -TPD profily MgFe směsných oxidů s různými aniontovými prekurzory .....	56
Obrázek 23: FTIR spektrum směsného oxidu Mg/Fe v poměru 3 při postupném měření (oblast 4000 – 1000 cm <sup>-1</sup> ).....	58
Obrázek 24: FTIR spektra poměrů směsného oxidu Mg/Fe při 450 °C přes noc (oblast 4000 – 1000 cm <sup>-1</sup> ).....	59
Obrázek 25: FTIR spektra směsného oxidu Mg/Fe 3 při postupné desorpci CO <sub>2</sub> (oblast 1700 – 1200 cm <sup>-1</sup> ).....	61
Obrázek 26: FTIR spektra poměrů směsného oxidu Mg/Fe po adsorpci CO <sub>2</sub> (oblast 1750 – 1200 cm <sup>-1</sup> ).....	63
Obrázek 27: Graf závislosti množství bazických center získaných měřením FTIR a TPD v závislosti na poměrech Mg/Fe .....	64
Obrázek 28: FTIR spektra směsných oxidů MgFe s různými aniontovými prekurzory po adsorpci CO <sub>2</sub> (oblast 1700 – 1200 cm <sup>-1</sup> ).....	65

Obrázek 29: Graf závislosti množství bazických center získaných měřením FTIR a TPD v závislosti na různých aniontových prekurzorech.....	66
Obrázek 30: NH <sub>3</sub> -TPD profily MgFe směsných oxidů .....	67
Obrázek 31: Normované NH <sub>3</sub> -TPD profily MgFe směsných oxidů.....	68
Obrázek 32: Závislost koncentrace kyselých center na poměru Mg/Fe .....	69
Obrázek 33: NH <sub>3</sub> -TPD profily MgFe směsných oxidů s různými aniontovými prekurzory	
Obrázek 34: Normované NH <sub>3</sub> -TPD profily MgFe směsných oxidů s různými aniontovými prekurzory .....	70
Obrázek 35: FTIR spektra směsného oxidu Mg/Fe 3 při postupné desorpci (oblast 4000 – 2700 cm <sup>-1</sup> ).....	72
Obrázek 36: FTIR spektra směsného oxidu Mg/Fe 3 při postupné desorpci NH <sub>3</sub> (oblast 1800 – 1000 cm <sup>-1</sup> ).....	73
Obrázek 37: FTIR spektra směsného oxidu Mg/Fe v různých poměrech po adsorpci NH <sub>3</sub> (oblast 3800 – 2700 cm <sup>-1</sup> ) .....	74
Obrázek 38: FTIR spektra směsného oxidu Mg/Fe v různých poměrech po adsorpci NH <sub>3</sub> (oblast 1700 – 1000 cm <sup>-1</sup> ).....	75
Obrázek 39: FTIR spektra směsných oxidů MgFe s různými aniontovými prekurzory po adsorpci NH <sub>3</sub> (oblast 3700 – 2700 cm <sup>-1</sup> ) .....	76
Obrázek 40: FTIR spektra směsného oxidu MgFe s různými aniontovými prekurzory po adsorpci NH <sub>3</sub> (oblast 1700 – 1000 cm <sup>-1</sup> ) .....	77
Obrázek 41: Katalytická aktivita Mg/Fe směsných oxidů: Závislost konverze furfuralu na čase (A), Závislost selektivity FAc-OH (B), FAc (C) a F <sub>2</sub> Ac (D) na konverzi furfuralu .....	78
Obrázek 42: Závislost konverze furfuralu na poměru Mg/Fe směsných oxidů.....	80
Obrázek 43: Závislosti konverze furfuralu na celkovém množství bazických center (A) a na specifickém povrchu (ploše BET) (B) .....	80
Obrázek 44: Závislost poměrů selektivit FAc-OH/FAc a FAc/F <sub>2</sub> Ac na poměru Mg/Fe směsných oxidů.....	83

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Přehled použitých plynů .....	32
Tabulka 2: Výsledky z ICP-OES .....	40
Tabulka 3: Výsledky z TG analýzy pro MgFe hydrotalcity.....	42
Tabulka 4: Mřížkové parametry a, c a velikost krystalů v závislosti na poměrech Mg/Fe hydrotalcitů	45
Tabulka 5: Závislost specifických ploch prekurzorů hydrotalcitu a kalcinovaných vzorků na poměrech Mg/Fe.....	50
Tabulka 6: Specifický povrch a výsledky CO <sub>2</sub> -TPD a NH <sub>3</sub> -TPD analýzy pro MgFe směsné oxidy .....	53
Tabulka 7: Výsledky CO <sub>2</sub> -TPD a NH <sub>3</sub> -TPD analýzy pro MgFe směsné oxidy s různým aniontovým prekurzorem .....	56
Tabulka 8: Výsledky CO <sub>2</sub> -TPD a integrované plochy z FTIR spekter (oblast 1750 – 1200 cm <sup>-1</sup> ) .....	63
Tabulka 9: Výsledky CO <sub>2</sub> -TPD a integrované plochy z FTIR spekter .....	65
Tabulka 10: Katalytická aktivita MgFe směsných oxidů v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem po 240 minutách reakce .....	79
Tabulka 11: Izokonverzní data pro jednotlivé selektivity pro hodnotu konverze 20 %.....	79
Tabulka 12: Povrchová hustota bazických center (celkových i silně bazických) pro poměry Mg/Fe ...	81

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	Obecné označení n-mocného aniontu
BET	Model izotermy (Brunauer-Emmet-Teller)
BJH	Metoda Barreta, Joynera a Halendy
C	Konstanta charakterizující rozdíl interakčních energií
d	Vzdálenost mezi difrakčními rovinami
D	Střední rozměr krystalitu, nm
DAA	Diacetonový alkohol
DTG	Diferenciální termogravimetrie
FAc	4-(2-furyl)-3-buten-2-on
F <sub>2</sub> Ac	1,4-pentandien-3-on-1,5-di-2-furanyl
(FAc) <sub>2</sub>	(4-(2-furyl)-3-buten-2-on) <sub>2</sub>
FAc-OH	4-(2-furyl)-4-hydroxybutan-2-on
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HT	Hydrotalcit
HTc	Směsný oxid
ICP-OES	Emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou
IR	Infračervená spektroskopie
K	Scherrerova konstanta
M	Obecné označení n-mocného kationtu
MS	Hmotnostní spektrometrie
N	Počet atomů
N <sub>A</sub>	Avogadrova konstanta, N <sub>A</sub> = 6,022·10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>
n <sub>am</sub>	Počet molekul tvořících monovrstvu
NMR	Nukleární magnetická resonance
$\frac{p}{p_0}$	Relativní tlak plynu
RT	Laboratorní teplota
S	Specifický povrch
TCD	Teplotně vodivostní detektor
TG	Termogravimetrie
TPD	Teplotně programovaná desorpce

TPO	Teplotně programovaná oxidace
TPR	Teplotně programovaná redukce
TPSR	Teplotně programovaná povrchová reakce
x	Molární zastoupení trojmocných kationtů v hydroxidové vrstvě
XRD	Rentgenová difrakce
$\beta$	Rozšíření difrakční čáry
$\lambda$	Vlnová délka, nm
$\sigma$	Plocha průřezu jedné molekuly adsorbátu
$\theta$	Úhel dopadu paprsků rentgenového záření

## Úvod

Velká rozmanitost kationtů, molární poměry  $M^{2+}/M^{3+}$  a druh kompenzačních aniontů mají za následek různé fyzikální a chemické vlastnosti hydrotalcitů (HT) a odvozených směsných oxidů. Z těchto důvodů jsou v dnešní době čím dál tím více studovány HT v jiném složení než nejvíce rozšířené MgAl materiály [1]. Cílem je připravit HT a související směsné oxidy s žádanými parametry. Sledovanými parametry u směsných oxidů jsou morfologie, specifický povrch, distribuce pórů, koncentrace kyselých/bazických a případně redoxních center. Tyto parametry jsou ve vztahu k aktivitě materiálů v konkrétních katalytických reakcích.

Jednou skupinou studovaných materiálů jsou HT a směsné oxidy MgFe. Podstatou vzniku MgFe hydrotalcitu je isomorfní substituce iontů  $Mg^{2+}$  ionty  $Fe^{3+}$  v  $Mg(OH)_2$  za vzniku pozitivně nabitých vrstev. Hydrotalcit MgFe je méně toxický než jiné kombinace di- a trivalentních kationtů, a z tohoto důvodu je potenciálně vhodnější pro biologické aplikace [2]. Odvozený směsný MgFe oxid lze použít jako bifunkční katalyzátor s acidobazickými i redoxními vlastnostmi. Lze je využít v dehydrogenačních reakcích probíhajících na bazických centrech a dehydratačních reakcích s účastí kyselých center. Směsné MgFe oxidy tedy našly uplatnění při dehydrogenaci ethylbenzenu na styren, alkylaci m-krezolu s methanolem a Friedel-Craftsovou alkylací [3]. Směsný oxid MgFe je nejselektivnějším katalyzátorem pro tvorbu sloučenin C<sub>4</sub>, zejména butanolu.

V rámci této diplomové práce byla pozornost zaměřena právě na směsné MgFe oxidy na bázi hydrotalcitů, především na studium jejich acidobazických vlastností. Byly studovány vlivy složení, jmenovitě molárního Mg/Fe poměru, a také vliv syntézy, jmenovitě druh aniontového prekurzoru. Acidobazické vlastnosti byly měřeny s využitím teplotně programovaných technik a FTIR spektroskopie a testovacích molekul oxidu uhličitého a amoniaku. Získaná experimentální data byla interpretována s dostupnými daty z technik XRD, TG a N<sub>2</sub>-fyzisorpce charakterizujícími strukturu materiálu. Byla provedena korelace dat z charakterizačních technik s daty popisujícími aktivitu daných MgFe směsných oxidů v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem, na základě spolupráce s Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s. (UniCRE).

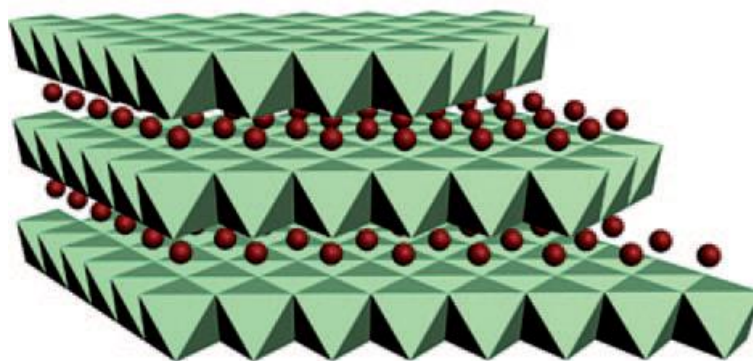
# 1 Teoretická část

## 1.1 Hydrotalcity

Jíly jsou přírodní materiály různého chemického složení charakterizované vrstevnatou strukturou a nabitými vrstvami. Mohou být rozděleny do dvou širokých skupin: kationtové a aniontové jíly. Hydrotalcity (HT) patří do skupiny aniontových jílovitých látek [4].

Podvojně vrstvené hydroxidy nebo také hydrotalcitové sloučeniny, hydrotalcity (HT), jsou velkou skupinou materiálů, jejichž chemické složení lze vyjádřit obecným vzorcem:  $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$ . HT se skládají z brucitových vrstev (Obrázek 1), v nichž divalentní kovové kationty (např.  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  nebo  $Zn^{2+}$ ) jsou oktaedrálně obklopeny šesti OH skupinami a různé oktaedry sdílejí okraje, čímž vytvářejí vnitřní ploché vrstvy dalekého dosahu [1]. Jednotlivé vrstvy jsou mezi sebou poutány slabými vodíkovými vazbami a van-der-Waalsovými silami, v důsledku toho vykazují vynikající roztažitelné vlastnosti [1, 5]. Část divalentních kationtů ve struktuře je nahrazena kationty trojmocného kovu (např.  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  nebo  $Fe^{3+}$ ), což vede k pozitivně nabitým vrstvám, jejichž náboj je kompenzován mezivrstevnými anionty [6]. Vrstvy mohou být uspořádány různými způsoby, to vede k odlišným strukturám, nejčastěji jsou rhomboedrální (3R symetrie) a hexagonální (2H symetrie) [7]. Typickými anionty přítomnými v mezivrstvě jsou  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$  a  $SO_4^{2-}$  [8]. Množství vody závisí na teplotě, tlaku vodních par a povaze přítomných aniontů [4]. Hodnota  $x$  je rovna molárnímu poměru  $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$  a je obecně v rozmezí 0,2 – 0,33 [1].  $A$  je mezivrstevný anion valence  $n$  [9]. Anion ovlivňuje krystalinitu a šířku vrstev v HT. Obecně lze psát, že čím vyšší je krystalinita, tím silnější je zásaditost těchto materiálů [10]. Větší velikost a vyšší náboj anionu mají tendenci zvětšovat mezery mezi vrstvami, a tím je zvýšena schopnost adsorbovat více molekul v mezivrstevném prostoru [11]. Nejčastěji zastoupené, ať už přírodní či syntetické, jsou HT materiály s  $Mg^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  ionty ve struktuře.





Obrázek 1: Schéma struktury hydrotalcitu [4]

## 1.2 Příprava hydrotalcitů

Syntetické HT lze připravit více metodami, jako jsou koprecipitace, syntéza sol-gel a homogenní srážení za použití metody hydrolýzy močoviny [5, 12].

Nejběžnější metodou používanou pro přípravu HT je koprecipitace. Jde o simultánní přidávání roztoků kationtů a alkalických roztoků do vsádkového reaktoru tak, aby pH bylo v určitém úzkém rozmezí. Z důvodu homogenity materiálu musí být zároveň zajištěno dostatečné míchání [7]. Báze musí být dostatečně silná, aby způsobila vysrážení HT. Nejčastěji se používá hydroxid sodný nebo hydroxid draselný [13]. Společné srážení umožňuje přímou syntézu HT s velkým množstvím možných mezivrstevných aniontů. Obvykle se využívají rozpustné iontové sloučeniny (např. uhličitan sodný, pokud je požadován uhličitan, dusičnan sodný, pokud je požadován dusičnan atd.).

Krystalinitu výsledného produktu mohou ovlivnit různé experimentální parametry, jako je pH a teplota reakce, koncentrace použitých roztoků, průtok při přidávání reakčních složek, hydrodynamické podmínky v reaktoru nebo následné post-syntetické operace, jako je žihání a postupný přechod na směsný oxid [14].

Po přípravě mohou následovat modifikace materiálu. Jednou z metod je výměna mezivrstevných aniontů. Tento proces se obvykle provádí mícháním původního hydrotalcitu v roztoku obsahujícím přebytek aniontu, který má být interkalován namísto aniontů přítomných ze syntézy. Mezi nejčastěji interkalované anionty patří dusičnany a chloridy, díky svojí rozpustnosti a také dostupnosti. Pomocí ultrazvuku lze tento výměnný proces urychlit.

## 1.3 Směsné oxidy odvozené z hydrotalcitů

Kalcinací při středně vysokých teplotách (350 až 600 °C) mohou být HT přeměněny na dobře dispergované směsné oxidy kovů (HTc) s četnými kyselými a bazickými centry [1].

Směsné oxidy mají řadu zajímavých vlastností, jako jsou vyšší specifický povrch vzhledem k výchozímu HT (až  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), poměrně homogenní rozložení různých kationtů kovů, vysoká zásaditost (vyšší než výchozí HT) a "paměťový" efekt (schopnost obnovit původní vrstvenou strukturu odpovídajícího HT) [1, 7, 15]. Z těchto důvodů se tyto materiály velmi často studují a aplikují jako heterogenní katalyzátory především acidobazicky katalyzovaných chemických reakcí.

Rozklad syntetizovaných hydrotalcitů probíhá obecně ve čtyřech krocích: (i) vypařování adsorbované vody (do  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (ii) odstranění vody z mezivrstvy (do  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), (iii) dehydroxylace a dekarbonizace hydrotalcitu (až  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a (iv) dekarbonizace (až do  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Jak již bylo zmíněno, v rozmezí teplot  $350 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , ztrácejí kalcinované HT svoji strukturu a vytvářejí aktivní oxidy kovů [9]. Při zahřátí na vysokou teplotu ( $> 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se vytvářejí spinely, včetně  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  a  $\text{MgFeAlO}_4$  [5, 16]. Teplota kalcinace je obvykle řízena tak, aby se zabránilo vytvoření spinelové struktury, která vykazuje odlišné fyzikálně-chemické parametry a je odolná vůči rehydrataci [8].

Při kontaktu s kapalnou vodou nebo proudem inertního plynu nasyceného vodními parami může být směsná oxidová fáze přeměněna na původní vrstevnatou strukturu. Rekonstruovaný materiál má strukturu podobnou meixneritu, která obsahuje zejména Broenstedovy bazické  $\text{OH}^-$  skupiny jako kompenzační ionty v mezivrstvě [17]. Na množství a sílu  $\text{OH}^-$  skupin mají vliv podmínky, za kterých se provádí rehydratace [1]. V rehydratovaných hydrotalcitových materiálech je zásaditost ovlivněna především povahou interkalovaného aniontu (může být odlišný od  $\text{OH}^-$ ) a množstvím obsažené vody. Rehydratované materiály také vykazují těsnější spojení vrstev v porovnání s původnímu hydrotalcity. Byla také pozorována více nepravidelná struktura ve srovnání s prekurzory hydrotalcitů [17].

#### **1.4 Využití hydrotalcitů a souvisejících směsných oxidů**

Materiály na bázi hydrotalcitů se uplatňují v různých oblastech průmyslu, ať už jde o dekontaminaci vody, separační a membránové technologie, filtrace, čištění. Materiály lze také použít jako aditiva v polymerech a nano-kompozitní materiály. V medicíně lze hydrotalcitů využít jako antacid a více sofistikovaně také jako materiálů pro cílené doručování léčiv různými mechanismy [12, 18, 19].

HT jsou široce používány v katalýze jako heterogenní katalyzátory, nosiče nebo prekurzory katalyzátoru [7, 13, 14]. HT nabízejí v oblasti heterogenní katalýzy velké

množství výhod. První výhodou je flexibilita brucitových vrstev a aniontová výměna, ty dávají HT velkou všestrannost ve složení. Další výhodou je vysoká adsorpční kapacita materiálů. Využití těchto materiálů je podpořeno stabilitou a možností opětovného použití. Za tímto účelem nesmí aktivní složky materiálu přecházet do reakční směsi, aby bylo možno nezměněný katalyzátor na konci reakce separovat [20]. Kombinací HT s jinými materiály lze vytvořit hybridní nanosené katalyzátory s hierarchickou strukturou, což nabízí výhody synergických efektů a dále zvyšují katalytickou aktivitu a případně i stabilitu materiálů.

Kationty  $M^{2+}$  a  $M^{3+}$  ve vrstvách, stejně jako výhodná orientace aniontů v mezivrstvě, přispívají k použití HT jako prekurzorů pro tvorbu vysoce a stabilně dispergovaných směsných oxidových katalyzátorů. Směsné oxidy připravené teplotním rozkladem HT prekurzorů mají důležité specifické vlastnosti jako velký měrný povrch, dobře dispergované kationty kovů v mřížce, poměrně velké množství strukturních defektů dávající vzniku silně bazickým katalyticky aktivním centrům. Struktura povrchu a složení aktivních míst je závislá na složení a přípravě původního materiálu a jeho následných post-syntetických úpravách. To v kombinaci s dobrou teplotní stabilitou otevírá poměrně široké pole pro využití směsných oxidů jako katalyzátorů chemických reakcí [13].

Vlastnosti hydrotalcitů a odvozených oxidických materiálů vedly k širokému použití v řadě důležitých reakcí jako je např. aldolová kondenzace aldehydů a ketonů, Knoevenagelova kondenzace, Claisen-Schmidtova kondenzace, Michaelova adice a transesterifikace triglyceridů methanolem pro syntézu bionafty. Tyto reakce jsou důležité obecně v průmyslu, kde hydrotalcity stále více nahrazují tradiční homogenní katalyzátory, jako jsou NaOH a KOH za ekologicky neškodné a recyklovatelné katalyzátory [1, 21]. HT mohou být také zapojeny do výroby důležitých chemických látek, například při výrobě  $H_2$ , syntézního plynu a širokého spektra organických sloučenin [4].

## 1.5 Charakterizace materiálů

K charakterizaci hydrotalcitů a odvozených směsných oxidových materiálů se využívá více experimentálních technik a přístupů. V této práci budou probrány výsledky měření z technik, které poskytují obecně různé informace o materiálech.

Pro identifikaci přítomné krystalové fáze se používá rentgenová difrakce (XRD). Pomocí této techniky lze ověřit, že původní hydrotalcit byl opravdu převeden na směsný oxid. Dále lze zjistit přítomnost dalších fází jako příměsí. Pomocí termogravimetrie, jejíž podstatou je měření úbytku hmotnosti na definované teplotní rampě, lze zjistit, jakou teplotu je třeba

volit pro objemový přechod hydrotalcitové formy na příslušný směsný oxid. Tato teplota se poté označuje jako teplota kalcinace daného materiálu. Fyzikální adsorpce N<sub>2</sub> slouží pro stanovení adsorpčních izoterem a využívá se pro určení specifického povrchu a distribuce velikosti pórů v porézním materiálu.

Nejdůležitější experimentální techniky pro tuto práci jsou techniky teplotně programované desorpce a infračervená spektroskopie volených testovacích molekul. Tyto techniky přináší informace o charakteru povrchu, jmenovitě o struktuře a množství kyselých a bazických (v některých případech redoxních) center. Celý soubor dat z charakterizace materiálů poté slouží pro pochopení katalytického chování materiálů. Korelace katalytických dat a dat z charakterizace je základem k pochopení procesů probíhajících na povrchu směsných oxidových materiálů. V následujících kapitolách budou popsány základy jednotlivých experimentálních technik, s tím, že stěžejní techniky pro tuto práci, TPD a FTIR s testovacími molekulami pro určení acidobazických vlastností, budou probrány více podrobně.

## **1.5.1 Metody identifikace a popisu struktury**

### **1.5.1.1 Rentgenová difrakce (XRD)**

Rentgenová difrakce (XRD) je analytická technika, která se používá k určení struktury krystalu na atomové a molekulární úrovni. Krystalické atomy způsobují, že paprsek dopadajících rentgenových paprsků difraktuje do mnoha specifických směrů. Klíčovým prvkem všech difrakcí je úhel mezi dopadajícím a difraktovaným paprskem. Měřením úhlů a intenzity těchto difrakčních paprsků může krystalograf vygenerovat trojrozměrný obraz hustoty elektronů uvnitř krystalu. Z této hustoty elektronů lze určit uspořádání atomů v krystalu, stejně jako jejich chemické vazby, poruchy v krystalu a velikosti krystalů. XRD je nedestruktivní, rychlá a snadná metoda, která vyžaduje pouze malé množství vzorku [22].

Krystaly se skládají z rovin atomů a z periodického uspořádání jednotkových buněk, které tvoří krystalové mřížky. Pokud rentgenový paprsek dopadne na krystalovou mřížku, dojde k rozptylu. Rentgenová krystalografie je forma beze změny energie záření. Rentgenové záření s vlnovou délkou podobnou vzdálenostem mezi rovinami atomů může být odraženo tak, že úhel odrazu je roven úhlu dopadu. Tento jev je nazýván difrakce a je popsán Braggovým zákonem:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

kde  $d$  je vzdálenost mezi difrakčními rovinami,  $\theta$  (theta) je úhel dopadu,  $n$  je libovolné celé číslo a  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího rentgenového paprsku. Výstupní rentgenové paprsky mají stejnou energii a tudíž stejnou vlnovou délku jako příchozí rentgenové záření pouze se změněným směrem.

Rentgenové difraktometry se skládají ze základních prvků: zdroje monochromatického záření, tím může být rentgenová trubice nebo synchrotron a rentgenového detektoru. Rentgenové záření se generuje v katodové trubici zahříváním vlákna, čímž se získávají elektrony. Elektrony jsou urychlovány působením napětí, až se srazí s kovovou deskou. Když mají elektrony dostatečnou energii pro uvolnění vnitřních elektronů materiálu, vytvářejí se charakteristická rentgenová spektra [22].

Výsledkem analýzy XRD je difraktogram, ten ukazuje intenzitu jako funkci difrakčních úhlů. Identifikace materiálu pomocí analýzy XRD je založena na shodě mezi difrakčními úhly referenčního materiálu a daného vzorku, vzhledem k tomu, že každý minerál má jedinečnou sadu  $d$ -vzdáleností. Obvykle jsou tyto informace nedílnou součástí softwaru přístroje jako vnitřní knihovny [23]. Z difrakčních linií je možné určit i velikost krystalitů  $D$ , k jejich výpočtu se používá Scherrerův vztah:

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$$

kde  $\beta$  je rozšíření difrakční linie, které vychází z naměřené šířky difrakční čáry v polovině její maximální intenzity a přístrojové šířky linie,  $K$  je Scherrerova konstanta závislá na tvaru krystalitů.

### **1.5.1.2 Termogravimetrie (TG) a diferenciální termogravimetrie (DTG)**

Termogravimetrie (TG) je termoanalytická metoda, při které je měřena hmotnost vzorku jako funkce teploty při vhodně zvoleném teplotním programu. Technika měří úbytek hmotnosti materiálu buď v závislosti na rostoucí teplotě (lineární nárůst) nebo izotermicky jako funkce času v atmosféře dusíku, hélia, vzduchu, jiného plynu nebo ve vakuu. Toto měření poskytuje informace o fyzikálně-chemických jevech, jako jsou fázové přechody, adsorpce a desorpce, tepelný rozklad a chemické reakce, jako jsou oxidace nebo redukce.

Termogravimetrie se provádí na termogravimetrickém analyzátoru. TG analyzátor nepřetržitě měří hmotnost, zatímco teplota vzorku se mění v průběhu času. Teplota se obecně zvyšuje konstantní rychlostí, případně je u některých aplikací teplota regulována pro konstantní ztrátu hmotnosti.

Termogravimetrické údaje jsou sestaveny do grafu závislosti hmotnosti nebo její procentuální hodnoty vztažené k počáteční hmotnosti na ose y proti teplotě nebo času na ose x. Výsledný graf je označován jako TG (příp. TGA) křivka. První derivace křivky TG (křivka DTG) se provádí s cílem určit inflexní body původní závislosti, což je užitečné pro hlubší interpretace. Lokální maxima na DTG křivce odpovídají největší změně hmotnosti v daných intervalech teplot.

Tepelná gravimetrická analýza může být spojena s hmotnostním spektrometrem (MS) nebo také s infračerveným spektrometrem FTIR [24].

### 1.5.1.3 N<sub>2</sub>-fyzisorpce

Teorie Brunauer-Emmett-Teller (BET) vysvětluje fyzikální adsorpci molekul plynu (adsorbátu) na pevných látkách (adsorbentech) a slouží jako základ pro výpočet specifického povrchu materiálů a k charakterizaci porozity. Teorie BET vznikla rozšířením Langmuirovy izotermy (pro monovrstevnou adsorpci) a vztahuje se na systémy vícevrstvé adsorpce.

Adsorpce probíhá, pokud jsou interakce mezi částicemi a povrchem dostatečně silné. Pokud jde o nekovalentní van-der-Waalsovy síly, pak probíhá fyzikální adsorpce (fyzisorpce). Fyzisorpce je charakterizována interakční energií nižší než 40 kJ/mol. Většinou je vratná a rovnováha se ustanovuje rychleji než u chemické adsorpce (chemisorpce). Chemisorpce nastává tvorbou chemických vazeb, které jsou charakterizovány disociačními energiemi vyššími než 40 kJ/mol. Tvorba chemické vazby vyžaduje překonání aktivační bariéry. Významnou roli u chemisorpcí hrají kovalentní interakce, tzn. mezi plynem a povrchem adsorbentu dochází k vytvoření chemické vazby.

Stanovení se obvykle provádí při teplotě varu kapalného dusíku (77 K), lze použít i jiné plyny jako jsou například argon nebo oxid uhličitý. Množství adsorbovaného plynu koreluje s celkovou plochou povrchu (reaktivní plocha) [25].

BET izoterma má tvar:

$$\frac{n_a}{n_{am}} = \frac{C \cdot (p/p_0)}{(1 - p/p_0) \cdot (1 - p/p_0 + C \cdot (p/p_0))}$$

kde  $n_{am}$  je počet molekul tvořících monovrstvu,  $p/p_0$  je relativní tlak plynu a  $C$  je konstanta charakterizující rozdíl interakčních energií. Rovnice se používá pro rozmezí relativního tlaku 0,05 až 0,3, kde se nevyskytuje kapilární kondenzace [26].

Využitím BET izotermy a parametru  $n_{am}$  lze určit specifický povrch  $S$  dle rovnice:

$$S = n_{am} \cdot N_A \cdot \sigma$$

kde  $N_A$  je Avogadrovo číslo a  $\sigma$  je plocha průřezu jedné molekuly adsorbátu.

Před stanovením specifické plochy vzorku je nutné odstranit plyny, které se během zpracování, manipulace a skladování mohou fyzikálně (příp. chemicky) adsorbovat na povrch. Pokud nedojde k odplynění, může být specifický povrch snížen, protože plocha povrchu je pokrytá molekulami dříve adsorbovaných plynů. Odplyňování mnoha látek se často provádí při zvýšené teplotě aplikací vakua, čištěním vzorku v tekoucím proudu nereaktivního suchého plynu nebo metodou desorpce-adsorpce [25].

## **1.5.2 Metody studia adsorpčních a aktivních center**

### **1.5.2.1 Teplotně programová desorpce (TPD)**

Mezi teplotně programované metody charakterizace materiálů patří teplotně programovaná redukce (TPR), oxidace (TPO), dále pak povrchová reakce (TPSR, temperature programmed surface reaction) a teplotně programovaná desorpce (TPD), která bude v této kapitole podrobně popsána [27].

Teplotně programovaná desorpce (TPD) je jednou z nejrozšířenějších a nejpoužívanějších metod. TPD se používá k identifikaci a analýze změn koncentrace molekul plynu desorbovaných z povrchu vzorku při atmosférickém tlaku (v heliové atmosféře). Používá se nejčastěji k charakterizaci počtu a síly kyselých a bazických center na povrchu materiálu [28, 29].

TPD sestává z několika kroků, které zahrnují (i) odstranění vody a dalších adsorbovaných látek z povrchu materiálu pomocí proudu inertního plynu (obvykle He, N<sub>2</sub>) při zvýšené teplotě, (ii) adsorpci jednoho nebo více druhů molekul na povrchu vzorku při vhodné teplotě (obvykle pokojové; v závislosti na síle interakce s povrchem může být nižší i vyšší), (iii) proplach inertem po adsorpci za účelem odstranění fyzikálně adsorbovaného plynu, a (iv) ohřívání vzorku na definované teplotní rampě s lineárním nárůstem teploty, kdy se sleduje desorpce z povrchu zpět do plynné fáze pomocí vhodného detektoru [30].

Při adsorpci přicházejí atomy do styku s povrchem, adsorbují se na něj. Dochází tak k minimalizaci energie částic na fázovém rozhraní pevná látka-plyn. Molekuly plynu jako takové jsou pro danou teplotu ve stavu o minimální energii. U atomů v pevné fázi jsou rozdíly mezi atomy uvnitř objemu a atomy na fázovém rozhraní. Atomy nebo ionty kovů na fázovém rozhraní jsou často koordinačně nenasycené a vazbou s atomem nebo molekulou plynu snižují svoji energii. Vazebná energie se mění s kombinací adsorbátu a adsorbentu. Pokud se povrch

zahřívá, energie přenesená na adsorbované molekuly způsobí, že se desorbují zpět do plynné fáze. Teplota, při které k tomu dochází, se označuje jako teplota desorpce. V ideálním případě lze na výsledné TPD křivce pozorovat více příspěvků s různými teplotami desorpce odhalující přítomnost několika center s různými interakčními energiemi, resp. přítomnost center s různou kyselostí, respektive bazicitou na povrchu materiálu.

U TP technik se často pro detekci používá teplotně vodivostního detektoru (TCD). Kombinace s hmotnostním spektrometrem (MS), umožňuje stanovit zvlášť hmoty pro směsi plynů. MS je analytická technika, kde dochází k ionizaci chemických sloučenin, to způsobuje rozpadnutí molekul vzorku na nabitě fragmenty a třídění iontů na základě poměru jejich hmotnosti k náboji ( $m/z$ ). Vzorek může být pevná látka, kapalina nebo plyn. Hmotnostní spektrometr se skládá z iontového zdroje, hmotnostního analyzátoru a detektoru. Hmotnostní spektrometrie se používá v mnoha různých oblastech a aplikuje se na čisté vzorky i směsi. Využívá se k určení elementárního nebo izotopového popisu vzorku, určení hmotností částic a molekul a k objasnění chemických struktur molekul [31].

Současně může být hmotnostním spektrometrem měřeno několik hmotností a ze změny intenzity každého zaznamenaného hmotnostního fragmentu jako funkce času nebo teploty lze získat desorpční křivku jednotlivých plynů. Pro sledovaný plyn (testovací molekulu), plocha pod desorpční křivkou je úměrná původně adsorbovanému množství, tj. úměrná množství adsorpčních center na povrchu vzorku. Poloha vrcholu (teplota píku) souvisí s pevností vazby na povrch, s desorpční energií. Jestliže existuje více než jeden vazebný stav molekuly na povrchu s výrazně odlišnými desorpčními energiemi, pak to vede ke vzniku vícečetných vrcholů v TPD spektru [28]. Při použití MS detekce, je citlivost techniky velice dobrá s dosažitelnými detekčními limity pod 0,1%.

K získání podrobnějších informací lze výsledky z TPD experimentů kombinovat s výsledky dalších technik za účelem identifikace struktury adsorpčních center a určení síly vazby s molekulami. Jde například o nukleární magnetickou resonanci (NMR), adsorpční kalorimetrii a infračervenou spektroskopii (FTIR). Mezi nimi je FTIR spektroskopie nejužitečnější technikou pro identifikaci struktury kyselých a bazických center na zkoumaných směsných oxidických nosičích.

### **1.5.2.2 Infračervená spektroskopie (FTIR)**

Infračervená spektroskopie (IR), případně infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), zahrnuje interakci infračerveného záření s molekulami. Měří se absorpce



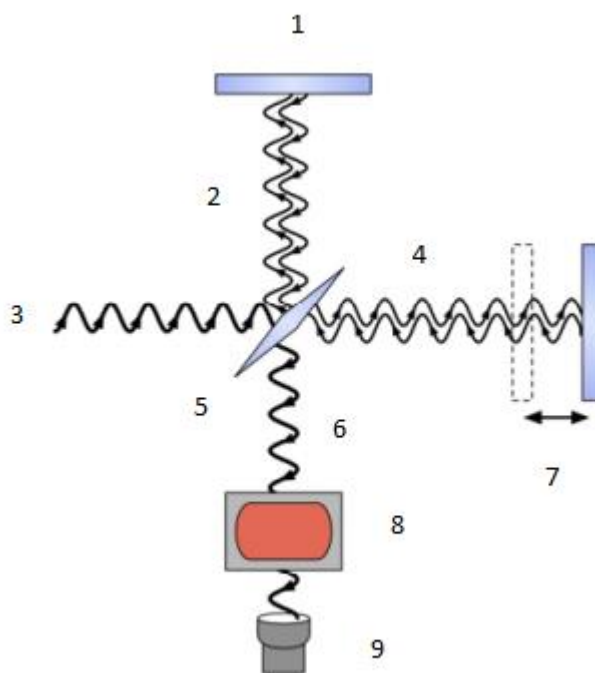
elektromagnetického záření v oblasti  $14000 - 10 \text{ cm}^{-1}$ , která je spojena se změnou rotačně-vibračních stavů molekul. Infračervená oblast se dělí na oblast blízkou ( $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ;  $0,8 - 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ ), střední (přibližně  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2,5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$ ) a vzdálenou ( $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ;  $25 - 1000 \text{ }\mu\text{m}$ ). Podmínkou vzniku infračerveného spektra je přítomnost dipólového momentu v molekule. Absorpce souvisí se změnou dipólového momentu a možností přechodu mezi energetickými hladinami. V důsledku toho se vibrační energie molekul přenášejí ze základního stavu na excitovaný stav.

Pokud je vzorek vystaven infračervenému světlu, molekuly vzorku absorbují záření specifických vlnových délek. Průchodem infračerveného záření vzorkem, absorbují chemické vazby různé frekvence infračerveného záření. Proto analýzou infračerveného spektra lze získat bohaté informace o struktuře molekul. Infračervená spektroskopie je schopna analyzovat vzorky v jakékoliv fázi (kapaliny, pevné látky nebo plynu) a může být použita samostatně nebo v kombinaci s jinými přístroji. Jedná se o nedestruktivní metodu [32]. V případě plynné molekuly je infračervené spektrum rotačně-vibračním spektrem. V případě kapalin a pevných látek, kde je znemožněn rotační pohyb molekul, jde o samostatné vibrační spektrum. To lze přirovnat k soustavě lineárních harmonických oscilátorů [33].

Metodu lze použít ke kvalitativnímu i kvantitativnímu rozboru chemických látek. Lze určit typ sloučeniny, funkční skupiny, počet a pozice substitučních skupin. Nejčastěji se měří spektra ve střední infračervené oblasti. Ve střední oblasti infračerveného záření lze pozorovat změnu vibrace tzv. funkčních skupin v molekule, jako např. CO, CN, CH, OH, CCl. Ve střední oblasti lze dále při nižších vlnočtech pozorovat tzv. otisk palce (fingerprint), spřažené vibrace v molekulách, který slouží pro identifikaci složitějších organických molekul. Skupinové frekvence jsou vibrace, které jsou spojeny s určitými funkčními skupinami. Je možné identifikovat funkční skupinu molekuly porovnáním její vibrační frekvence na infračerveném spektru se spektry již uloženými [34].

Molekuly mohou vibrovat mnoha způsoby. Pro molekuly s počtem atomů  $N$  mají lineární molekuly  $3N - 5$  vibračních stupňů, zatímco nelineární molekuly mají  $3N - 6$  vibračních stupňů (také nazývaných vibrační stupně volnosti). Jednoduché diatomové molekuly mají pouze jednu vazbu a pouze jeden vibrační stupeň. Je-li molekula symetrická, např.  $\text{N}_2$ , pás není pozorován v IR spektru, ale pouze v Ramanově spektru. Asymetrické diatomové molekuly s dipólmomentem, např. CO a NO, absorbují v IR.

Nejčastěji používaný přístroj je infračervený spektrometr s Fourierovou transformací. Dalším IČ spektrometrem je disperzní dvoupraskový, který se již dnes prakticky nepoužívá. Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR) je upřednostňován před disperzním spektrometrem, díky své schopnosti pracovat se všemi frekvencemi současně, což zkracuje čas potřebný pro analýzu a poměr signálu k šumu spektra je výrazně vyšší než u disperzních infračervených spektrometrů. FTIR spektrometr se skládá ze zdroje, interferometru, detektoru, zesilovače, konvertoru a počítače. Zdroj generuje záření, které prochází vzorkem přes interferometr a dosáhne detektoru. Potom je signál zesílen a převeden na digitální signál zesilovačem a převodníkem. Nakonec je signál přenesen do počítače, ve kterém je prováděna Fourierova transformace. Na rozdíl od monochromátoru, který je používán v disperzním spektrometru, FTIR používá Michelsonův interferometr. Interferometr rozděluje příchozí infračervený paprsek na dva paprsky, jejichž dráhy jsou odlišné. Jedno zrcadlo je stacionární a druhé zrcadlo je pohyblivé. Délka dráhy prvního paprsku je pevně daná a dráha druhého paprsku se mění s pohybem zrcadla. Tím vzniká rozdíl optické dráhy mezi těmito dvěma paprsky. Poté, co se paprsky odrazí zpět, rekombinují, interferují a výsledkem je interferogram. Interferogram zobrazí signál jako funkci rozdílu optické dráhy. V dalším kroku se převede pomocí Fourierovy transformace na spektrum intenzity signálu vs. vlnová délka. Detektory používané ve spektrometrech FTIR jsou hlavně pyroelektrické a fotovodivostní detektory. Fotovodivostní detektory poskytují lepší citlivost a rychlejší analýzu než pyroelektrické detektory. Pro chlazení fotovodivostních detektorů je však potřeba kapalný dusík [35].



Obrázek 2: Schéma FTIR spektrometru [36]

(1) stacionární zrcadlo; (2) rozdělený paprsek; (3) zdroj světla; (4) zpožděný rozdělený paprsek; (5) rozdělovač paprsků; (6) rekombinovaný paprsek; (7) pohyblivé zrcadlo; (8) vzorek; (9) detektor

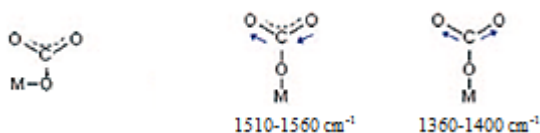
### 1.5.2.3 Využití testovacích molekul pro popis acidobazických vlastností

Testovací (probe) molekuly přináší informace o množství, struktuře kyselých a bazických center, a případně o jejich distribuci (tzn. populaci jednotlivých kyselých, či bazických center). Pomocí těchto nepřímých informací lze určit rozdíly u testovaných vzorků směsných oxidů a v ideálním případě lze popsat vlivy syntézy na množství a populaci jednotlivých center.

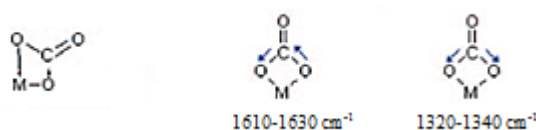
Adsorpce  $\text{CO}_2$  je jedním z nejlepších způsobů ke studiu bazicity směsných oxidů. Vzhledem k charakteru se  $\text{CO}_2$  váže silně (chemisorpce) na bazická centra, která představují povrchové ionty  $\text{O}^{2-}$  s různou strukturou. Adsorpce  $\text{CO}_2$ , jako Lewisovy kyseliny, na bazických centrech vede k tvorbě několika forem uhličitánů, které jsou zobrazeny na Obrázku 3 [4, 36-38]. Monodentátní, bidentátní a bikarbonátové uhličitany mohou být detekovány FTIR spektroskopii v oblasti  $1700 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  (asymetrické a symetrické valenční vibrace). Monodentátní uhličitán je tvořen na nízkokoordinovaných kyslíkových aniontech  $\text{O}^{2-}$  představující tak silně bazická centra. Bidentátní uhličitany se tvoří na párech kov-kyslík  $\text{Me}^{n+}\text{-O}^{2-}$  (kde  $n = 2$  nebo  $3$ ). Tyto páry jsou označovány jako středně silná bazická centra.

Tvorba bikarbonátových aniontů vyžaduje přítomnost povrchových hydroxylitových skupin, které mohou být považovány za slabé báze u zkoumaných směsných oxidických materiálů. Evakuace vzorku při pokojové teplotě a zvyšujících se teplotách a následné zaznamenání FTIR spekter dává náhled na stabilitu každého komplexu. Kombinace FTIR a TPD probe molekuly CO<sub>2</sub> pak poskytuje kvalitativní a kvantitativní informace o bazických centrech na povrchu oxidického materiálu. Vedle relativně silných vazeb CO<sub>2</sub> na bazická centra se dále může CO<sub>2</sub> slabě vázat (fyzisorpce) na kyselá centra, které představují povrchové ionty kovů Me<sup>n+</sup>. Ve FTIR lze pak pozorovat pásy odpovídající i těmto slabě vázaným molekulám CO<sub>2</sub> na kationtech (lineární komplexy), v oblasti vlnočtů kolem 2400 – 2200 cm<sup>-1</sup> (asymetrická valenční vibrace). Takové komplexy se tvoří jen při rovnovážných tlacích plynu [39]. Komplexy CO<sub>2</sub> s kationty nejsou díky své nízké stabilitě zahrnuty v TPD experimentu.

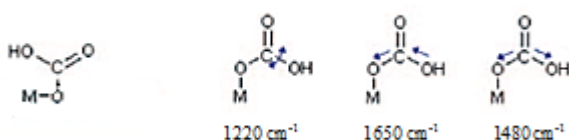
#### Unidentátní uhličitany: Silně bazická centra



#### Bidentátní uhličitany: Středně silná bazická centra



#### Bikarbonáty: Slabá bazická centra

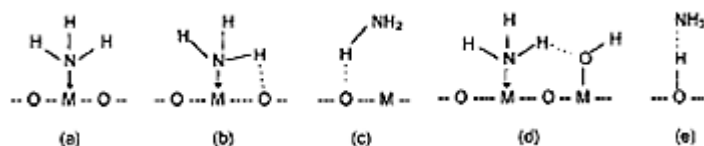


Obrázek 3: Komplexy CO<sub>2</sub> na bazických centrech a oblasti ve FTIR, kde se vyskytují [37]

Adsorpcí NH<sub>3</sub> je možné studovat kyselost směsných oxidů. Vzhledem k charakteru se NH<sub>3</sub> váže silně (chemisorpce) na kyselá centra, která představují povrchové ionty Me<sup>n+</sup> různého druhu. NH<sub>3</sub>, jako Lewisova báze, může poskytnout volný elektronový pár na dusíku pro tvorbu relativně stabilních komplexů s kationty kovů. Dále může amoniak interagovat slabě (fyzisorpce) s bazickými centry na povrchu oxidu díky vodíkovým vazbám.

Ve FTIR lze pozorovat pásy amoniaku interagujícího s kyselými centry prostřednictvím silných vazeb a bazickými centry prostřednictvím slabých vazeb. Spektra jsou poněkud komplexní [40]. V oblastech okolo  $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  lze pozorovat asymetrické valenční vibrace NH skupin. V oblastech okolo  $3300 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  to jsou pásy odpovídající symetrické valenční vibraci HN skupin. V nižších oblastech vlnočtů jsou pozorovány pásy deformačních vibrací  $\text{NH}_3$ . Pás s maximem na  $1600 \text{ cm}^{-1}$  je přiřazován asymetrické vibraci  $\text{NH}_3$  a pás s maximem  $1130 \text{ cm}^{-1}$  symetrické vibraci  $\text{NH}_3$ . Hlavní frakce amoniaku, stabilní ve vakuu až do  $473 \text{ K}$ , je připisována molekulám  $\text{NH}_3$  koordinovaným přes dusík na kationtech jako centrech lewisovských kyselin. Na Obrázku 4 jsou zobrazeny možné struktury amoniaku na adsorpčních místech směsných oxidů. Chemisorbovaný  $\text{NH}_3$  interaguje prostřednictvím dusíkového páru s centry Lewisových kyselin reprezentovanými nenasycenými kovovými kationty a kde je to výhodné, současně interaguje prostřednictvím vodíkové vazby s blízkým bazickým kyslíkem nebo hydroxylovou skupinou. Nejčastějšími strukturami byly navrženy struktury b a d, kde koordinovaný amoniak interaguje prostřednictvím volného páru s kationtem a současně prostřednictvím vodíkové vazby se sousedním atomem kyslíku. Kationty jako Lewisova kyselá centra, která koordinují amoniak, vykazují různě vysokou kyselost. Indikátorem síly kyselých center je tepelná stabilita amoniaku ve vakuu, který byl zcela odstraněn pouze evakuací až při  $523 \text{ K}$ . Bylo zjištěno, že reverzibilní frakce amoniaku může být připsána amoniaku, slabě vázanému přes vodík buď k bazickým povrchovým kyslíkům, nebo k hydroxylům (struktury c a e na Obrázku 4). Je třeba poznamenat, že jistá část molekul amoniaku může podlehnout heterolytické disociaci na párech  $\text{Me}^{n+} - \text{O}^{2-}$  zahrnující silně bazický  $\text{O}^{2-}$ , což souvisí se vznikem pásu okolo  $1500 \text{ cm}^{-1}$ .

TPD amoniaku se často používá jako hlavní metoda charakterizace obsahu kyselých center. Jeho malá molekulární velikost dovoluje průnik amoniaku do všech pórů pevných látek. Vzhledem k tomu, že většina chemisorbovaného  $\text{NH}_3$  interaguje s kyselými centry na povrchu oxidu, lze pomocí metody TPD stanovit jejich koncentraci. Komplexy  $\text{NH}_3$  s bazickými centry nejsou díky nižší stabilitě zahrnuty v TPD experimentu. Kvůli několika možným vazebným podmínkám se komplexy amoniaku mohou lišit svoji strukturou a stabilitou. Na základě maxima teploty desorpce na TPD křivce lze usuzovat na sílu kyselého centra a v případě přítomnosti více maxim na přítomnost několika center s různou interakční energií.



Obrázek 4: Komplexy  $\text{NH}_3$  na kyselých centrech [41]

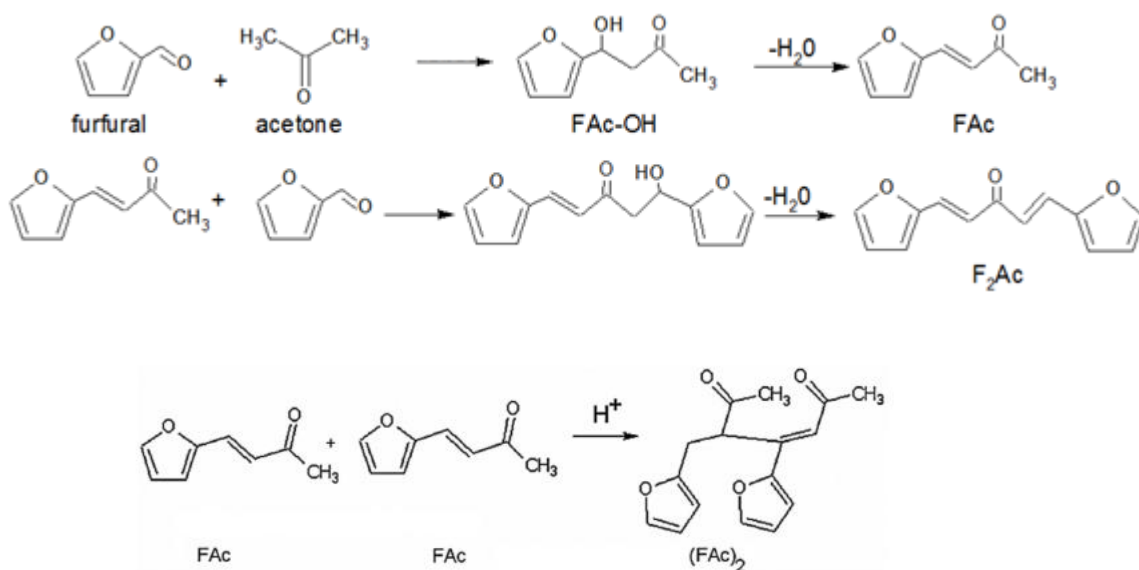
## 1.6 Acidobazické reakce – aldolová kondenzace

Výroba chemických látek a paliv z obnovitelných zdrojů je klíčovou technologickou výzvou pro moderní společnost na počátku 21. století [41]. Energií lze obecně rozdělit na dvě skupiny: obnovitelné a neobnovitelné zdroje. Vzhledem k neustále rostoucí spotřebě neobnovitelných zdrojů je velká snaha nahradit ji zdroji obnovitelnými. Neobnovitelné zdroje energie jsou často označovány jako fosilní paliva, které zahrnují ropu, uhlí a zemní plyn. Obnovitelné zdroje lze rozdělit na biopaliva první a druhé generace. Biopaliva první generace se vyrábí ze zdrojů pro potravinářský průmysl (bionafta, bioethanol) a biopaliva druhé generace se vyrábí z rostlinné biomasy, která obsahuje lignocelulózu. Hlavními složkami lignocelulózy jsou celulóza a hemicelulóza. Hemicelulóza představuje výchozí materiál pro výrobu furfuralu, který obsahuje heteroaromatický furanový kruh a aldehydovou funkční skupinu. Furfural může být použit pro výrobu chemických látek a paliv. Toho lze dosáhnout přímou hydrogenací, tímto způsobem lze získat pěti až šesti uhlíkové uhlovodíky, které jsou ale jako palivo nevhodné. Naproti tomu aldolová kondenzace furfuralu s acetonem vytváří uhlovodíky o třinácti uhlících, které mohou být následně po hydrogenaci transformovány důkladnou hydrodeoxygenací na vysoce kvalitní motorovou naftu [39].

Aldolová kondenzace aldehydů a ketonů je dobře známou reakcí organické syntézy a probíhá v přítomnosti katalyzátorů, buď s bazickými, nebo kyselými vlastnostmi. Nejčastěji se pro tuto reakci používají zásadité katalyzátory, protože mají vysokou aktivitu při konverzi výchozích látek a vysokou selektivitu k požadovaným reakčním produktům s dlouhým uhlíkovým řetězem [42]. Běžně se kondenzace prováděla s použitím homogenních katalyzátorů, převážně  $\text{NaOH}$ . To ale přináší několik problémů, jako je obtížná regenerace katalyzátoru a koroze výrobních zařízení. V poslední době proto došlo k posunu směrem k heterogenním katalyzátorům [39]. Heterogenní katalyzátory jsou ekonomicky výhodné a šetrné k životnímu prostředí, navíc je lze recyklovat pro opětovné použití a zabránit tak problémům s kontaminací prostředí [10]. Bazické heterogenní katalyzátory představují často

oxidy a směsi oxidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin, případně oxidy přechodových kovů.

Mechanismus aldolové kondenzace, která probíhá s využitím bazických katalyzátorů, je naznačen na Obrázku 5. Mechanismus začíná deprotonací acetonu, který tvoří karboniový hydroxylový iont. Ten následně reaguje s karbonylovou skupinou furfuralu za vzniku C8 monomeru (4- (furan-2-yl) -4-hydroxybutan-2-on). Tento monomer C8 snadno dehydratuje za vzniku (4- (2-furyl) -3-buten-2-onu, FAc) a následnou kondenzací reaguje s jiným furfurem za vzniku furfural acetonového dimeru C13 (1,4-pentadien-3- di-2-furanyl, F<sub>2</sub>Ac). FAc je hlavní sloučeninou a jeho selektivita se zvyšuje lineárně se zvyšující konverzí furfuralu [39, 42, 43]. Při využití kyselé katalýzy, např. pomocí zeolitů v protonové formě [44], je charakteristickou vlastností tvorba těžšího reakčního produktu (FAc)<sub>2</sub>. Ten je tvořen dimerizací FAc meziproductu, a není tak přímým kondenzačním produktem aldolu. Dále je možná samovolná kondenzace acetonu, probíhá v malém rozsahu a vede k diacetonovému alkoholu (DAA), který je následně dehydratován a poskytuje mesityl oxid [41].



Obrázek 5: Základní schéma aldolové kondenzace [42, 46]

## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité tlakové lahve

Přehled použitých plynů je uveden v Tabulce 1. Plyny byly použity u teplotně programovaných technik a pro FTIR měření.

Tabulka 1: Přehled použitých plynů

Tlaková lahev	Chemický vzorec	Čistota	Výrobce
helium	He	5,0	Linde Gas, a.s.
10 % oxid uhličitý v heliu	10 % CO <sub>2</sub> v He	Nosný plyn 5,0	Linde Gas, a.s.
5 % amoniak v heliu	5 % NH <sub>3</sub> v He	Nosný plyn 5,0	Linde Gas, a.s.

### 2.2 Studované materiály, kalcinace a chemická analýza

#### 2.2.1 MgFe směsné oxidy s různým Mg/Fe poměrem

Syntéza byla provedena Ing. Zdeňkem Tišlerem (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, Litvínov; UniCRE).

Směsné oxidy MgFe byly syntetizovány koprecipitační metodou. Syntetizováno bylo 8 vzorků, v teoretických molárních poměrech Mg/Fe 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 8:1 a 10:1.

Hydrotalcity MgFe byly syntetizovány při teplotě 60 °C v dávkovacím reaktoru Syrris Globe (Syrris Ltd.) vybaveného dvěma pístovými čerpadly a lopatkovým míchadlem. Roztok kationtů byl připraven rozpuštěním Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O a Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (Lach-Ner, s.r.o.) v deionizované vodě. Celková koncentrace kationtů byla udržována na hodnotě 1 mol·dm<sup>-3</sup>. Množství konkrétního dusičnanu a vody záviselo na požadovaném molárním poměru Mg/Fe výsledného hydrotalcitu/oxidu. Alkalický roztok byl připraven rozpuštěním KOH a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> v deionizované vodě (2 mol·dm<sup>-3</sup>, 0,2 mol·dm<sup>-3</sup>).

Do reaktoru byl přidáván roztok kationtů (30 ml·min<sup>-1</sup>) současně s alkalickým roztokem (50 ml·min<sup>-1</sup>), přičemž pH směsi bylo udržováno na hodnotě 9,5. Směs byla intenzivně míchána při 250 otáčkách za minutu. Po přidání celého množství roztoku kationtů byla reakční směs ponechána 24 hodin při stejné teplotě a při stejné intenzitě míchání. Vzniklý hydrotalcit byl filtrován lisováním za použití filtrační desky S15N (Hobra, s.r.o.) a



promyt deionizovanou vodou, dokud hodnota pH filtrátu neklesla na 7, potom byl sušen po dobu 24 hodin při 65 °C. Nakonec byl hydrotalcit umístěn do muflové pece a zahříván při teplotním gradientu 5 °C/min na teplotu 500 °C po dobu 3 hodin. Takto provedeným teplotním žháním byl získán výsledný směsný oxid.

### **2.2.2 MgFe směsné oxidy s různým aniontovým prekurzorem**

Syntéza byla provedena Bc. Alenou Jílkovou na Katedře fyzikální chemie, Fakultě chemicko-technologické, Univerzity Pardubice.

Hydrotalcity MgFe s různým aniontovým prekurzorem byly syntetizovány stejnou metodou, tedy koprecipitací, jako směsné oxidy jednotlivých Mg/Fe poměrů. Zdrojovými sloučeninami byl opět použit roztok kationtů ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  v deionizované vodě) a alkalický roztok (KOH a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  v deionizované vodě). pH bylo udržováno na hodnotě 10. Po 24 hodinovém zrání byla výsledná směs zfiltrována a promyta redestilovanou vodou. Proces byl opakován, dokud hodnota pH neklesla na 7. Následně byla směs sušena 24 hodin při teplotě 80 °C. Konečná příprava byla stejná jako u syntézy poměrů Mg/Fe. Vzorky byly připraveny v teoretickém poměru Mg/Fe 3:1 s následujícími aniontovými prekurzory:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ .

### **2.3 Rentgenová difrakce (XRD)**

Rentgenová difrakce původních MgFe hydrotalcitů a odvozených směsných oxidů s různými Mg/Fe poměry byla provedena Ing. Lenkou Pelíškovou (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, Ústí nad Labem; UniCRE) na difraktometru D8 Advance Eco (Bruker) využívajícího  $\text{Cu-K}\alpha$  záření. Měření probíhalo v rozsahu  $2\theta$  od 5 do 70° se skenovací rychlostí 0,02°/s, při napětí 40 kV a velikosti proudu 25 mA.

Vzorky s různými aniontovými prekurzory byly analyzovány doc. Ing. Ludvíkem Benešem, CSc. (Společná laboratoř chemie pevných látek Akademie věd České republiky a Univerzity Pardubice) pomocí difraktometru D8 Advance (Bruker AXS GmbH). Opět bylo využito  $\text{Cu K}\alpha$  záření a sekundární grafitový monochromátor.

### **2.4 Termogravimetrie (TG) a diferenciální termogravimetrie (DTG)**

Termogravimetrie a diferenciální termogravimetrie byla provedena Mgr. Romanou Velvarskou (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, Záluží u Litvínova; UniCRE).

Analýzy byly měřeny v inertní atmosféře ( $\text{N}_2$ ) pomocí analyzátoru od firmy Texas Instrument - řada Discovery. Měření bylo provedeno z počáteční teploty 40 °C na teplotu

850 °C, rychlostí ohřevu 10 °C/min. Kvalitativní analýza byla provedena společným hmotnostním spektrometrem Pfeiffer-Vacuum OmniStar GSD 320.

## 2.5 N<sub>2</sub>-fyzisorpce

Adsorpce dusíku byla naměřena Ing. Janem Šafářem, CSc. (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, Záluží u Litvínova; UniCRE).

Specifický povrch a charakter pórů katalyzátorů byly stanoveny při teplotě kapalného dusíku, na přístroji Autosorb IQ Station 1 (Quantachrome). Před měřením byly vzorky odplyněny ve vakuu při 473 K po dobu 2 hodin. K vyhodnocení byla použita BET adsorpční izoterma. Pro určení distribuce pórů bylo využito BJH metody.

## 2.6 Infračervená spektroskopie (FTIR)

### 2.6.1 Příprava tenkých samonosných destiček

Vzorky směsných oxidů MgFe byly rozmělněny ve třecí achátové misce. Prášek byl poté pomocí štětce nanesen na kovovou matici. Matrice byla vložena do lisovací formy a následovalo lisování po dobu přibližně 3 – 5 minut při pracovním tlaku přibližně 15 MPa. Vytvořená destička byla nakonec oříznuta na požadovaný rozměr (cca 1x1,5 cm) a zvážena na digitálních vahách. Pro měření IČ spekter musí paprsek destičku prosvítit, aby na detektor dopadla dostatečně velká intenzita světla. Experimentálně bylo zjištěno, že optimální plošná hustota destiček vzorků pro transmisní IČ měření se pohybuje v rozmezí 5 – 15 mg·cm<sup>-2</sup>.

### 2.6.2 Měření IČ spekter

Měření bylo provedeno na FTIR spektrometru Nicolet 6700 (Nicolet Instrument Corp.) vybaveným fotovodivostním MCT/A detektorem, který bylo nutno vždy vychladit kapalným dusíkem. IČ spektra byla měřena v rozsahu vlnových délek 4650 – 650 cm<sup>-1</sup> s rozlišením 1 cm<sup>-1</sup> (každé spektrum bylo získáno jako průměr z 32 načtení). Destičky byly umístěny do skleněného nosníku, který byl vyroben pro tři vzorky. Nosník se vzorky byl umístěn do skleněné home-made aparatury s kyvetou s CaF<sub>2</sub> okny. Vzorky byly nejprve změřeny za pokojové teploty a atmosférického tlaku. Poté opět za RT, ale ve vakuu. Vakuum bylo zajišťováno použitím membránové (MPV 030, PFEIFFER Vacuum) a turbomolekulární pumpy (TPD 020, PFEIFFER Vacuum). V dalším měření byla postupně zvyšována teplota, kvůli odstranění možných adsorbovaných nečistot a vody, které by mohly negativně ovlivnit měření adsorpce/desorpce testovacích molekul. Teplota byla zvyšována na 100, 150, 200,

250, 350 a 450 °C. Vzorky byly vždy na 5 minut vloženy do pece a potom následovalo měření spekter. Pro měření adsorpce a desorpce CO<sub>2</sub> a NH<sub>3</sub> byly vzorky nechány v peci při teplotě 450 °C přes noc. Ráno byly vzorky zchladnuty na RT a následně bylo nadávkováno přibližně 100 mbar CO<sub>2</sub>. Tlak byl sledován pomocí tlakové měřky PFEIFFER Vacuum CMR 261. Po ustálení adsorbovaného množství CO<sub>2</sub> byl vzorek změřen. Pro měření desorpce byla použita funkce MACRO (8 scanů), která zaznamenávala postupnou desorpci CO<sub>2</sub> ze vzorku po dobu přibližně 30 minut. Nakonec byly vzorky umístěny na 5 minut při 100 °C do pece a znovu bylo změřeno spektrum. Stejným způsobem byla měřena adsorpce a desorpce NH<sub>3</sub>, ovšem s jedním rozdílem. Po desorpci NH<sub>3</sub> byly vzorky umístěny do pece na 5 minut nejprve při 100 °C, poté ještě jednou na 5 minut při 200 °C.

Nicolet 6700 je plně automatizovaný spektrometr zaměřený na výkon a flexibilitu. FTIR spektrometr se používá, jak pro výzkumné, tak rutinní experimenty. Spektrometr Nicolet 6700 může být konfigurován pro více spektrálních rozsahů. Teplota zdroje je řízena elektronicky. Spektrometr využívá dynamického uspořádání pro zajištění vysokého rozlišení. Komponenty Nicolet FTIR, včetně optiky, zaručují výbornou reprodukovatelnost a stabilitu. Přístroj obsahuje velké množství možností pro ovládání optických filtrů, polarizátorů a zrcadel pro specifické aplikace prostřednictvím softwaru OMNIC. Jeho kompaktní optická dráha minimalizuje délku dráhy paprsku a zlepšuje spektrální výkonnost tak, že omezuje počet odrazů paprsků, což se projeví ve vysoce reprodukovatelných výsledcích.

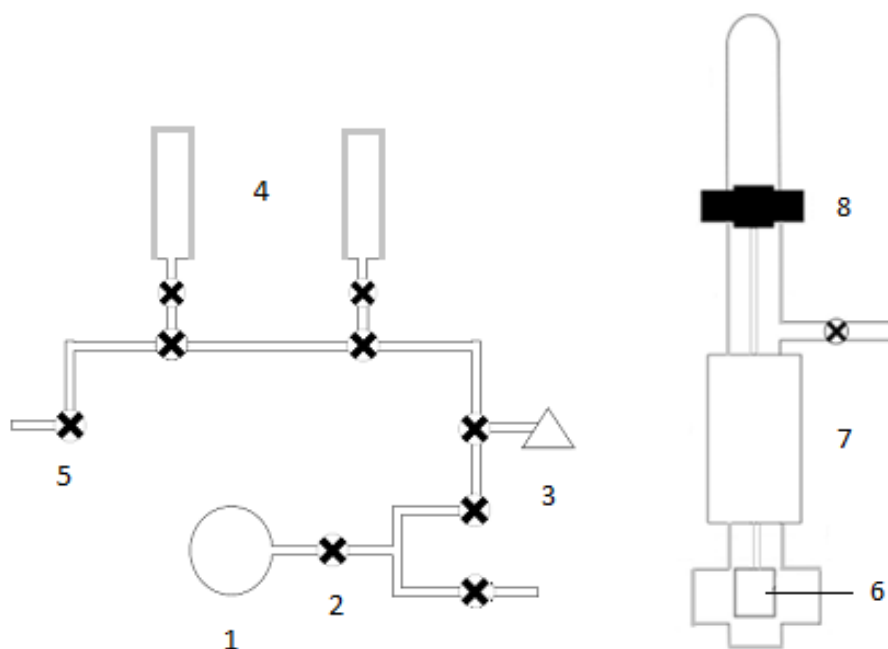


Obrázek 6: FTIR spektrometr Nicolet 6700

### 2.6.3 Popis aparatury

Skleněná vakuová aparatura se skleněnými  $\text{CaF}_2$  okny se skládá z několika částí. Hlavní část tvoří tubus vyrobený z křemenného skla. Součástí tubusu je pec, která slouží k ohřívání vzorků. Tepelná úprava je zajištěna pomocí vinutého odporového drátu s keramickou izolací. Teplota je regulována PID regulátorem, teplota je měřena termočlánkem umístěným v kapiláře v těsném kontaktu k tubusu. Skleněný nosník slouží k manipulaci přemísťování vzorků z pece do paprsku. K manipulaci nosníku přispívá magnet, který je na tubus nasazen.

V dávkovacím prostoru v zadní části aparatury jsou umístěny zásobní nádoby s plyny potřebnými pro daný experiment. Na aparaturu je dále připevněná tlaková měrka PFEIFFER Vacuum. K odstranění plynů z aparatury se používá turbomolekulární (TPD 020) a membránová (MPV 030) vývěva od stejné firmy PFEIFFER Vacuum.



Obrázek 7: Vakuová aparatura pro měření FTIR spekter adsorpčních komplexů plynů na pevných látkách

(1) tubus společně s pecí a kyvetou s  $\text{CaF}_2$  okny (2) vakuový kohout; (3) tlaková měrka; (4) zásobní nádoby s  $\text{CO}_2$  a  $\text{NH}_3$ ; (5) odtah; (6) skleněný nosník; (7) pec; (8) magnet

## 2.7 Teplotně programová desorpce (TPD)

### 2.7.1 Měření TPD

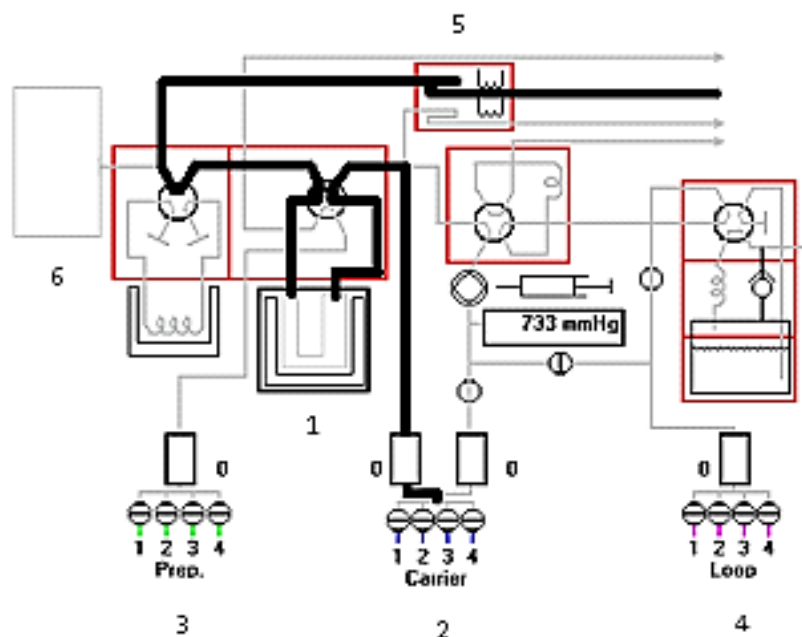
Teplotně programovaná desorpce oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>-TPD) a teplotně programovaná desorpce amoniaku (NH<sub>3</sub>-TPD) byly prováděny na přístroji Micromeritics AutoChem II 2920 (Micromeritics Instrument Corp., USA). Desorpční signály byly detekovány pomocí hmotnostního spektrometru Oministar GSD320 vybaveného kvadrupólovým analyzátozem. Před testem bylo v obou případech naváženo přibližně 100 mg vzorku a umístěno do křemenného reaktoru.

### 2.7.2 Parametry experimentu

Před samotným TPD experimentem byly vzorky zahřívány rychlostí 10 °C·min<sup>-1</sup> na teplotu 500 °C v proudu helia (25 ml·min<sup>-1</sup>) pro odstranění nežádoucích adsorbovaných molekul z povrchu materiálu. Následně byly vzorky ochlazeny na 25 °C (CO<sub>2</sub>-TPD), respektive 70 °C (NH<sub>3</sub>-TPD).

Při CO<sub>2</sub>-TPD byla adsorpce provedena při 25 °C po dobu 30 minut 10 % oxidem uhličitým v heliu (25 ml·min<sup>-1</sup>). V dalším kroku došlo k promytí v proudu čistého helia (25 ml·min<sup>-1</sup>) po dobu 1 hodiny. Desorpce byla provedena v průtoku helia (25 ml·min<sup>-1</sup>) na teplotní rampě 10 °C·min<sup>-1</sup> z 25 °C na 500 °C a výstupní směs plynů byla analyzována hmotnostním spektrometrem.

Při NH<sub>3</sub>-TPD byly vzorky nasyceny v plynné směsi obsahující 5 % amoniaku v heliu (25 ml·min<sup>-1</sup>) po dobu 30 minut. Poté byl vzorek propláchnut v proudu helia po dobu 1 hodiny, aby se odstranil fyzikálně absorbovaný amoniak. Desorpce byla provedena lineárním ohřevem 10 °C·min<sup>-1</sup> v průtoku helia (25 ml·min<sup>-1</sup>) z teploty 70 °C na 500 °C. Výstupní směs plynů byla opět analyzována hmotnostním spektrometrem jako v předchozím případě.



Obrázek 8: Schéma pro měření TPD

(1) pec; (2) hlavní větev pro CO<sub>2</sub> v He; (3) větev pro přípravný plyn (He nebo O<sub>2</sub>); (4) větev pro kalibraci nebo sycení těkavou látkou; (5) TCD detektor; (6) hmotnostní spektrometr

Použitý přístroj AutoChem II 2920 je plně automatizovaný chemisorpční analyzátor, který poskytuje vysoce přesné studie chemické adsorpce a teplotně programovaných reakcí. AutoChem II 2920 provádí pulzní chemisorpci, teplotně programovanou redukci (TPR), desorpci (TPD), oxidaci (TPO) a reakční analýzu. Analýzy chemické adsorpce (chemisorpce) mohou poskytnout velké množství informací potřebných pro studium katalyzátorů. Čtyři vnitřní teplotně řízené zóny lze nezávisle ohřívat až na teplotu 150 °C, tím se zabrání kondenzaci v cestě průtoku. Přístroj vykazuje vysoké rozlišení, rychlou detekci a snižuje chybu. Čtyři regulátory hmotnostního průtoku poskytují velmi přesné, programovatelné řízení plynů. Detekční vlákna odolná proti korozi jsou kompatibilní s většinou destruktivních plynů a snižují pravděpodobnost oxidace vláken. Vápenná pec může ohřát reaktor se vzorkem až na 1100 °C. Port pro hmotnostní spektrometr a integrace softwaru umožňují prakticky simultánní detekci hmotnostního spektrometru.



Obrázek 9: Micromeritics AutoChem II 2920

## 2.8 Měření katalytické aktivity

Aldolová kondenzace furfuralu s acetonem na směsných oxidech MgFe a na vzorkách s různými aniontovými prekurzory byla provedena Terezou Jindrovou (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, Záluží u Litvínova; UniCRE). Kondenzace byla studována ve vsádkovém reaktoru.

Aldolová kondenzační reakce furfuralu s acetonem byla provedena při teplotě 50 °C ve 100 ml tříhrdlé baňce s chladičem, umístěné ve vodní lázni. Před katalytickými zkouškami, byla směs 39,5 g acetonu (sušeného s molekulárním 3A) a 6,5 g furfuralu (molární poměr aceton/furfural 10:1) předehřáta na teplotu 50 °C. Poté byly přidány 2 g katalyzátoru MgFe (zrna o velikosti 250-500  $\mu\text{m}$ ) a reakce probíhala 4 hodiny. Již dříve bylo zjištěno, že reakce za zvolených reakčních podmínek není omezena ani vnějším ani vnitřním přenosem hmoty (zkouška s měnící se rychlostí míchání a velikostí částic katalyzátoru). Vzorky byly postupně během experimentu odebírány při 5, 10, 20, 40, 80, 120, 180, 240 minutách. Nakonec byl katalyzátor zfiltrován a produkt byl analyzován plynovým chromatografem Agilent 7890A, vybaveným plamenově-ionizačním detektorem s kapilární kolonou HP 5 (30 m/0,32 mm ID/0,25  $\mu\text{m}$ ).

### 3 Výsledky a diskuze

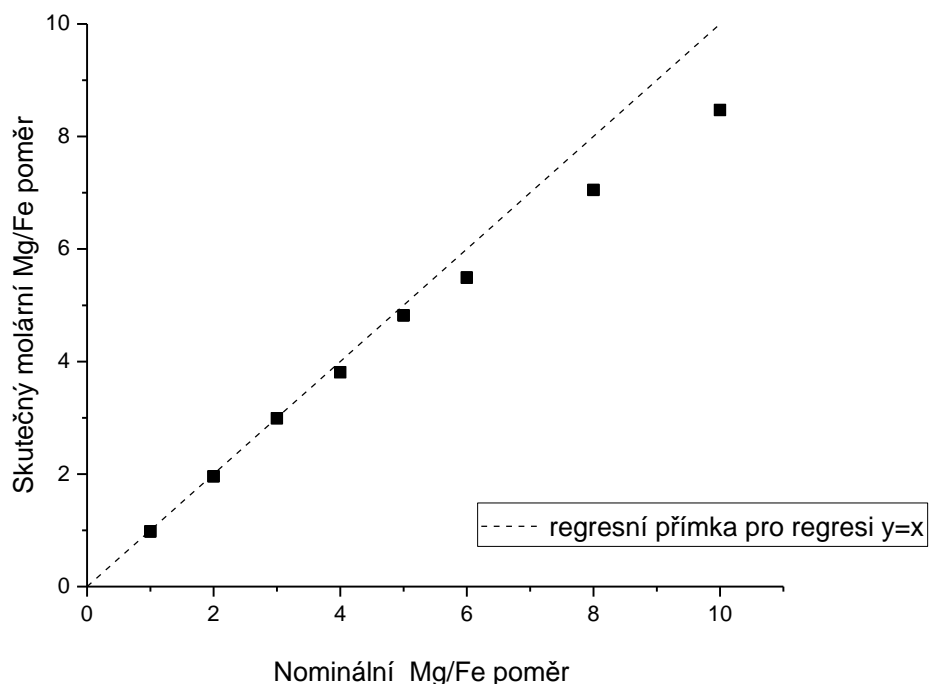
Metodou ICP-OES neboli emisní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou bylo stanoveno skutečné chemické složení syntetizovaných hydrotalcitů MgFe. V Tabulce 2 jsou uvedeny experimentálně získané poměry. Se vzrůstajícím obsahem Mg ve vzorku dochází ke snižování množství Mg ve struktuře v porovnání s teoretickým množstvím. Procenta reálných hodnot Mg/Fe, ve všech poměrech 1 až 10 vztažených k syntetizovaným vzorkům, se pohybují od 98,0 % až po 84,7 %. Pro syntetizované vzorky s vyššími poměry Mg/Fe bylo zřejmě obtížnější v rámci syntézy začlenit Mg do struktury prekurzorů katalyzátoru. Stejně tak je tomu u hydrotalcitů řady Mg/Al, kde při vyšších poměrech (> 3) obsahují vzorky také méně hořčíku. Vysvětlením může být nedostatečné dosrážení hořčíku během syntézy [45] nebo mohly být kationty hořčíku částečně zadrženy v mateřském roztoku.

Tabulka 2: Výsledky z ICP-OES

<b>Mg/Fe (teoretický molární poměr)</b>	<b>Mg/Fe (ICP)*</b>
1	0,98 (98,0)
2	1,96 (98,0)
3	2,99 (99,7)
4	3,81 (95,0)
5	4,82 (96,4)
6	5,49 (91,5)
8	7,05 (88,1)
10	8,47 (84,7)

\* Čísla v závorce jsou procenta skutečných molárních poměrů Mg/Fe vztažených k teoretickým (syntézním) poměrům





Obrázek 10: Graf výsledků z ICP-OES

### 3.1 Teplotní transformace hydrotalcitových prekurzorů na směsné oxidy

#### 3.1.1 Termogravimetrická analýza (TG)

Během kalcinace se vrstva struktury hydrotalcitu rozkládá a voda a anionty se uvolňují ze vzorku. Proces transformace pyroauritu na směsný oxid byl studován metodou TG-MS. Obrázek 11 znázorňuje TG křivky (A) a jejich první derivace (B). Na TG křivkách jsou zřejmé dva hlavní stupně úbytku hmotnosti. Tabulka 3 uvádí konkrétní množství uvolněného materiálu zjištěného hmotnostním spektrometrem.

První stupeň ztráty hmotnosti byl detekován při přibližně 200 °C. Souvisí s dehydratací vzorků, odstraněním vody z mezivrstvy a fyzikálně adsorbované vody [7, 46]. Během této první fáze se uvolňuje také malé množství CO<sub>2</sub>. Množství uvolněné vody a CO<sub>2</sub> klesá se zvyšujícím se molárním poměrem Mg/Fe.

Druhý stupeň úbytku hmotnosti vzorků MgFe byl pozorován v teplotním rozmezí od 200 do 450 °C. Druhý stupeň je spojen s dehydroxylací brucitových vrstev a rozkladem aniontů v mezivrstvě [10, 20, 47]. V tomto stádiu je detekovaná voda tvořena rekombinací rozložených hydroxylových skupin, CO<sub>2</sub> pochází z uhličitánů kompenzujících náboj. V

porovnání s prvním stupněm se uvolnilo podstatně vyšší množství CO<sub>2</sub>. Množství uvolněného plynu se zvýšilo se zvyšujícím se poměrem Mg/Fe. To je v souladu se zvyšujícím se mřížkovým parametrem  $\underline{c}$ , který charakterizuje vzdálenost mezivrstvy s poměrem Mg/Fe. Maximum druhého stupně úbytku hmotnosti je navíc posunuto na vyšší teplotu s rostoucím molárním poměrem Mg/Fe. U vzorku s poměrem Mg/Fe 10 se u druhého stupně vyskytuje rozdvojené maximum, což by mohlo souviset s přítomností druhé fáze.

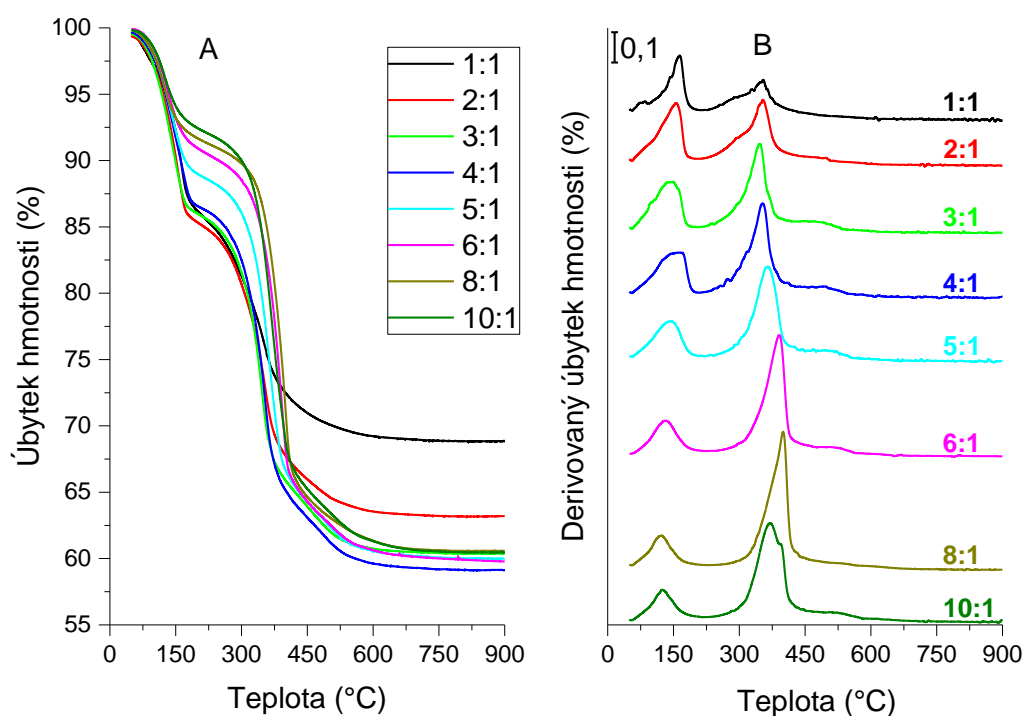
Poslední a malá ztráta hmotnosti je pozorována při přibližně 500 °C, pravděpodobně kvůli změnám ve struktuře a tvorbě směsných oxidů [7]. Jen malé množství hmoty se uvolňuje v rozmezí 450 až 600 °C, což se vztahuje také k H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub>. Tepelné procesy spojené s dekarbonizací a dehydroxylací končí před teplotou 600 °C, nad 600 °C se již nic neuvolňuje a materiály jsou tepelně stabilní [20]. Třístupňové uvolňování látek s teplotou pro hydrotalcity MgFe již bylo dříve pozorováno O. P. Ferreirou [48].

Mezi testovanými materiály MgFe byl v obou krocích součet uvolněné vody a CO<sub>2</sub> podobný a jedná se přibližně o 40 hm. %. Oxidy s poměry Mg/Fe 1 a 2 vykazují poněkud nižší množství uvolněných látek, konkrétně 31,2 a 36,8 hm. %.

Vzhledem k tomu, že byl u vzorků detekován druhý endotermický přechod při teplotě nižší než 500 °C, tato teplota je dostatečná pro tvorbu směsných oxidů a byla zvolena jako kalcinační teplota [7]. Při charakterizaci materiálů bylo následně této teploty využito při předúpravě materiálu.

Tabulka 3: Výsledky z TG analýzy pro MgFe hydrotalcity

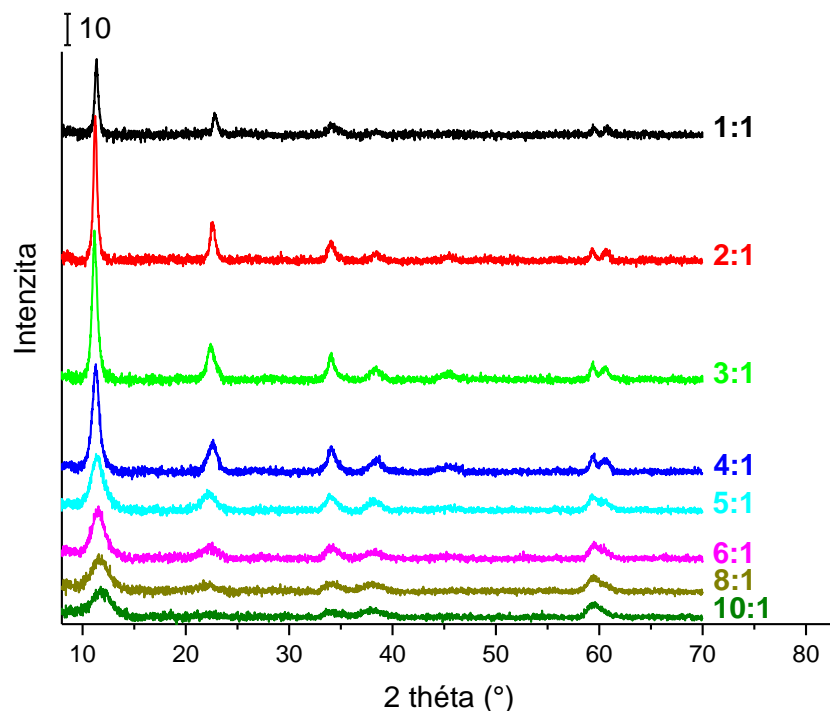
Poměr Mg/Fe	1. krok		2. krok		Suma (%)
	H <sub>2</sub> O (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CO <sub>2</sub> (%)	
1	14,2	5,6·10 <sup>-1</sup>	12,7	3,8	31,2
2	13,6	5,8·10 <sup>-1</sup>	17,8	4,8	36,8
3	14,3	4,4·10 <sup>-1</sup>	20,5	4,4	39,6
4	13,9	1,9·10 <sup>-1</sup>	21,7	5,1	40,9
5	11,0	6,8·10 <sup>-2</sup>	24,0	4,9	39,9
6	9,3	4,1·10 <sup>-2</sup>	25,7	5,2	40,3
8	7,2	2,9·10 <sup>-2</sup>	26,1	6,1	39,5
10	7,5	3,9·10 <sup>-2</sup>	25,8	6,1	39,5



Obrázek 11: TG a DTG křivky připravených MgFe hydroxalciů

### 3.1.2 Identifikace struktury (XRD)

Vrstevnatá struktura prekurzorů oxidů (katalyzátorů) byla studována metodou XRD. Získané rentgenové difraktogramy jsou zobrazeny na Obrázku 12. Vzorky MgFe jsou charakterizovány ostrými, intenzivními a symetrickými difrakčními liniemi, kde úzké difrakční vrcholy odhalují vysokou krystalinitu a čistotu těchto vzorků [18]. Difrakční linie se vyskytují při  $2\theta \approx 10,4^\circ, 22,8^\circ, 34,1^\circ, 38,4^\circ, 45,5^\circ, 59,3^\circ$  a  $60,6^\circ$ . Všechny naměřené XRD linie odpovídají struktuře pyroauritu [46, 49, 50], s krystalickou vrstvenou strukturou s romboedrální symetrií 3R [20]. Difrakční linie vzorku s molárním poměrem Mg/Fe > 5 vykazují poměrně méně intenzivní a širší symetrické linie. Z toho je možné usoudit, že vzorky s molárním poměrem vyšším než 5 mají relativně nižší krystalinitu ve srovnání se vzorky, které mají poměry nižší.



Obrázek 12: XRD difraktogramy připravených MgFe hydrotalcitů

U připravených vzorků pyroauritů byly získány mřížkové parametry  $a$  a  $c$ , které byly vypočítány z rovin  $d_{003}$  a  $d_{101}$  ( $a = 2 d_{101}$ ;  $c = 3 d_{003}$ ). Mřížkový parametr  $a$  představuje průměrnou vzdálenost mezi dvěma kovovými ionty uvnitř vrstev, které ukazují uspořádání kationtů v rovinách 003. Mřížkový parametr  $c$  představuje vzdálenost tří kationtových a aniontových vrstev [51, 52]. Velikost parametru  $a$  je typický pro HT materiály. Jak je znázorněno v Tabulce 4, parametr  $a$  se mírně snižuje s rostoucím obsahem hořčíku ve struktuře přítomných pyroauritů, pozorovaný u vzorků s poměrem Mg/Fe od 2 do 8. Tento jev vyplývá z většího průměru dvojmocného hořčíku (6,5 nm) ve srovnání s trojmocným železem (6,4 nm). Takový trend pro parametr  $a$  byl již pozorován u dříve studovaných MgAl hydrotalcitů [36], protože dvojmocný hořčík je výrazně větší než trojmocný hliník (5 nm). Mřížkový parametr  $c$  vykazuje také klesající tendenci se zvyšujícím se poměrem Mg/Fe u studovaných pyroauritů. To souvisí s většími mezivrstvami pro vzorky s vysokým obsahem Mg. Naopak s klesajícím molárním poměrem se zvýší Coulombovy síly mezi negativně nabitými anionty v mezivrstvě a kladně nabitými kationty  $Fe^{3+}$ . Vrstvy s nižším molárním poměrem Mg/Fe jsou tak v těsnějším spojení [20]. Pyroaurity s nejnižším a nejvyšším poměrem Mg/Fe odhalují odchylku od těchto výsledků. Přestože v XRD nebyla pozorována

další fáze, je toto pozorování pravděpodobně způsobeno přítomností určitého množství druhé fáze s  $\text{Fe}^{3+}$  ionty (při nízkém poměru Mg/Fe) nebo s  $\text{Mg}^{2+}$  ionty (při vysokém poměru Mg/Fe).

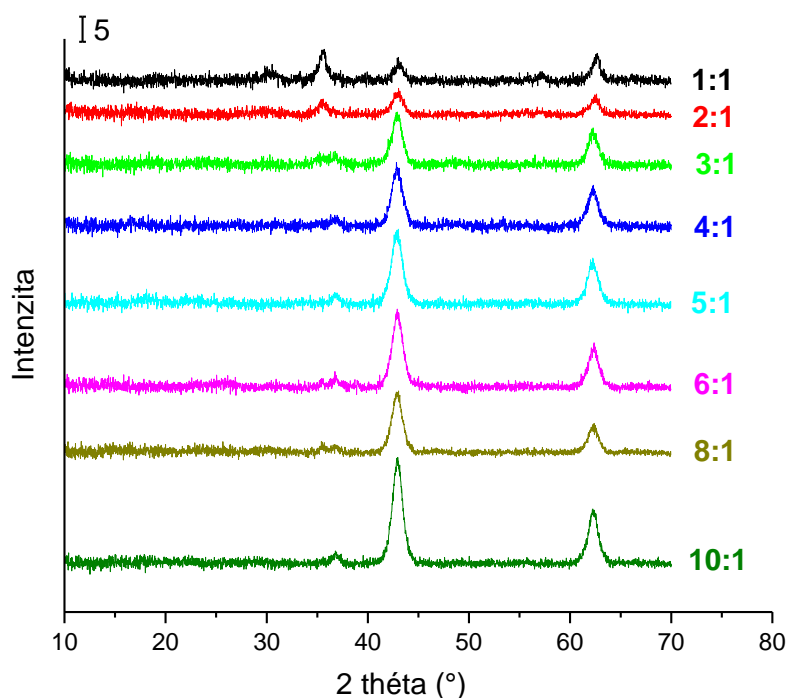
Tabulka 4: Mřížkové parametry a, c a velikost krystalů v závislosti na poměrech Mg/Fe hydrotalcitů

Poměr Mg/Fe	a (nm)	c (nm)	Velikost krystalů (nm)
1	0,310	2,338	11,13
2	0,311	2,362	6,83
3	0,311	2,376	7,39
4	0,311	2,352	6,01
5	0,312	2,314	6,32
6	0,310	2,317	6,62
8	0,310	2,319	6,57
10	0,311	2,287	6,82

Po kalcinaci pyroauritových prekurzorů se vytvořily příslušné směsné oxidy MgFe. Teplota kalcinace byla zjištěna metodou TG-MS (viz kapitola 1.5.1.2 Termogravimetrie (TG) a diferenciální termogravimetrie (DTG)). XRD difraktogramy kalcinovaných vzorků jsou zobrazeny na Obrázku 13. Jak bylo očekáváno, tepelný rozklad prekurzorů vedl k vymizení vrstvené struktury. V difraktogramech nebyly pozorovány samostatné fáze oxidů železa, což naznačuje, že trivalentní ionty jsou buď velmi dobře dispergované, nebo tvoří amorfní fázi [53].

XRD vykazují dvě hlavní difrakční linie při  $2\theta \approx 42,9^\circ$ ,  $62,2^\circ$ , což odpovídá MgO [54, 55]. Tyto difrakční linie jsou intenzivnější a ostřejší pro vyšší poměry Mg/Fe. Z toho lze odvodit, že se krystalinita zvyšuje s obsahem Mg. MgO signály ukazují, že ne všechny ionty hořčíku byly interkalovány do mřížky směsného oxidu a čistá fáze MgO je tvořena pro oxidy s vyšším obsahem hořčíku. Toto pozorování odpovídá obtížnému začlenění Mg do struktury prekurzorů pro vysoké syntetické poměry. Pro směsný oxid s molárním poměrem Mg/Fe 1 je pozorována další difrakční linie při  $2\theta \approx 35,6^\circ$ , která odhaluje přítomnost separované fáze magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [20]. Magnetitová fáze není detekována pro směsné oxidy s vysokým molárním poměrem Mg/Fe. Přítomnost oddělených fází v oxidových formách pravděpodobně

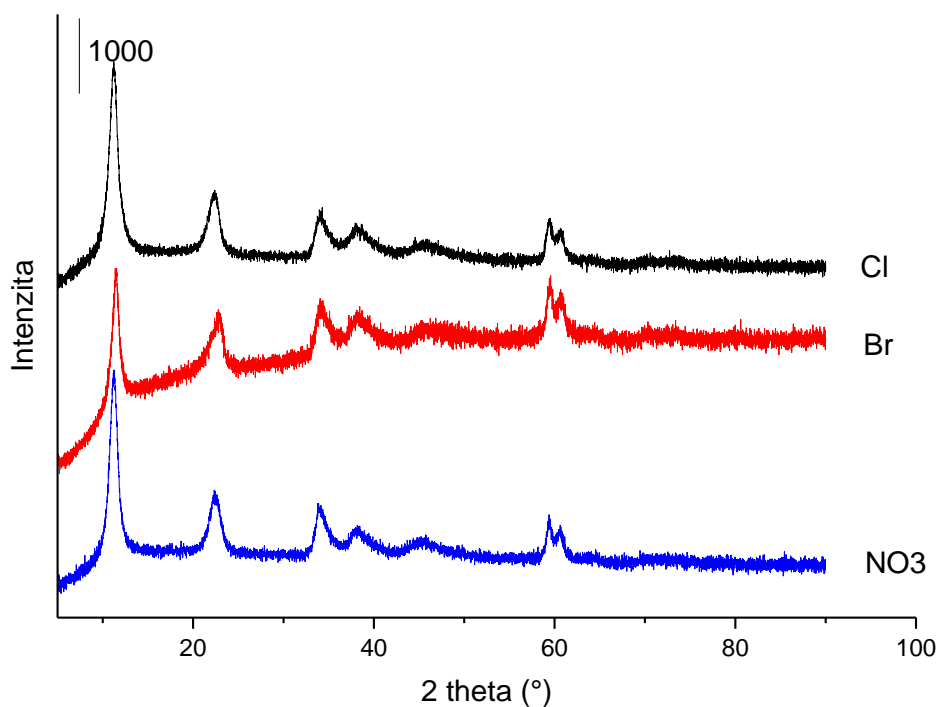
souvisí s přítomností oddělených fází v prekurzorech hydrotalcitů (i když na záznamu XRD není zřejmá).



Obrázek 13: XRD difraktogramy kalcinovaných směsných oxidů MgFe

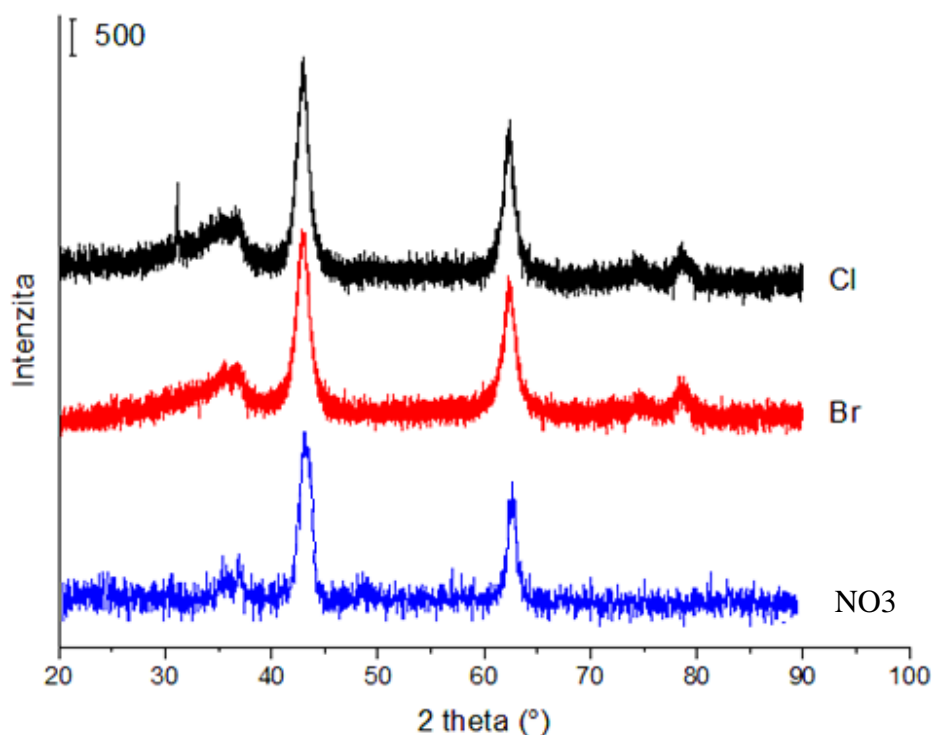
Tabulka 4 uvádí velikost krystalů oxidů vypočítanou z difrakční linie MgO při 62,2° za použití Scherrerova vzorce (viz kapitola 1.5.1.1 Rentgenová difrakce (XRD)) [56]. Velikost krystalů se pohybuje v rozmezí 6,01 – 7,39 nm a není závislá na molárním poměru Mg/Fe. Výjimkou je vzorek s molárním poměrem Mg/Fe 1, u kterého je vypočítaná velikost krystalů poněkud vyšší, 11,13 nm. Chyba při výpočtu velikosti krystalů je však relativně vyšší při nízkých poměrech Mg/Fe v důsledku méně intenzivních difrakčních linií. Vzniklé pyroauritové oxidy mohou být tedy připraveny s velikostí krystalů poměrně nezávisle na poměru Mg/Fe, což je specifické pro tyto vzorky oxidů [39].

Rentgenové difraktogramy vzorků s různými aniontovými prekurzory jsou zobrazeny na Obrázku 14. Difrakční vrcholy opět ukazují vysokou krystalinitu a čistotu vzorků. Difrakční linie se vyskytují při  $2\theta \approx 11,2^\circ, 22,4^\circ, 34,2^\circ, 38,3^\circ, 45,5^\circ, 59,5^\circ$  a  $60,7^\circ$ , což odráží strukturu pyroauritu, s krystalickou vrstvenou strukturou s romboedrální symetrií 3R.



Obrázek 14: XRD difraktogramy připravených MgFe hydroxycalcitů s různými aniontovými prekurzory

Kalcinací byly získány směsné oxidy MgFe s různými aniontovými prekurzory, tyto XRD difraktogramy kalcinovaných vzorků jsou zobrazeny na Obrázku 15. Na obrázku lze pozorovat opět dvě hlavní difrakční linie při  $2\theta \approx 43^\circ$ ,  $62,2^\circ$ , které odpovídají MgO. Další difrakční linie při  $2\theta \approx 36,3^\circ$  znamená přítomnost separované fáze magnetitu. Dále se v těchto vzorcích vyskytují difrakční linie při  $2\theta \approx 74,6^\circ$  a  $78,8^\circ$ .



Obrázek 15: XRD difraktogramy kalcinovaných směsných oxidů MgFe s různými aniontovými prekurzory

### 3.2 Specifický povrch a distribuce pórů (N<sub>2</sub>-fyzisorpce)

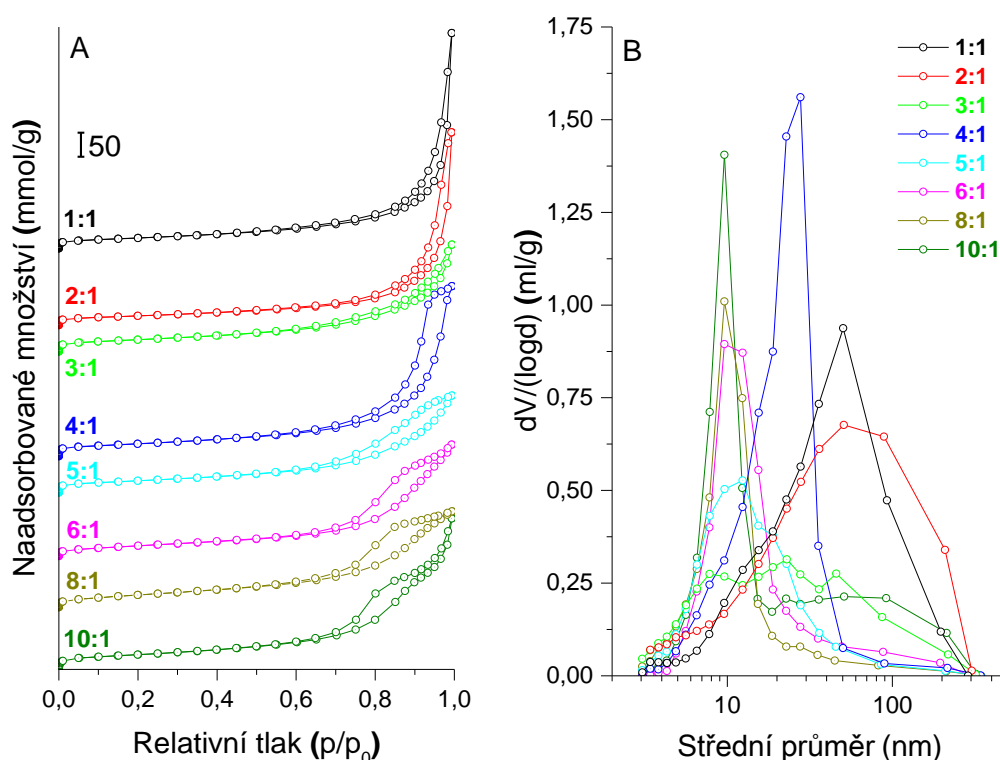
Adsorpční izotermy N<sub>2</sub> a křivky distribuce velikosti pórů BJH pro skupinu oxidů MgFe jsou znázorněny na Obrázku 16. Adsorpční izotermy odpovídají mezoporézním materiálům a u všech vzorků odhalují mezoporézní strukturu, s pouze nepatrnou populací mikropórů. Distribuce velikosti pórů se ve zkoumaných oxidech výrazně liší. Oxidy s nízkým poměrem Mg/Fe mají větší rozložení velikosti pórů. Se zvyšujícím se poměrem Mg/Fe se rozložení naopak posunuje na nižší hodnoty. Vzorky s poměry Mg/Fe 1 a 2 jsou charakterizovány maximální distribuční křivkou kolem 50 – 52 nm. Vzorek s poměrem Mg/Fe 4 má maximum této křivky při 28 nm. Vzorky s vysokými poměry Mg/Fe 8 a 10 mají maximum při nejnižší hodnotě, a to 10 nm.

Tvary všech izoterem jsou typické pro mezoporézní materiály a podle klasifikace IUPAC jsou typu IV. Hysterezní smyčky MgFe se podobají hysterezi typu H3, která se obvykle vyskytuje v materiálech sestávajících z částic, které vytvářejí štěrbinovité póry s nerovnoměrnou velikostí nebo tvarem [20].



Specifické plochy prekurzorů hydrotalcitu a kalcinovaných vzorků byly stanoveny metodou BET. Získané hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 5. Po kalcinaci při teplotě 500 °C po dobu 3 hodin jsou povrchové plochy oxidů významně vyšší než jejich odpovídající hydrotalcitové prekurzory [6, 57]. Toto zvýšení je přičítáno tvorbě mezoporezní struktury v důsledku vylučování CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O z HT [58]. Takový výsledek odpovídá ztrátě hmotnosti pozorované v experimentu TG (Obrázek 11, Tabulka 3).

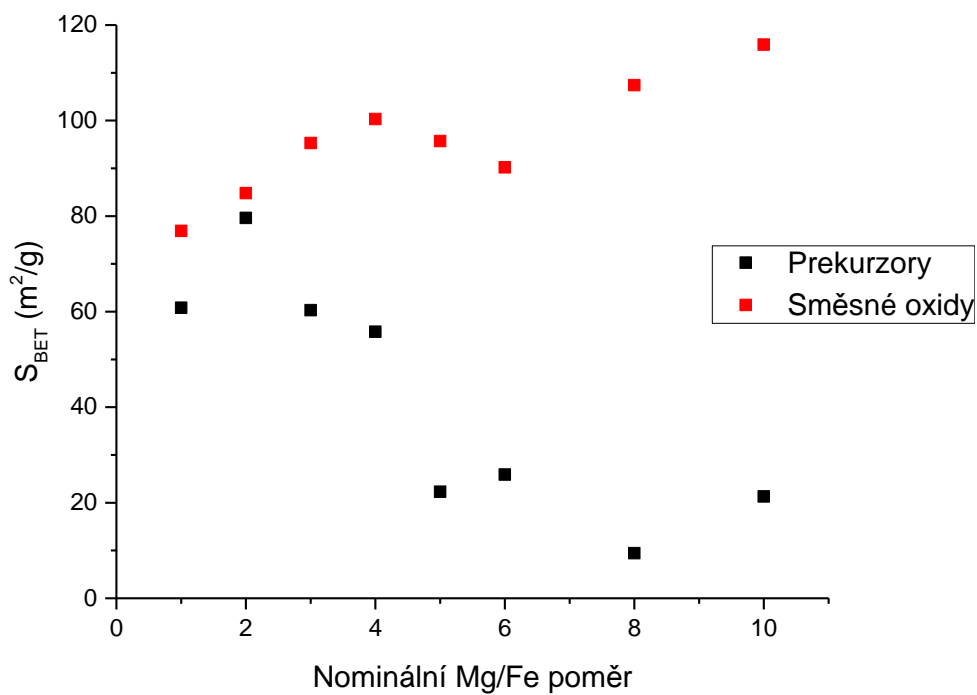
Prekurzory směsných oxidů mají hodnoty specifického povrchu od 9,4 m<sup>2</sup>/g pro vzorek s poměrem Mg/Fe 8 až 79,6 m<sup>2</sup>/g pro vzorek s poměrem Mg/Fe 2. Vypočítaná plocha BET prekurzorů se snižuje s rostoucím poměrem Mg/Fe, kromě vzorku s poměrem 8. Pro vzorky s poměry Mg/Fe 5, 6 a 10 je hodnota BET podobná, a to okolo 20 m<sup>2</sup>/g a u vzorků s poměry 1, 3 a 4 od 55,8 – 60,8 m<sup>2</sup>/g. Vzorky směsných oxidů MgFe jsou charakterizovány specifickým povrchem v rozmezí 76,9 – 115,9 m<sup>2</sup>/g. Získané hodnoty plochy BET se zvyšují s poměrem Mg/Fe, až na výjimku v podobě poměru Mg/Fe 4. U vzorků s poměry Mg/Fe 4 až 6 je hodnota plochy BET relativně konstantní, rovná se přibližně 90 – 100 m<sup>2</sup>/g. Pro vzorky s poměry Mg/Fe 6 až 10 se BET opět zvyšuje a pro Mg/Fe 10 dosahuje nejvyšší hodnoty 115,9 m<sup>2</sup>/g, jak je zřetelné z Obrázku 17.



Obrázek 16: Adsorpční izotermy N<sub>2</sub> a křivky distribuce velikosti pórů BJH pro směsné oxidy MgFe

Tabulka 5: Závislost specifických ploch prekurzorů hydrotalcitu a kalcinovaných vzorků na poměrech Mg/Fe

Poměr Mg/Fe	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (prekurzory)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (oxidy)
1	60,8	76,9
2	79,6	84,8
3	60,3	95,3
4	55,8	100,3
5	22,3	95,7
6	25,9	90,2
8	9,4	107,4
10	21,3	115,9



Obrázek 17: Graf závislosti specifických ploch prekurzorů hydrotalcitu a kalcinovaných vzorků na poměrech Mg/Fe

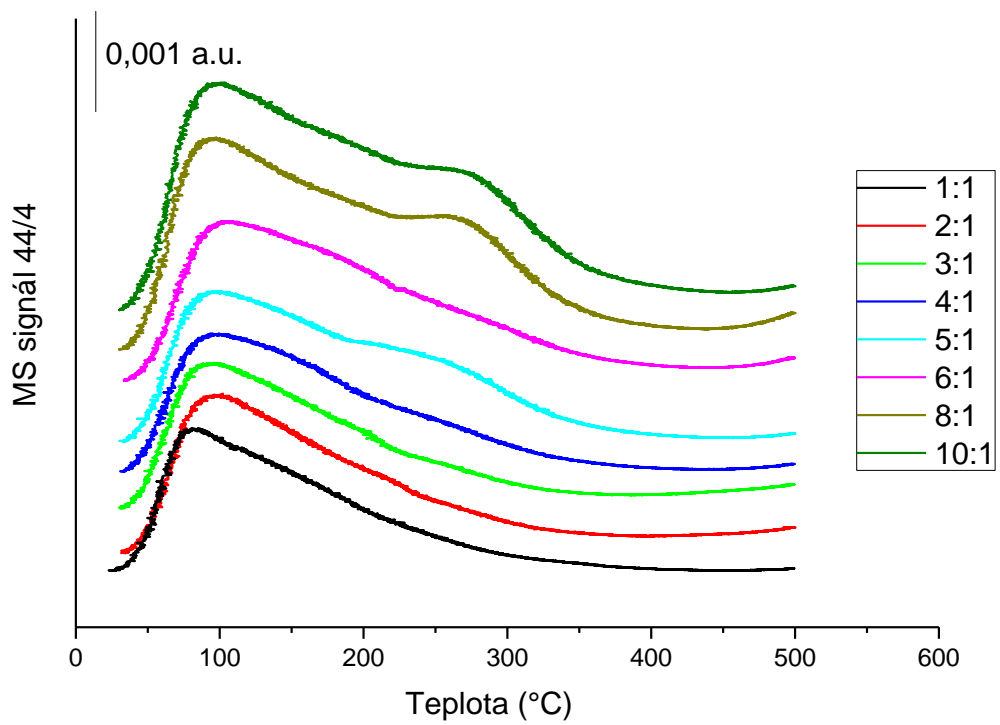
### 3.3 Acidobazické vlastnosti

#### 3.3.1 Množství bazických center (CO<sub>2</sub>-TPD)

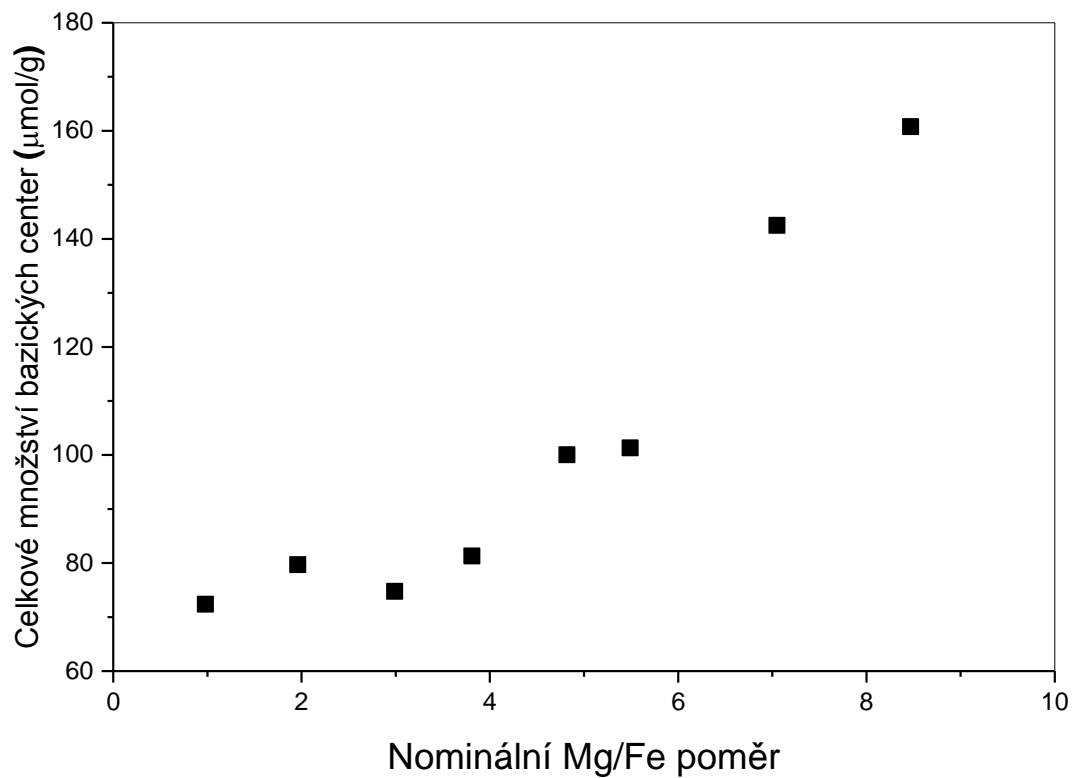
Teplotně programovaná desorpce oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>-TPD) byla použita ke studiu bazicity, ke zjištění celkové koncentrace a distribuce bazických center. Molekula CO<sub>2</sub> má dostatečnou kyselost ke zkoumání všech bazických center a může detekovat jejich heterogenitu [59].

Vzorky byly předem upraveny v toku He při teplotě 500 °C. Při této teplotě se ze vzorku odstranilo strukturní CO<sub>2</sub>. Vzorky byly nasyceny a následně propláchnuty při teplotě 25 °C, aby se odstranily fyzisorbované molekuly CO<sub>2</sub>. Experiment TPD byl proveden od teploty 25 °C do teploty 500 °C. Desorbovaný CO<sub>2</sub> při těchto podmínkách tak odpovídá bazickým centrům na povrchu oxidu s interakční energií vyšší než 31 kJ/mol [60]. Detailní popis měření je uveden v experimentální části 2.7.2 Parametry experimentu.

Získané křivky CO<sub>2</sub>-TPD jsou zobrazeny na Obrázku 18. Pomocí integrace plochy pod desorpčními křivkami byla vypočítána koncentrace bazických center ve studovaných oxidech MgFe, která je uvedena v Tabulce 6. Koncentrace center se pohybuje od 72 do 161 μmol/g a jejich závislost na poměru Mg/Fe je znázorněna na Obrázku 19. Koncentrace bazických center se zvyšuje s poměrem Mg/Fe. V rozsahu Mg/Fe 1 až 4 dochází pouze k mírnému zvýšení bazicity, zatímco u vzorků s poměry v rozmezí 5 až 10 se zásaditost zvyšuje podstatně rychleji. Podle těchto výsledků, oxidy s větším množstvím Mg ve struktuře obsahují i vyšší množství bazických center.



Obrázek 18: CO<sub>2</sub>-TPD profily MgFe směsných oxidů



Obrázek 19: Závislost celkového množství bazických center na poměru Mg/Fe

Tabulka 6: Specifický povrch a výsledky CO<sub>2</sub>-TPD a NH<sub>3</sub>-TPD analýzy pro MgFe směsné oxidy

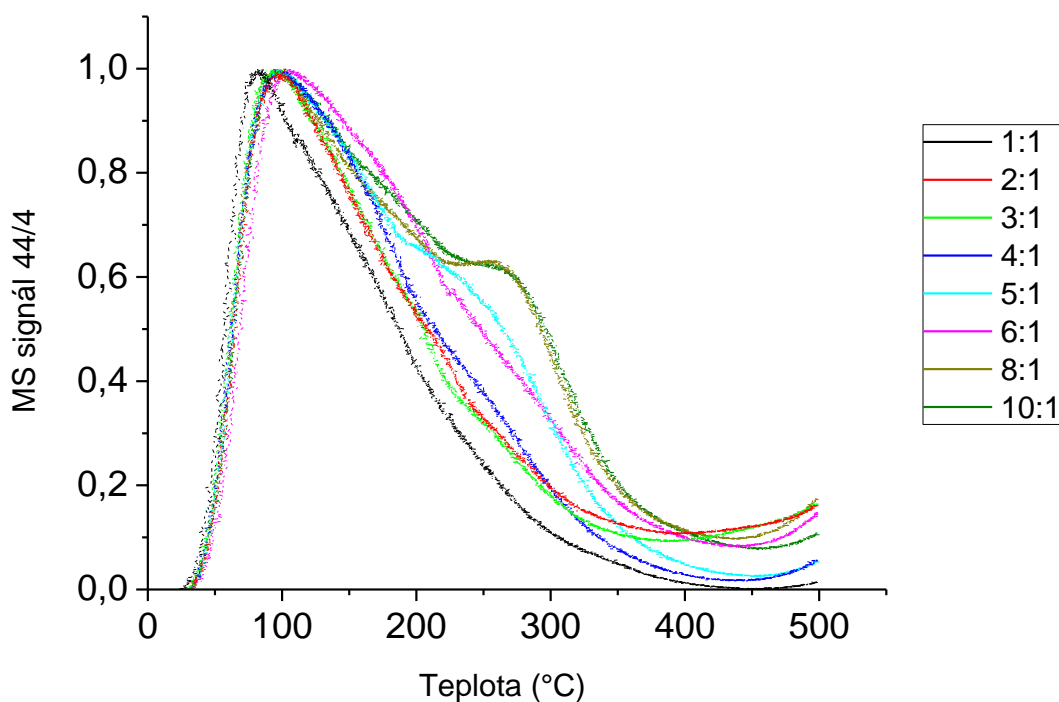
<b>Poměr Mg/Fe</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Celkové množství bazických center (μmol/g)</b>	<b>Celkové množství kyselých center (μmol/g)</b>
1	76,9	72	71
2	84,8	80	75
3	95,3	75	103
4	100,3	81	72
5	95,7	100	93
6	90,2	101	48
8	107,4	143	32
10	115,9	161	36

Adsorpce CO<sub>2</sub> na bazických centrech směsných oxidů vede k tvorbě několika komplexů, (pseudo) karbonátů, které se liší stabilitou (viz kapitola 1.5.2.3 Využití testovacích molekul pro popis acidobazických vlastností) [61-63]. Tvorba bikarbonátových aniontů vyžaduje slabé povrchové hydroxylové skupiny. Jde o nejméně stabilní komplexy, které se desorbují jako první. Středně stabilní komplexy jsou bidentátní uhličitany (chelatační a přemostěné), které se tvoří na vysoce heterogenních párech kov-kyslík Me<sup>n+</sup>-O<sup>2-</sup> [46]. Bidentátní uhličitany jsou často pozorovány jako dominantní druhy na směsných oxidech získaných z hydrotalcitů. Nejstabilnějšími komplexy, které jsou desorbovány až s vysokou teplotou, jsou unidentátní uhličitany a představují tak silně bazická centra O<sup>2-</sup> [4]. Tyto jednotlivé uhličitánové komplexy budou dále rozebrány v kapitole FTIR.

Naměřené křivky CO<sub>2</sub>-TPD mají maximum při přibližně 100 °C. U vzorků s poměrem Mg/Fe v rozmezí 2 až 6 se maximum křivky posunuje na mírně vyšší teplotu. Křivky TPD nejsou symetrické, což odráží přítomnost komplexů oxidu uhličitého s různou teplotní stabilitou a strukturou. Ve směsných oxidech MgAl byly již dříve pozorovány píky s maximy kolem 85 °C, 135 °C a 243 °C [36, 39, 45, 64, 65].

Náhled na rozdíly v populaci bazických center mezi jednotlivými vzorky může poskytnout srovnání normovaných TPD křivek mezi 0 – 1, tak jako je předloženo na Obrázku 20. Na základě tohoto srovnání je zřejmé, že se zvyšujícím se poměrem Mg/Fe roste intenzita příspěvků na vyšších teplotách, a u oxidů s vysokým poměrem Mg/Fe (> 5) je znatelné prokreslené rameno u vyšší teploty. Vzorek s poměrem Mg/Fe 1 naproti tomu vykazuje jen

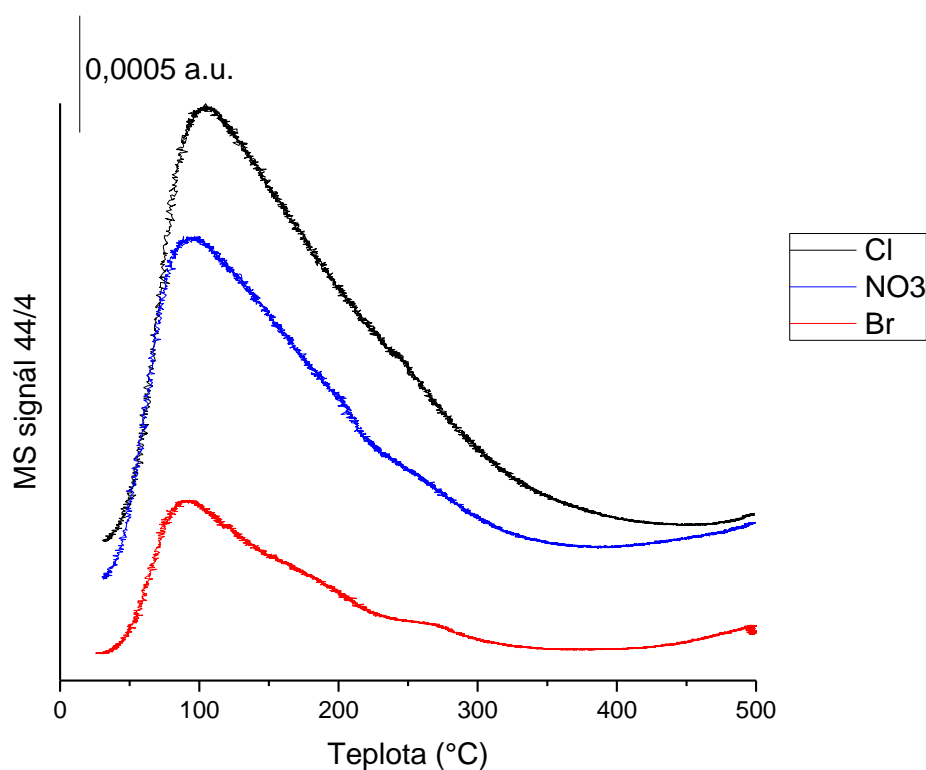
nízkou intenzitu na vyšších teplotách. Je možné psát, že zvyšující se poměr Mg/Fe je spojen s vyšším množstvím silně bazických center ( $O^{2-}$ ), zatímco populace středně silných ( $Me^{n+}-O^{2-}$  páry) a slabých ( $OH^-$ ) bazických center klesá. Tyto výsledky jsou v souladu se skutečností, že přítomnost MgO je pravděpodobnější pro vzorky s vysokým obsahem hořčíku a zásaditost čistého oxidu hořečnatého je poměrně vysoká (viz kapitola 3.1.2 Identifikace struktury (XRD)) [36, 45]. Přítomnost silně zásaditých iontů  $O^{2-}$  může být připisována také vyššímu množství povrchových defektů v těchto vzorcích. Ve směsných oxidech vytváří částečná substituce  $Mg^{2+}$  za  $Fe^{3+}$  přebytek kladného náboje, který je kompenzován vakancemi center kationtů. Sousedící kyslíkové anionty s těmito strukturálními defekty pravděpodobně poskytují tyto silně bazická centra [20].



Obrázek 20: Normované  $CO_2$ -TPD profily MgFe směsných oxidů

Vzorky s nízkým poměrem Mg/Fe mají obohacený povrch o více elektronegativní oxidy Fe (za přítomnosti magnetitové fáze) a celková zásaditost (koncentrace) a také síla bazických center je tedy snížena. V porovnání se směsnými oxidy MgAl na bázi hydrotalcitu mají oxidy MgFe nižší celkovou koncentraci bazických center (pro shodný poměr  $Mg^{2+}/Me^{3+}$ ) [36, 39, 45].

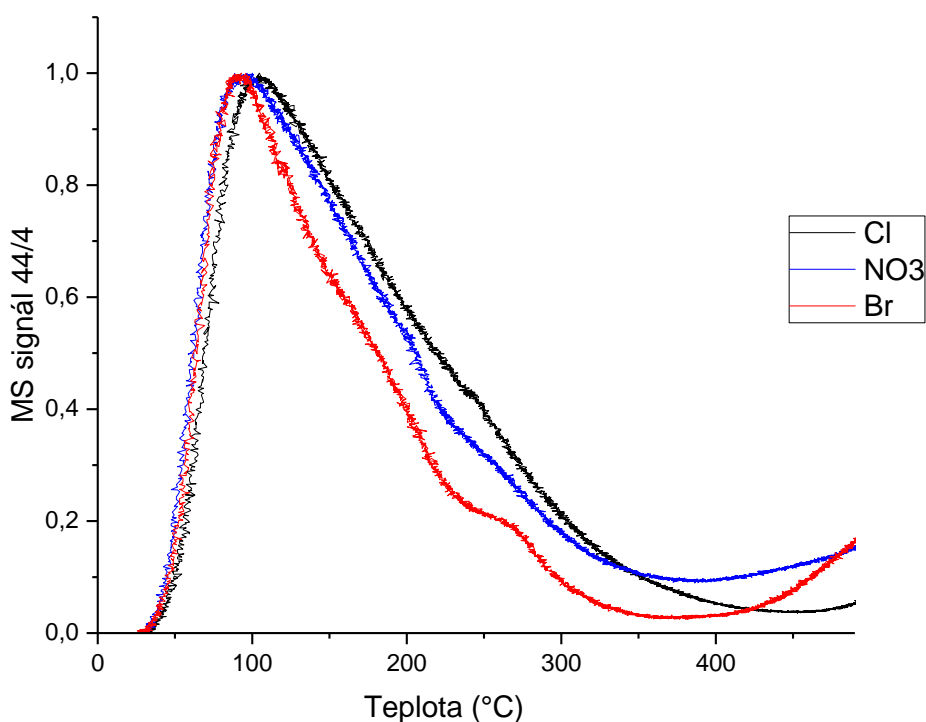
Křivky CO<sub>2</sub>-TPD s různými aniontovými prekurzory jsou znázorněny na Obrázku 21. Naměřené křivky dosahují maxima při přibližně 100 °C. Vrchol vzorku s chloridovými prekurzory se posunuje na vyšší teplotu, naopak vzorky s bromidovými prekurzory na teplotu nižší. Křivky TPD nejsou symetrické, což opět znamená přítomnost různých druhů CO<sub>2</sub> s odlišnou tepelnou stabilitou a strukturou. U všech oxidů s Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a Br<sup>-</sup> prekurzory je pozorováno rameno u vyšší teploty. V Tabulce 7 jsou uvedeny hodnoty po integraci jednotlivých ploch. Celková koncentrace bazických center se pohybuje od 30 do 109 μmol/g. Z tabulky lze pozorovat zvyšující se množství bazických center v pořadí Br<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup>. Rozdíly v populaci bazických center byly studovány srovnáním normovaných TPD křivek mezi 0 – 1 na obrázku 22. Všechny vzorky obsahují prokreslené rameno u vyšší teploty. Největší příspěvek vykazuje vzorek s bromidovým prekurzorem.



Obrázek 21: CO<sub>2</sub>-TPD profily MgFe směsných oxidů s různými aniontovými prekurzory

Tabulka 7: Výsledky CO<sub>2</sub>-TPD a NH<sub>3</sub>-TPD analýzy pro MgFe směsné oxidy s různým aniontovým prekurzorem

Aniontové prekurzory oxidu MgFe	Celkové množství bazických center (μmol/g)	Celkové množství kyselých center (μmol/g)
Cl <sup>-</sup>	109	85
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	75	105
Br <sup>-</sup>	30	114



Obrázek 22: Normované CO<sub>2</sub>-TPD profily MgFe směsných oxidů s různými aniontovými prekurzory

### 3.3.2 FTIR studium

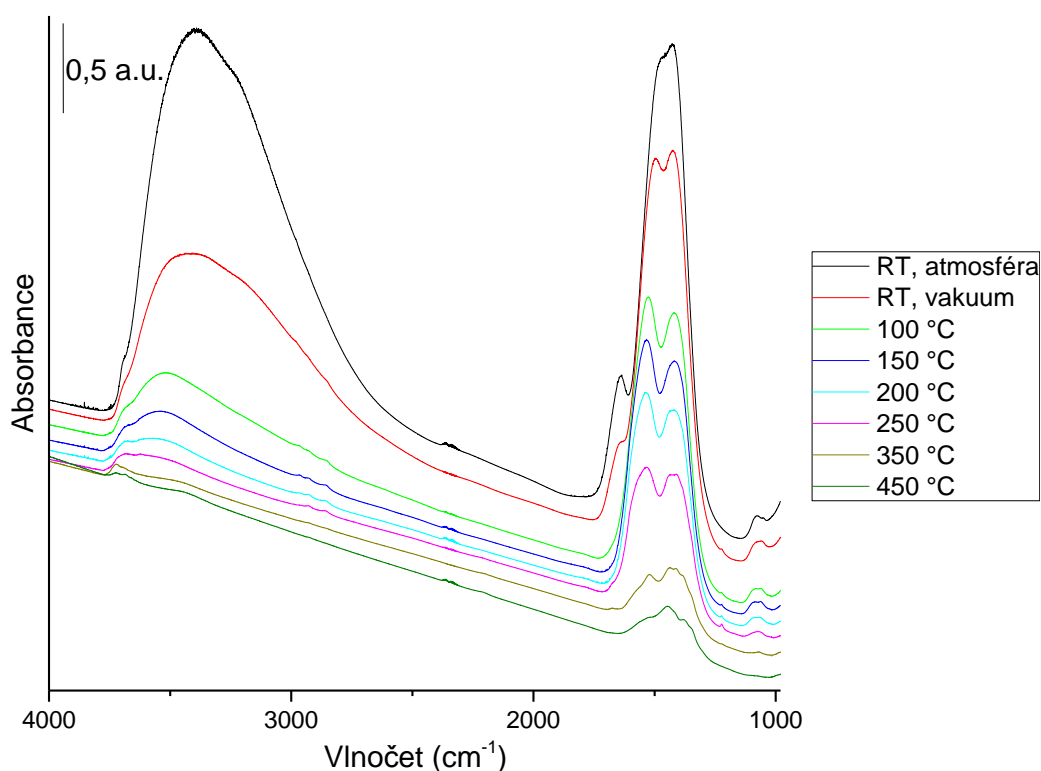
Před měřením adsorpce molekul byly vzorky všech směsných oxidů podrobeny in-situ žihání pro odstranění povrchových molekul, jak bylo detailně popsáno v experimentální části 2.6.2 Měření IČ spekter. Na Obrázku 23 jsou znázorněna spektra vybraného směsného MgFe oxidu s poměrem Mg/Fe 3, na kterém jsou demonstrovány změny během tohoto procesu. Charakterově podobná spektra byla detekována pro všechny měřené vzorky. Spektra byla měřena postupně pro vzorek za atmosféry a v dynamickém vakuu při pokojové teplotě a následně ve vakuu při postupném zvyšování teplot. Spektra obsahují absorpční pásy charakteristické pro směsné oxidy. Část materiálu může být převedena zpět do HT formy,



protože bazické směsné oxidy poměrně rychle vážou vzdušnou vlhkost a CO<sub>2</sub>. Finální teplota kalcinace je taková, že vzorek je po žhání v podobě směsného oxidu (viz kapitola 3.1.1 Termogravimetrická analýza (TG)).

Ve spektru jsou pozorovány pásy při vlnových délkách 3750 – 1000 cm<sup>-1</sup>. Široký absorpční pás mezi 3800 – 2600 cm<sup>-1</sup> odpovídá valenčním vibracím OH skupin. V této oblasti lze pozorovat příspěvky vibrací fyzisorbované vody a hydroxylových povrchových skupin. Pás při 2400 – 2300 cm<sup>-1</sup> je přiřazen fyzikálně adsorbovaným molekulám CO<sub>2</sub>. Pás s maximem přibližně na 1640 cm<sup>-1</sup> je známkou deformačních vibrací v molekulách vody. Silné adsorpční pásy v oblasti 1630 – 1150 cm<sup>-1</sup> odpovídají symetrickým a asymetrickým vibracím uhličitanových aniontů. Jde o vibrace adsorbovaného a strukturního CO<sub>2</sub>. Posun pásu z obvyklé polohy pro volné uhličitanové ionty (1450 cm<sup>-1</sup>) a jeho rozštěpení jsou spojeny se snížením symetrie aniontů tvořených na povrchu bazického oxidu. K intenzitám v oblasti 1600 – 1000 cm<sup>-1</sup> přispívají i tzv. overtóny skeletu oxidu. V literatuře bylo nalezeno, že základní vibrace Fe-O, Fe-O-Fe a O-Fe-O ve skeletu oxidu se nacházejí v rozmezí 800 – 500 cm<sup>-1</sup> a vibrace Mg-O mezi 735 – 590 cm<sup>-1</sup> [3, 15]. Pásy pod 1100 cm<sup>-1</sup> jsou přiřazovány k vazbě kov-kyslík v brucitových vrstvách. Velká šířka tohoto pásu napovídá o přítomnosti vodíkových vazeb a je spojena s přítomností adsorbované vody na vzorku [15].

Během odplynění (evakuace kyvety) a zvýšení teploty došlo k charakteristickým změnám ve spektru vzorku spojeným se změnou na povrchu materiálu, případně také částečnou změnou v jeho struktuře. Zvýšení teploty má za následek postupnou dehydrataci, odstranění CO<sub>2</sub> a dehydroxylaci studovaného vzorku. Oslabení absorpčních pásem mezi 3800 – 2600 cm<sup>-1</sup> a současně okolo 1640 cm<sup>-1</sup> po tepelném zpracování při 100 °C znamená vylučování vody z materiálu. Při vyšších teplotách dochází k postupné dehydroxylaci vzorku. Po zahřátí na 450 °C byly v oblasti 3800 – 2600 cm<sup>-1</sup> detekovány již jen málo intenzivní pásy s maximy okolo 3700 a 3400 cm<sup>-1</sup>, které odpovídají zbytkovým hydroxylům na povrchu oxidu. Snížení intenzit s teplotou v oblasti 1630 – 1150 cm<sup>-1</sup> odpovídá odstranění CO<sub>2</sub> ze vzorku. Při teplotě 450 °C byly intenzity pásů v oblasti 1600 – 1000 cm<sup>-1</sup> výrazně sníženy, ale méně intenzivní pásy s maximy na 1520, 1450 a 1375 cm<sup>-1</sup> byly stále pozorovány. Tyto pásy velmi pravděpodobně odpovídají tzv. overtónům skeletu oxidického materiálu. Je třeba poznamenat, že také rezidua strukturního CO<sub>2</sub> mohou k těmto intenzitám přispívat [66].

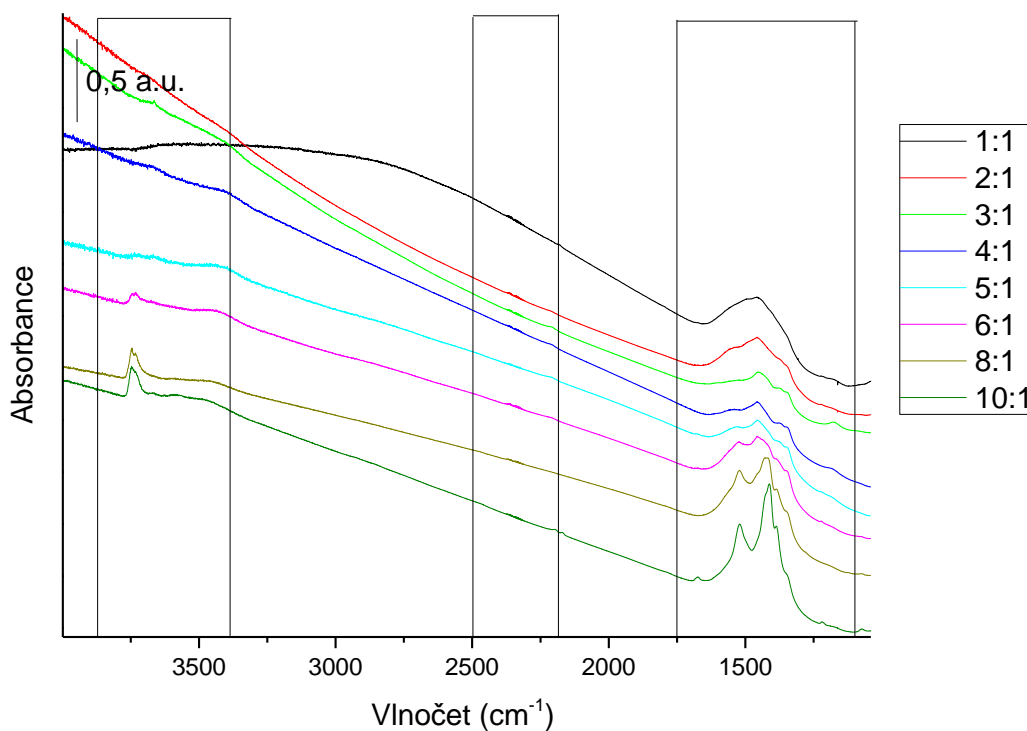


Obrázek 23: FTIR spektrum smíšeného oxidu Mg/Fe v poměru 3 při postupném měření (oblast 4000 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ )

Na Obrázku 24 jsou znázorněna IČ spektra v oblasti 4000 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  pro všechny studované vzorky oxidů s poměry Mg/Fe v rozmezí 1 – 10 změřená po ponechání vzorků v peci při 450 °C přes noc. Porovnáním jednotlivých spekter lze psát, že studované vzorky vykazují jisté odlišnosti. Při zvyšujícím se poměru Mg/Fe dochází k profilování pásů a k růstu celkové intenzity v oblastech 3700 – 3200  $\text{cm}^{-1}$  a také 1700 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ . U poměrů 8 a 10 jsou zřetelné intenzivnější pásy. Z tohoto srovnání lze psát, že vzorky s vyšším obsahem hořčíku ve struktuře obsahují vyšší podíl reziduálních hydroxylových skupin na povrchu (oblast 3700 – 3200  $\text{cm}^{-1}$ ). Výsledky TG-MS (Tabulka 11) ukázaly, že prekurzory hydrotalcitů s vysokým poměrem Mg/Fe uvolňují vyšší množství vody ve druhém kalcinačním kroku, který je spojen s dehydroxylací vzorku. Proto vzorky s vysokým obsahem hořčíku jsou spojeny s relativně vyšším množstvím hydroxylových OH skupin ve výsledných smíšených oxidech. Vyšší intenzity v oblasti 1700 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  u vyšších Mg/Fe poměrů indikují, že overtóny různých Mg-O vibrací přispívají více než overtóny různých Fe-O vibrací ve skeletu oxidu v této spektrální oblasti. To je pravděpodobně dáno vyšším absorpčním koeficientem Mg-O vibrací. Dále je zřejmé, že vzorky s vyšším obsahem hořčíku mohou

obsahovat více reziduálních (strukturních) uhličitánů, které jsou stabilní při teplotách vyšších než 450 °C.

V grafu jsou dále zvýrazněné spektrální oblasti, ve kterých se očekávají přítomnosti pásů odpovídající vibračním probe molekul CO<sub>2</sub> a NH<sub>3</sub> interagujícími s bazickými a kyselými centry na povrchu oxidu. Dle teorie v kapitole 1.5.2.3 Využití testovacích molekul pro popis acidobazických vlastností se v oblasti okolo 3800 cm<sup>-1</sup> očekává výskyt symetrických a asymetrických valenčních vibrací NH a také OH skupin. Oblast okolo 2300 cm<sup>-1</sup> odpovídá fyzisorbovanému CO<sub>2</sub>, tvorbě lineárních komplexů na kyselých centrech (asymetrické valenční vibrace). V oblasti kolem 1500 cm<sup>-1</sup> se očekává výskyt chemisorbovaného CO<sub>2</sub> a tvorba (pseudo-) uhličitánů (asymetrické a symetrické valenční vibrace). Dále pak v případě amoniaku výskyt deformačních vibrací (asymetrických a symetrických) v molekule adsorbovaného plynu.



Obrázek 24: FTIR spektra poměrů směsného oxidu Mg/Fe při 450 °C přes noc (oblast 4000 – 1000 cm<sup>-1</sup>)

### 3.3.3 Struktura bazických center (CO<sub>2</sub>-FTIR)

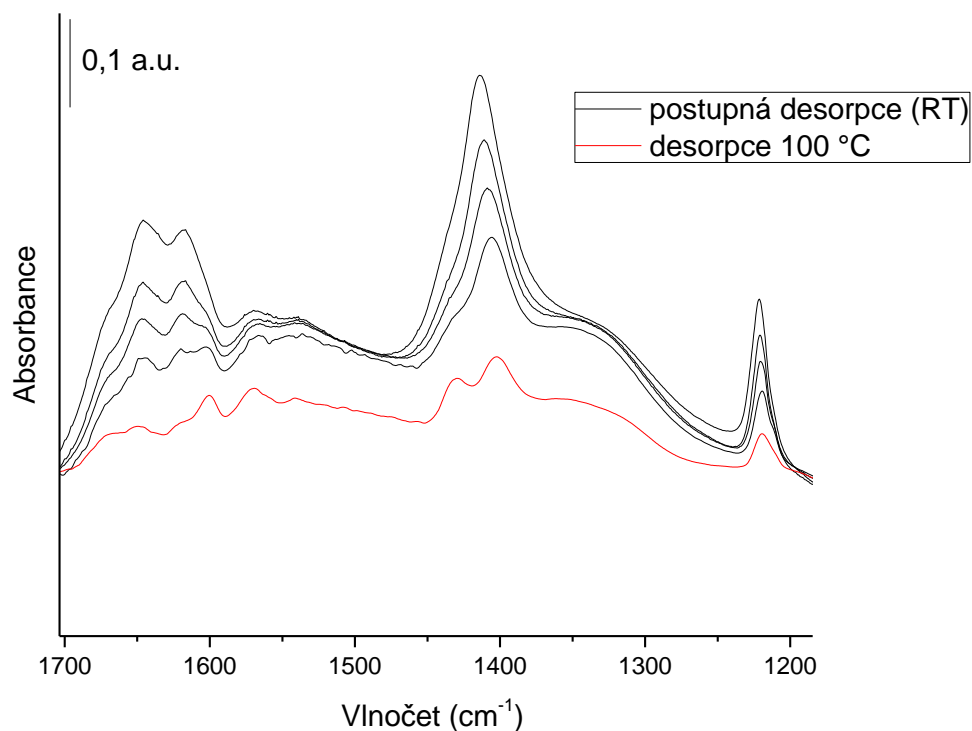
FTIR spektra adsorbovaného CO<sub>2</sub> jsou znázorněna na Obrázku 25, opět pro modelový vzorek s poměrem Mg/Fe 3. U ostatních vzorků jsou spektra charakterově podobná, liší se

však intenzitou jednotlivých příspěvků. Spektra byla měřena při postupné desorpci po předchozím nadávkování rovnovážného tlaku CO<sub>2</sub> přibližně 100 mbar. Při tomto tlaku jsou všechna bazická centra obsazena [39]. Následná evakuace při RT a zvýšená teplota na 100 °C byly provedeny za účelem odhalení relativní stability přítomných uhličitanových komplexů.

Hlavní adsorpční pásy uhličitanů jsou pozorovány v rozmezí 1750 až 1200 cm<sup>-1</sup>. Interakce CO<sub>2</sub> s bazickými centry vede k tvorbě několika (pseudo-) uhličitanových komplexů na bazických centrech. Komplexnost spekter s více maximy odpovídá přítomnosti více druhů uhličitanových komplexů na povrchu oxidu. Tato data jsou v korelaci s daty z experimentu CO<sub>2</sub>-TPD, který odhalil více druhů CO<sub>2</sub> komplexů s různou stabilitou (viz kapitola 3.3.1 Množství bazických center (CO<sub>2</sub>-TPD)). Pokles intenzity ve spektru byl pozorován při evakuaci již při RT a následně mnohem výrazněji při 100 °C. Všechny pozorované pásy byly v desorpčním spektru při 100 °C stále přítomny, ale jejich populace se změnila (Obrázek 25, červená barva). Více stabilní pásy byly pozorovány v oblasti 1480 – 1300 cm<sup>-1</sup>, méně stabilní pásy pak v oblastech 1700 – 1520 cm<sup>-1</sup> a 1250 – 1180 cm<sup>-1</sup>. Na základě studie stability a informací z odborné literatury popsané v kapitole 1.5.2.3 Využití testovacích molekul pro popis acidobazických vlastností, bylo učiněno přiřazení pozorovaných signálů jednotlivým uhličitanovým komplexům. Pásy s relativně vyšší stabilitou odrážejí přítomnost unidentátních uhličitanových skupin (viz Obrázek 3: Komplexy CO<sub>2</sub> na bazických centrech a oblasti ve FTIR, kde se vyskytují). Méně stabilní pásy jsou připisovány různým druhům bidentátních uhličitanů (chelatačním a přemostěným), viz kapitola 1.5.2.3 Využití testovacích molekul pro popis acidobazických vlastností). Málo stabilní pásy jsou připisovány přítomnosti CO<sub>2</sub> tvořící bikarbonáty. Bidentátní a unidentátní uhličitanové skupiny jsou vytvořeny na bazických centrech představovaných páry Me<sup>n+</sup>-O<sup>2-</sup> a O<sup>2-</sup>, tvorba bikarbonátů zahrnuje slabě bazické povrchové hydroxylové skupiny [39].

Je třeba poznamenat, že rovnovážná adsorpce CO<sub>2</sub> (tzn. při jistém nenulovém tlaku CO<sub>2</sub>) je spojena také s populováním pásů v oblasti vlnočtů 2400 – 2250 cm<sup>-1</sup>. Tyto pásy jsou snadno rozloženy během evakuace plynu již při RT a odpovídají tak nejméně stabilním povrchovým CO<sub>2</sub> komplexům. Na základě pozice pásu a jeho stability jsou v souladu s literaturou (viz kapitola 1.5.2.3 Využití testovacích molekul pro popis acidobazických vlastností) tyto signály přiřazeny komplexům, ve kterých je CO<sub>2</sub> lineárně, nebo také molekulárně vázáno. Lineární CO<sub>2</sub> komplexy se vytvářejí na kationtových centrech Me<sup>n+</sup>, která reprezentují Lewisovy kyseliny na povrchu směsného oxidu (viz kapitola 1.5.2.3 Využití

testovacích molekul pro popis acidobazických vlastností). Vzhledem k tomu, že  $\text{CO}_2$  bylo primárně použito pro charakterizaci bazických center, nebude těmto pásům/komplexům nadále věnována v diplomové práci pozornost. Vedle toho, v  $\text{CO}_2$ -TPD nejsou takové komplexy díky své nízké stabilitě postiženy [39].



Obrázek 25: FTIR spektra smíšeného oxidu Mg/Fe 3 při postupné desorpci  $\text{CO}_2$  (oblast 1700 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ )

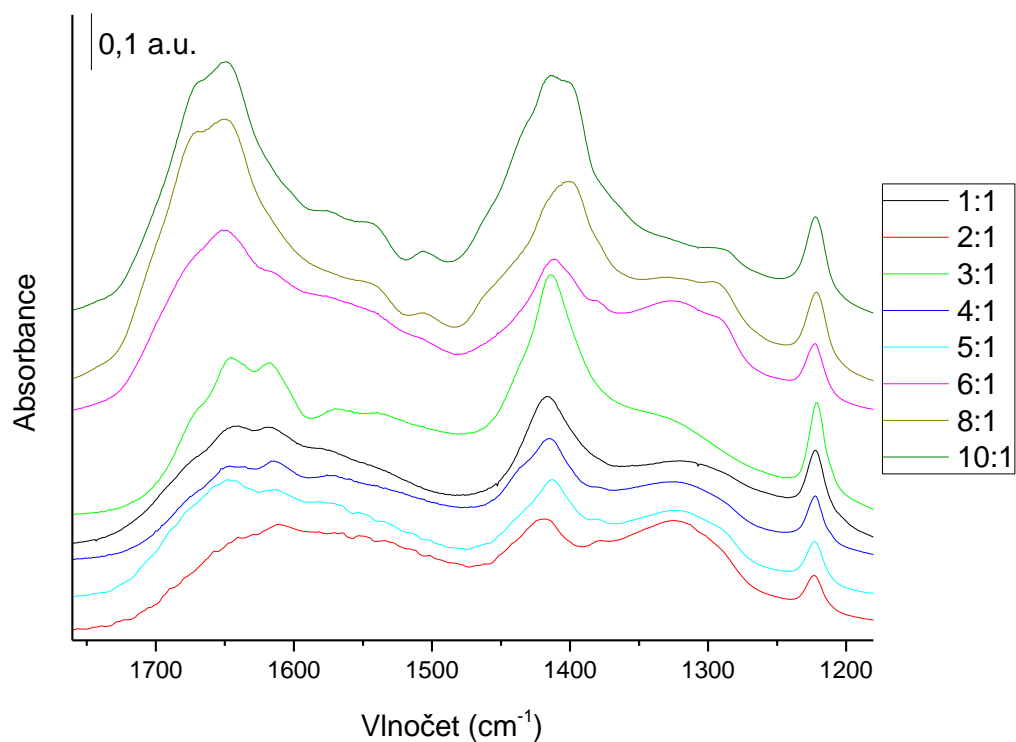
FTIR spektra adsorbovaného  $\text{CO}_2$  na oxidech s různými Mg/Fe poměry jsou znázorněna na Obrázku 26. Spektra odpovídají rovnovážnému tlaku  $\text{CO}_2$  přibližně 100 mbar při RT. Vzhledem k tomu, že všechny typy (pseudo-) uhličitanových komplexů jsou relativně stabilní při RT, uvedená spektra odpovídají maximálnímu množství chemisorbovaného  $\text{CO}_2$  na povrchu smíšeného oxidu.

Rozdíl mezi studovanými poměry Mg/Fe smíšených oxidů je v celkové intenzitě uhličitanových spekter, což odráží rozdíly v celkové bazicitě vzorků. Ze srovnání spekter při úplném nasycení je zřejmé, že vyšší poměry Mg/Fe mají významně intenzivnější pásy. U nižších poměrů jsou pásy uhličitanů relativně méně intenzivní. Tyto výsledky jsou opět v korelaci s výsledky z  $\text{CO}_2$ -TPD, jak je ukázáno na Obrázku 27. Je třeba poznamenat, že

srovnání celkových IČ intenzit mezi vzorky studovaných MgFe oxidů předpokládá shodné absorpční koeficienty všech sledovaných uhličitanových komplexů (jejichž populace se obecně mění). Dále je třeba podotknout, že kvantitativní výsledky z FTIR jsou postiženy vyšší chybou (v porovnání s výsledky z TPD technik), a to z důvodu nemožnosti využití vnitřních standardů a určení přesného množství vzorku v IČ paprsku. Pracuje se pouze s informacemi o průměrných plošných hustotách destiček připravovaných pro měření FTIR (viz kapitola 2.6.1 Příprava tenkých samonosných destiček). Destička může být však ve své tloušťce poměrně heterogenní a IČ paprsek zasahuje jen určitou část této destičky.

Vedle změny celkové intenzity spekter uhličitanů s Mg/Fe poměrem, lze také sledovat změny v relativní intenzitě jednotlivých pásů a také v jejich pozici. Tyto změny odrážejí různou populaci jednotlivých CO<sub>2</sub> komplexů na povrchu oxidu a také jisté změny v jejich struktuře. Maxima pásů odpovídající bidentátním uhličitanům se posunují se vzrůstajícím Mg/Fe poměrem dále od vlnočtu volného uhličitanu (1415 cm<sup>-1</sup>). Tento pozorovatelný posun pásů, který je markantní u vzorků s poměry Mg/Fe 6, 8 a 10, ukazuje na větší deformaci komplexů a je jednoznačně spojen s vyšší bazicitou příslušných adsorpčních center u vzorků s vyšším množstvím Mg ve struktuře. Již výsledky CO<sub>2</sub>-TPD ukázaly (viz kapitola 3.3.1 Množství bazických center (CO<sub>2</sub>-TPD)), že se vzrůstajícím Mg/Fe poměrem narůstá populace více bazických center na povrchu oxidu.

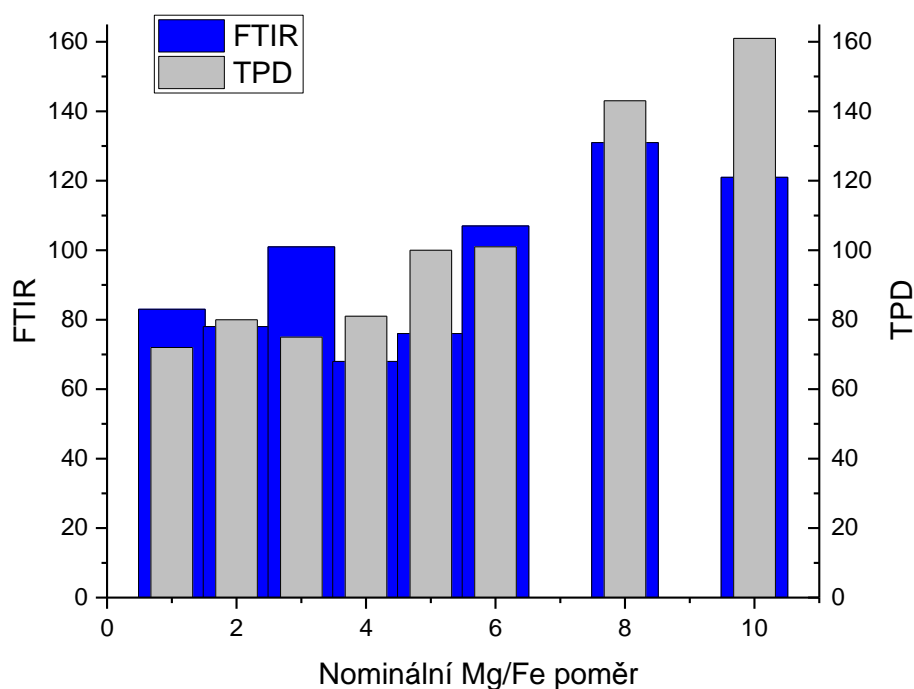
Dále lze také pozorovat, že vyšší poměry Mg/Fe poskytují poměrně komplexnější spektrum uhličitanů. Toto pozorování je spojeno s vyšší heterogenitou uhličitanových komplexů a souvisejících adsorpčních center. Tato heterogenita je velmi pravděpodobně dána přítomností separátní fáze MgO u těchto vzorků oxidů, která byla detekována pomocí XRD experimentu (viz kapitola 3.1.2 Identifikace struktury (XRD)).



Obrázek 26: FTIR spektra poměrů směsného oxidu Mg/Fe po adsorpci CO<sub>2</sub> (oblast 1750 – 1200 cm<sup>-1</sup>)

Tabulka 8: Výsledky CO<sub>2</sub>-TPD a integrované plochy z FTIR spekter (oblast 1750 – 1200 cm<sup>-1</sup>)

<b>Poměr Mg/Fe</b>	<b>Celkové množství bazických center (μmol/g)</b>	<b>Integrovaná plocha (450 °C přes noc; μmol/g)</b>	<b>Integrovaná plocha (adsorpce CO<sub>2</sub>; μmol/g)</b>
1	72	50	83
2	80	50	78
3	75	24	101
4	81	33	68
5	100	46	76
6	101	63	107
8	143	76	131
10	161	82	121



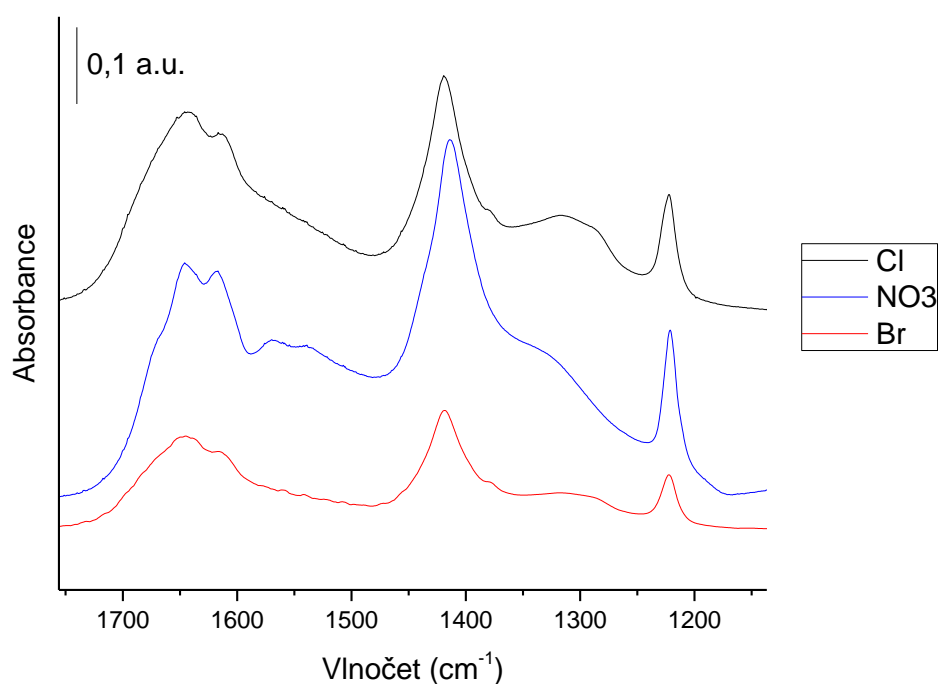
Obrázek 27: Graf závislosti množství bazických center získaných měřením FTIR a TPD v závislosti na poměrech Mg/Fe

Spektra  $\text{CO}_2$  pro vzorky směsných oxidů MgFe s různými aniontovými prekurzory jsou znázorněna na obrázku 28. Hlavní adsorpční pásy uhličitánů se vyskytují v rozmezí  $1770 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Opět jsou zde pozorovány všechny druhy uhličitánových komplexů (unidentátní, bidentátní a bikarbonátové). Množství adsorbovaného  $\text{CO}_2$  vypočítané integrací ploch, spolu s výsledky z TPD je uvedeno v Tabulce 9. Z výsledků je patrné, že vzorky s  $\text{Cl}^-$  prekurzory mají celkové množství bazických center v řadě vzorků připravených s různými aniontovými prekurzory nejvyšší. Výsledky z FTIR korelují s výsledky z  $\text{CO}_2$ -TPD (Tabulka 7). Nejvíce bazický je vzorek s chloridovým prekurzorem. Jsou vidět určité rozdíly v celkové bazicitě určené z TPD a FTIR. Tato skutečnost je dána horším kvantitativním stanovením pomocí FTIR (viz výše).

Spektra vzorků s prekurzory  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  a  $\text{NO}_3^-$  jsou si charakterově podobná, liší se výrazně v celkové intenzitě. V menší míře lze pozorovat změnu v pozicích maxim sledovaných pásů. Maxima pásů odpovídajících bidentátním uhličitánům se posunují k vyšším vlnovým délkám v pořadí vzorků  $\text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ , což značí zvyšující se deformaci adsorbovaného  $\text{CO}_2$  (vzhledem k volnému uhličitánu) a tudíž zvyšující se bazicitu příslušných



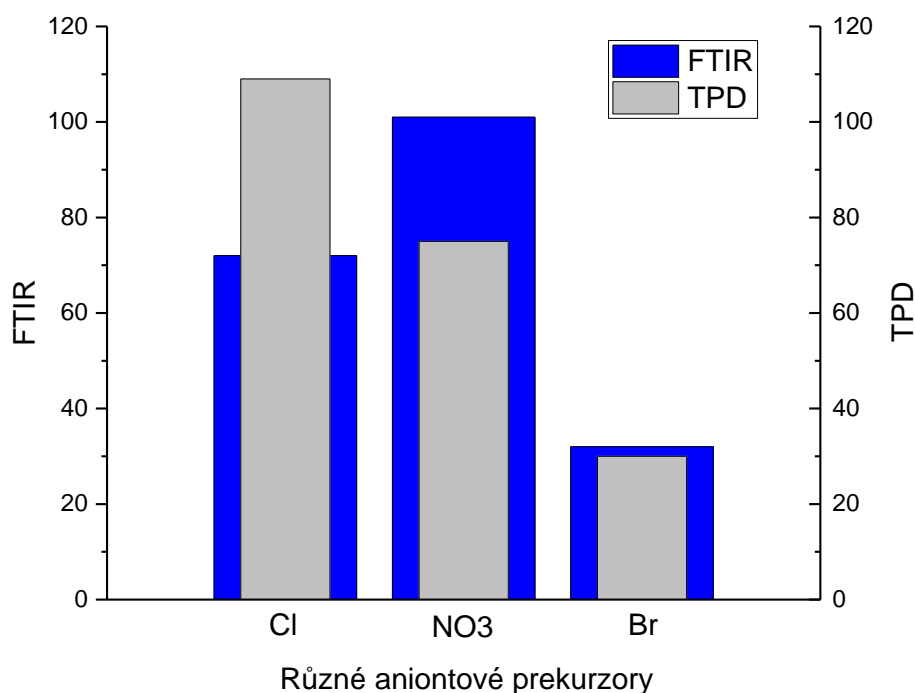
adsorpčních center v dané řadě. Toto pozorování je v souladu s výsledky z CO<sub>2</sub>-TPD popsané v kapitole 3.3.1 Množství bazických center (CO<sub>2</sub>-TPD), kde desorpční profily vykazovaly zvyšující se populaci silných adsorpčních center ve stejné řadě. Nicméně je třeba podotknout, že rozdíly mezi studovanými vzorky oxidů nejsou příliš markantní.



Obrázek 28: FTIR spektra směsných oxidů MgFe s různými aniontovými prekurzory po adsorpci CO<sub>2</sub> (oblast 1700 – 1200 cm<sup>-1</sup>)

Tabulka 9: Výsledky CO<sub>2</sub>-TPD a integrované plochy z FTIR spekter

Aniontové prekurzory oxidu MgFe	Celkové množství bazických center (μmol/g)	Integrovaná plocha (adsorpce CO <sub>2</sub> ; μmol/g)
Cl <sup>-</sup>	109	72
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	75	101
Br <sup>-</sup>	30	32



Obrázek 29: Graf závislosti množství bazických center získaných měřením FTIR a TPD v závislosti na různých aniontových prekurzorech

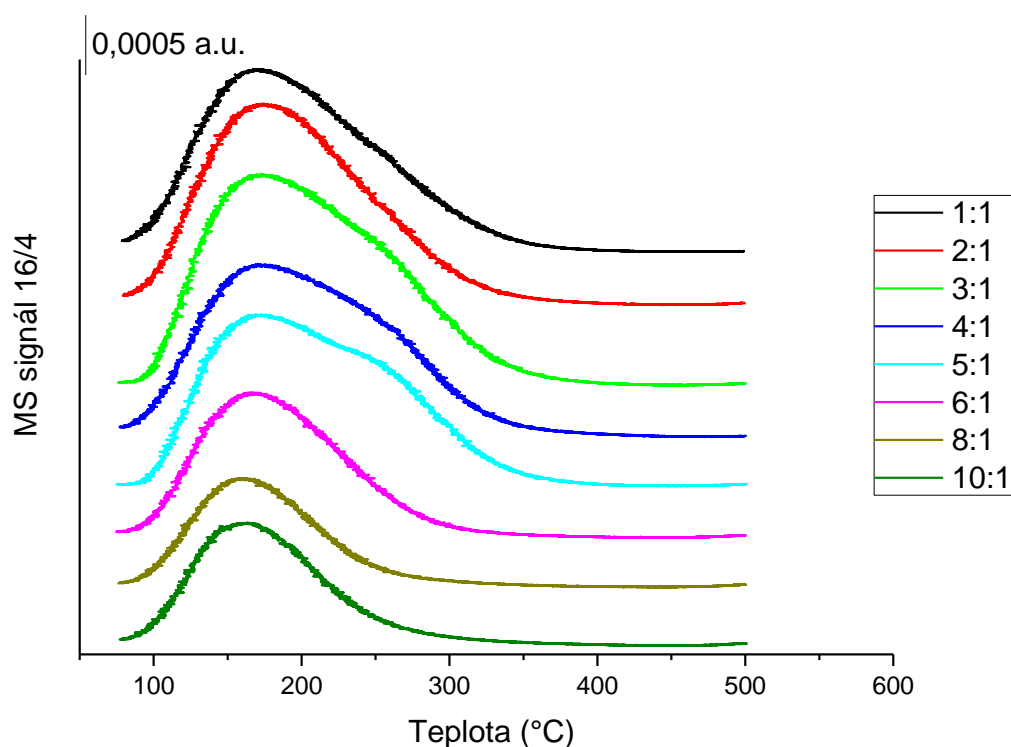
### 3.3.4 Množství kyselých center (NH<sub>3</sub>-TPD)

Množství kyselých center bylo stanoveno teplotně programovanou desorcí NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-TPD). Nasycení vzorku NH<sub>3</sub> bylo provedeno před TPD experimentem při teplotě 70 °C. Při této teplotě je potlačeno množství fyzisorbovaného NH<sub>3</sub> na studovaných směsných oxidech. Množství desorbovaného amoniaku poté koreluje s chemisorbovaným NH<sub>3</sub> na povrchu směsného oxidu [39].

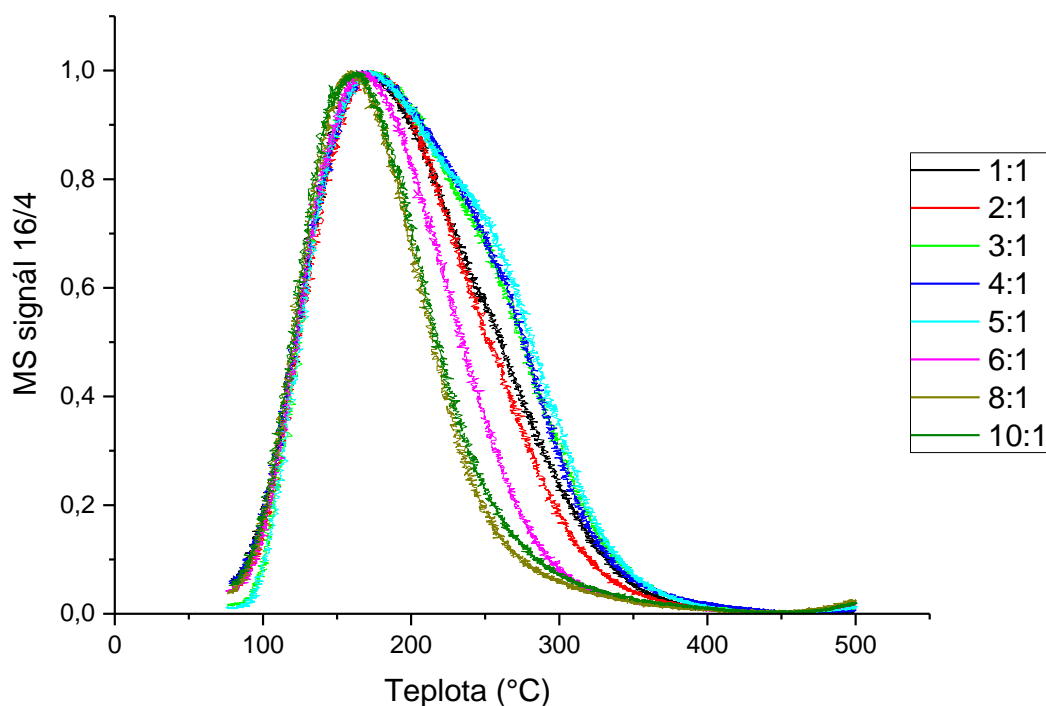
Odpovídající křivky NH<sub>3</sub>-TPD řady směsných oxidů MgFe jsou znázorněny na Obrázku 30. Množství desorbovaného NH<sub>3</sub> souvisí s celkovou koncentrací kyselých center. Množství desorbovaného amoniaku vyjádřené v μmol/g bylo vypočítáno z ploch pod desorpčními křivkami amoniaku a je uvedeno v Tabulce 6 v kapitole 3.3.1 Množství bazických center (CO<sub>2</sub>-TPD). Koncentrace kyselých center se pohybuje od 32 do 91 μmol/g. Ve srovnání s oxidy MgAl jsou studované MgFe výrazně méně kyselé [39, 45]. Včlenění Fe<sup>3+</sup> kationtů do struktury brucitu upravilo kyselé vlastnosti výsledného směsného oxidu. Ve skutečnosti, jak ukázal Ordóñez et al. [53], substituce Al<sup>3+</sup> za Fe<sup>3+</sup> ve struktuře výsledného směsného oxidu vede k mírnému poklesu koncentrace bazických center a výraznějšímu

snížení koncentrace kyselých center [67]. Kyselá centra souvisí s přítomností tetraedrálně koordinovaných iontů  $\text{Me}^{3+}$  v krystalické struktuře. V mateřské struktuře oxidu jsou ionty  $\text{Me}^{3+}$  běžně oktaedrálně koordinovány. Tetraedrálně koordinované ionty  $\text{Me}^{3+}$  jsou pak tvořeny nahrazením iontů  $\text{Mg}^{2+}$ , které jsou v mateřské struktuře koordinovány běžně tetraedrálně. Taková substituce je potlačena v případě  $\text{Fe}^{3+}$  kvůli jeho většímu iontovému průměru.

Studované  $\text{NH}_3$ -TPD křivky (Obrázek 30) jsou charakterizovány maximy pod  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Maximum vrcholu bylo posunuto na nižší teplotu se zvyšujícím se poměrem Mg/Fe. Pro vzorek s poměrem Mg/Fe 1 se maximum vyskytuje při  $173\text{ }^\circ\text{C}$  a u vzorku s poměrem Mg/Fe 10 při  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . Studované křivky vykazují jistou asymetrii, která je rozdílná u studovaných vzorků. Pro studium rozdílů v obalových křivkách byly vytvořeny normované křivky mezi 0 – 1, které jsou prezentovány na Obrázku 31. Vzorky s poměry Mg/Fe 3 až 5 jsou spojeny se zřetelným příspěvkem u vyšší teploty. Vzorky s vysokými poměry Mg/Fe jsou spojeny s relativně symetrickými desorpčními křivkami. Z těchto pozorování lze dojít k závěru, že oxidy s nízkým poměrem Mg/Fe mají vyšší heterogenitu kyselých center spolu s vyšším množstvím silně kyselých center. Oxidy s vysokým poměrem Mg/Fe naproti tomu obsahují relativně homogenní Lewisovy kyselá centra, s nízkou populací silných adsorpčních center.

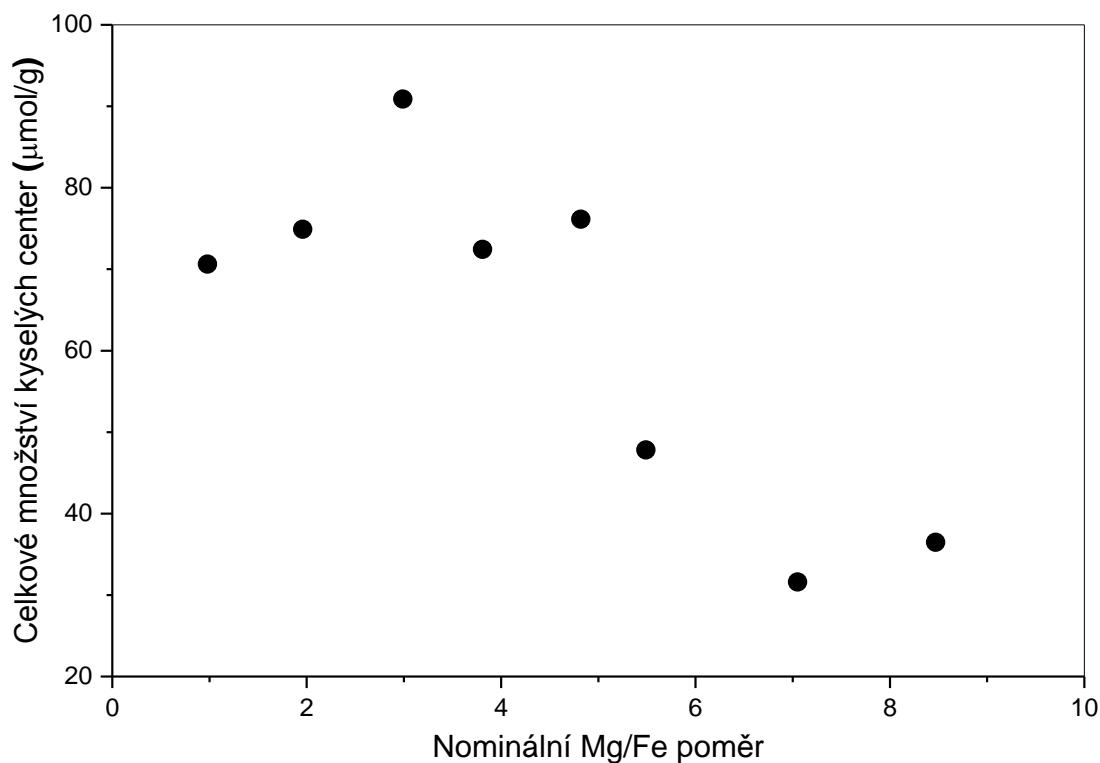


Obrázek 30:  $\text{NH}_3$ -TPD profily MgFe směsných oxidů



Obrázek 31: Normované  $\text{NH}_3$ -TPD profily MgFe směsných oxidů

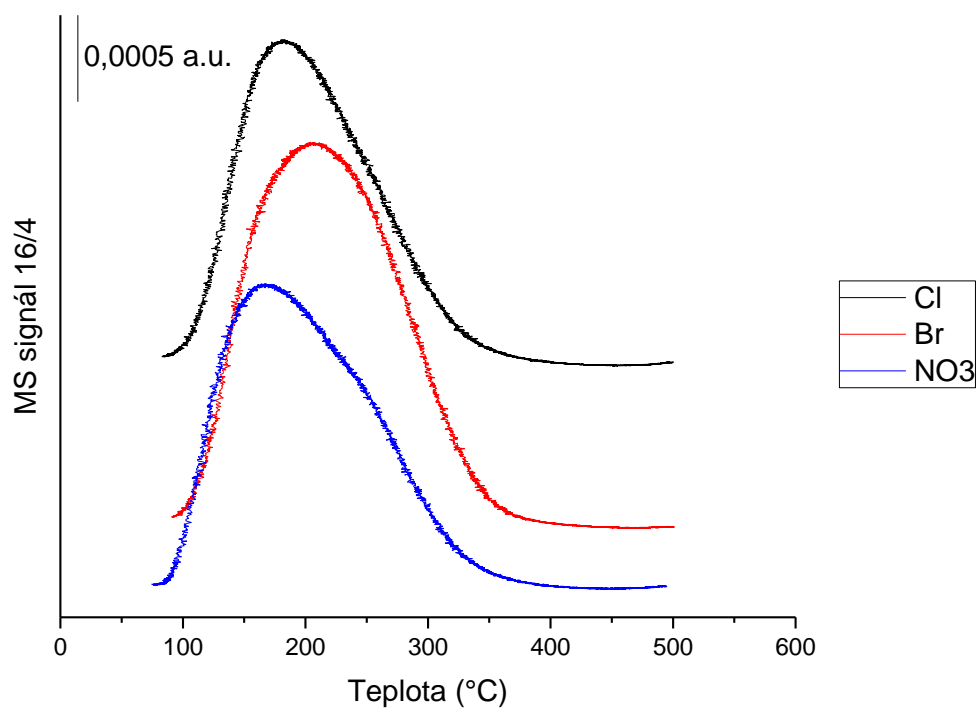
Závislost kyselosti získané z  $\text{NH}_3$ -TPD experimentu na hodnotách poměru Mg/Fe je znázorněna na Obrázku 32. Nejvyšší celkové kyselosti ze studovaných směsných oxidů odpovídá vzorek s poměrem Mg/Fe 3. Je také zřejmé, že vzorky s vysokým obsahem Mg jsou relativně méně kyselé. To je v souladu s předchozími studiemi oxidů MgAl odvozených z hydrotalcitů, kde s rostoucím obsahem Mg klesá množství kyselých center [45]. Nicméně je třeba podotknout, že pokles koncentrace kyselých center s obsahem hořčíku pro oxidy MgFe není tak výrazný jako pro oxidy MgAl. Čistý MgO ve skutečnosti vykazuje pouze velmi malé množství center, zatímco začlenění kationtů  $\text{Fe}^{3+}$  způsobuje jistou populaci kyselých center, jako bylo ukázáno v publikaci [20].



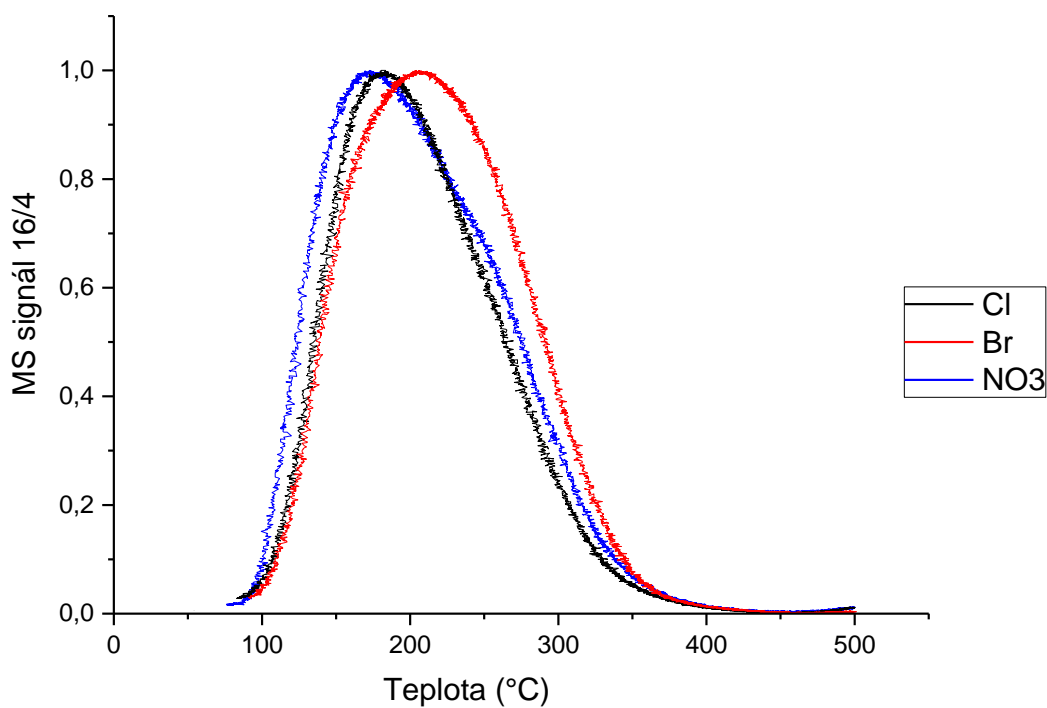
Obrázek 32: Závislost koncentrace kyselých center na poměru Mg/Fe

Křivky  $\text{NH}_3$ -TPD směsných oxidů MgFe s různými aniontovými prekurzory jsou znázorněny na Obrázku 33 a v Tabulce 7 v kapitole 3.3.1 Množství bazických center ( $\text{CO}_2$ -TPD) je vyjádřeno množství desorbovaného amoniaku. Koncentrace kyselých center se pohybuje od 85 do 114  $\mu\text{mol/g}$ . Množství kyselých center je u vzorků s prekurzory  $\text{Cl}^-$  nejnižší, naopak nejvyšší kyselosti dosahuje vzorek s prekurzorem  $\text{Br}^-$ .

Křivky na Obrázku 33 jsou ve většině případů charakterizovány maximem vyšším než 200 °C, a to hlavně u vzorků pocházejících s  $\text{Br}^-$  prekurzorů. Vzorek obsahující prekurzor  $\text{NO}_3^-$  má maximum při 200 °C a vzorek s  $\text{Cl}^-$  prekurzorem pod 200 °C. Vzorky s aniontovými prekurzory  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Br}^-$  mají relativně symetrické desorpční křivky. U vzorku s prekurzorem  $\text{NO}_3^-$  je pozorováno rameno u vyšší teploty. Z tohoto srovnání je zřejmé, že vzorky pocházející z chloridových prekurzorů obsahují nejméně kyselých center současně s jejich relativně nejnižší kyselostí.



Obrázek 33: NH<sub>3</sub>-TPD profily MgFe směsných oxidů s různými aniontovými prekurzory



Obrázek 34: Normované NH<sub>3</sub>-TPD profily MgFe směsných oxidů s různými aniontovými prekurzory

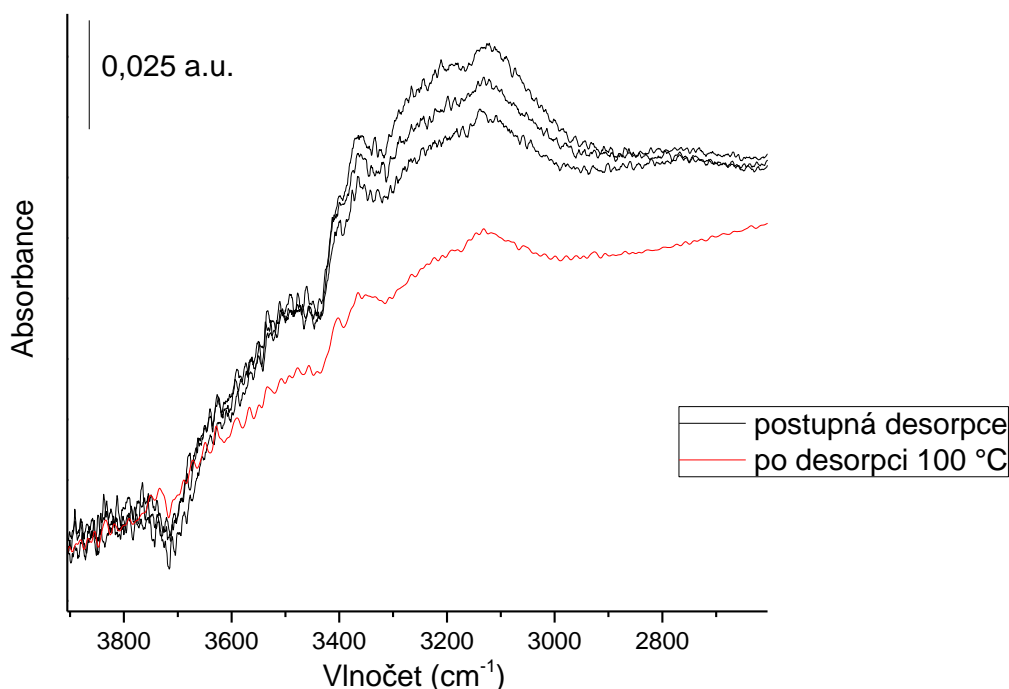
### 3.3.5 Struktura kyselých center (NH<sub>3</sub>-FTIR)

FTIR spektra interakce NH<sub>3</sub> se vzorky směsných MgFe oxidů byla měřena stejným způsobem jako CO<sub>2</sub> podrobně popsané v kapitole 2.7.2 Parametry experimentu. Spektrální analýza je poměrně složitá kvůli možnosti několika adsorbovaných forem (viz kapitola 1.5.2.3 Využití testovacích molekul pro popis acidobazických vlastností). Na Obrázcích 35 a 36 jsou zobrazena spektra pro nasycení vzorku NH<sub>3</sub> a spektra při postupné desorpci při RT a 100 °C ve vakuu pro vybraný vzorek s poměrem Mg/Fe 3. Charakter spekter u ostatních poměrů Mg/Fe je podobný, liší se však intenzitou, a případně populací jednotlivých příspěvků.

Adsorpce NH<sub>3</sub> se projevuje pásy v oblasti vlnočtů 3800 – 2800 cm<sup>-1</sup> (Obrázek 35), které odrážejí valenční vibrace v molekule. Jsou pozorovány pásy s maximy mezi 3440 až 3310 cm<sup>-1</sup>, ty jsou přičítány asymetrickým valenčním vibracím NH skupin koordinovaného amoniaku a dále tři překrývající se složky mezi 3310 až 2950 cm<sup>-1</sup>, které napovídají přítomnosti symetrické valenční vibraci NH skupin. Tyto tři složky odpovídají Fermiho rezonanci s deformační asymetrickou vibrací, kdy dochází ke štěpení na několik signálů [40]. Všechny tyto signály odpovídají koordinaci amoniaku ke kyselým centrům na povrchu oxidu. V této spektrální oblasti, lze dále pozorovat negativní pásy v oblasti 3800 – 3650 cm<sup>-1</sup>. Tyto negativní signály vznikají při interakci amoniaku s OH skupinami. Současně vznikající pásy tzv. „rušených“ hydroxylů a pásy odpovídající OH vibraci při interakci amoniaku s bazickými kyslíky nelze jednoduše ve spektru lokalizovat, jelikož budou pravděpodobně překryty pásy valenčních NH vibrací koordinovaného amoniaku na kyselých centrech. Postupnou desorpcí se pozorovaná intenzita spekter snižuje, nejrychleji mizí negativní pásy v oblasti 3800 – 3650 cm<sup>-1</sup>, protože z bazických OH center se NH<sub>3</sub> desorbuje nejrychleji. Pomalejší pokles intenzity je pozorován u pásů v oblastech 3800 – 2950 cm<sup>-1</sup>, kde je pozorován koordinovaný amoniak na kyselých centrech. Je třeba poznamenat, že spektra v této oblasti vibrací jsou zašuměná vlivem nedokonale odečtené plynné fáze, ve které je voda (v okolí kyvety a v přístroji).

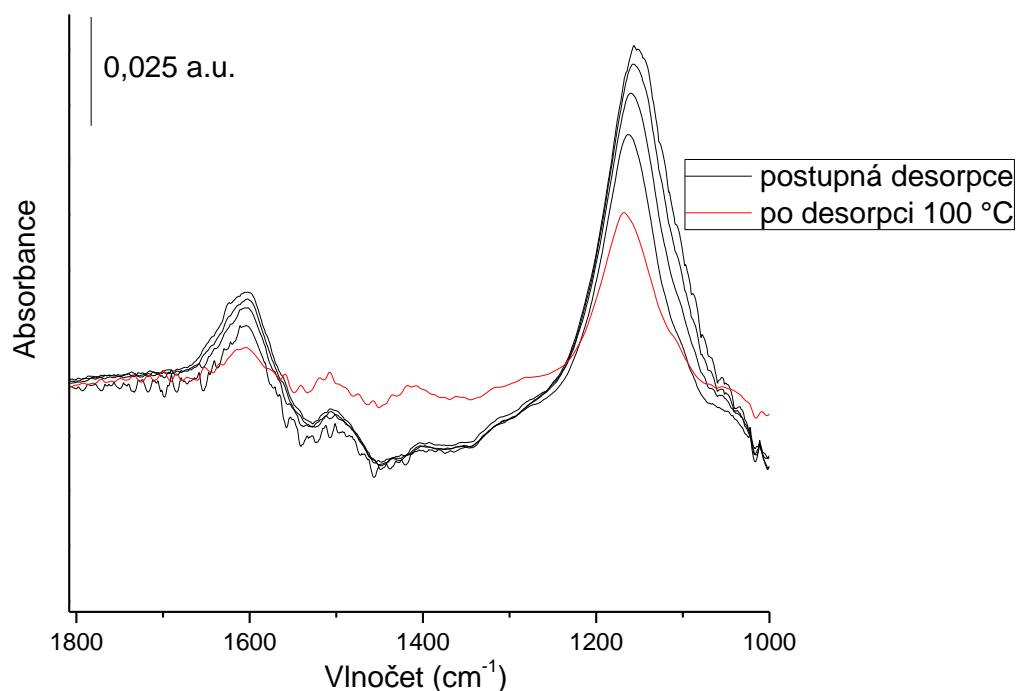
Adsorpce NH<sub>3</sub> se dále projevuje pásy v oblasti 1700 – 1000 cm<sup>-1</sup>, kde se vyskytují především deformační vibrace, tzn. změny v úhlech mezi vazbami (viz kapitola 1.5.2.3 Využití testovacích molekul pro popis acidobazických vlastností). V této oblasti se vyskytují maxima při 1604 (asymetrická deformační vibrace), 1510, 1415 a nejintenzivnější při 1155 cm<sup>-1</sup> (symetrická deformační vibrace). Opět je zde pozorován pokles intenzity již při

evakuaci při RT, avšak méně výrazný než u CO<sub>2</sub> a odpovídajících uhličitánů (viz kapitola 3.3.3 Struktura bazických center (CO<sub>2</sub>-FTIR)). To znamená, že komplexy NH<sub>3</sub> s nejméně kyselými centry jsou více stabilní než komplexy CO<sub>2</sub> s nejméně bazickými centry. Po změření vzorku po desorpci při 100 °C jsou stále přítomny všechny pásy odpovídající přítomnosti všech sledovaných komplexů, dochází ovšem k poklesu jejich intenzity a také k menší změně v pozici pásů. Největší změna je pozorována u pásů při 1155 cm<sup>-1</sup>, jehož maximum se desorpcí při 100 °C posunuje na 1167 cm<sup>-1</sup> (Obrázek 36, červená barva). Volný amoniak se vyskytuje na vlnočtu 950 cm<sup>-1</sup> [40]. Deformační symetrická vibrace s maximem okolo 1160 cm<sup>-1</sup> se vzhledem k volnému amoniaku postupnou desorpcí posunuje k vyšším vlnočtům, tedy více se od volného amoniaku vzdaluje. Toto pozorování koresponduje s faktem, že silněji vázaný amoniak se s evakuací/desorpcí uvolňuje z povrchu oxidu pomaleji. Dále je zaznamenán i menší posun pásu při 1604 cm<sup>-1</sup>, a to přibližně o 1 až 2 cm<sup>-1</sup>. Tyto posuny jsou velmi pravděpodobně dány heterogenitou adsorpčních kyselých Me<sup>n+</sup> center na povrchu oxidu, na kterých je amoniak vázán relativně silnou vazbou. Negativní pásy v této spektrální oblasti budou pravděpodobně souviset se změnou vibrace mřížky oxidu (vibrace kov-kyslík) díky silně interagujícímu amoniaku s Me<sup>n+</sup> centry.



Obrázek 35: FTIR spektra směsného oxidu Mg/Fe 3 při postupné desorpci (oblast 4000 – 2700 cm<sup>-1</sup>)



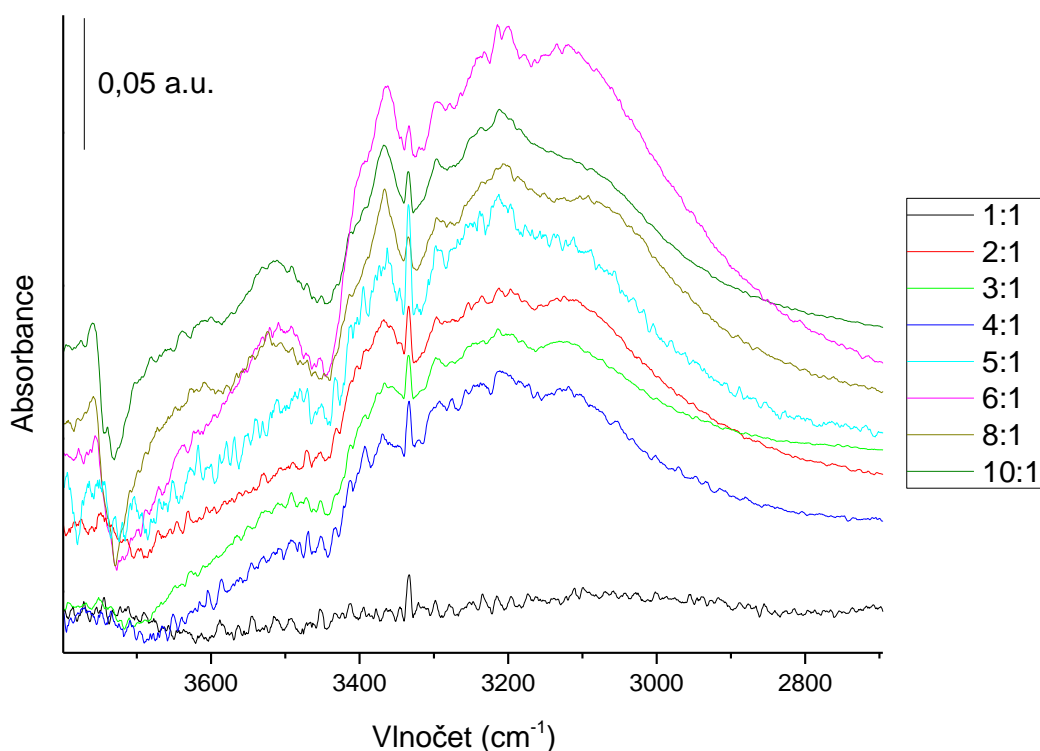


Obrázek 36: FTIR spektra směsného oxidu Mg/Fe 3 při postupné desorpci  $\text{NH}_3$  (oblast 1800 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ )

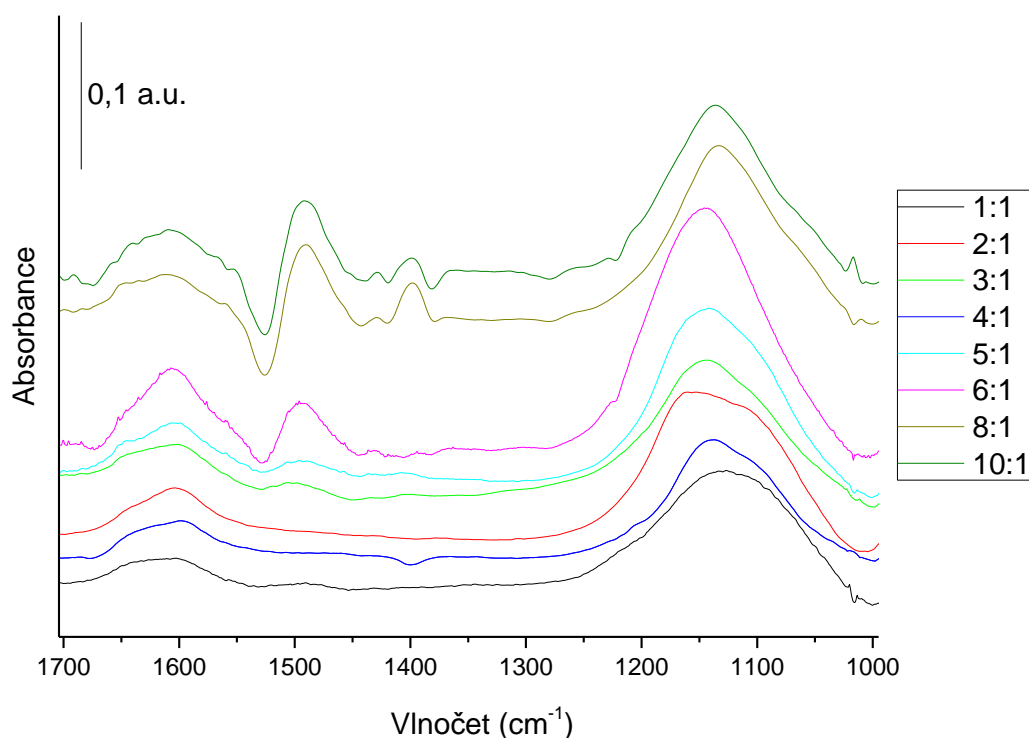
Na Obrázku 37 je zobrazeno srovnání vzorků s poměry Mg/Fe, v oblasti vlnočtů 4000 – 2700  $\text{cm}^{-1}$ . U vzorků s poměry Mg/Fe 6, 8 a 10 je detekován separovaný negativní pás s maximem lokalizovaným při 3731  $\text{cm}^{-1}$ , představující tzv. „rušené“ hydroxylové OH skupiny. U těchto tří vzorků je také pozorován nový pás při 3513  $\text{cm}^{-1}$ , u zbývajících poměrů Mg/Fe je tento pás méně intenzivní a posouvá se k nižším vlnočtům. Ostatní pásy v oblasti vlnočtů 3340 – 2950  $\text{cm}^{-1}$  nevykazují pozorovatelnou změnu s Mg/Fe poměrem. Ve spektru u vzorků s nižšími Mg/Fe poměry jsou všechny tyto pásy málo prokreslené.

Spektra směsných oxidů s různými Mg/Fe poměry v oblasti 1700 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  jsou zobrazena na Obrázku 38. Směsné oxidy Mg/Fe s vyššími poměry mají více příspěvků okolo 1555  $\text{cm}^{-1}$  připisované  $\text{NH}_2^-$  skupinám vzniklým heterolytickou disociací amoniaku. Tyto pásy jsou způsobeny tím, že vzorky s vyššími poměry Mg/Fe (6 až 10) obsahují více heterolyticky štěpeného  $\text{NH}_3$  díky vyšší bazicitě (viz kapitoly 3.3.1 Množství bazických center ( $\text{CO}_2$ -TPD) a 3.3.3 Struktura bazických center ( $\text{CO}_2$ -FTIR)). Negativní pás s maximem okolo 1530  $\text{cm}^{-1}$  se nachází u vzorků s vysokými poměry, a to 8 a 10. U těchto vzorků se navíc nacházejí výraznější pásy s maximy 1430 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Pásy v oblasti 1250 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  jsou ze všech

pozorovaných pásů nejintenzivnější. Vzorky s poměry Mg/Fe 1 až 5 mají pás deformační symetrické  $\text{NH}_3$  vibrace s maximem okolo  $1160\text{ cm}^{-1}$  složen z více příspěvků. Komplexnost pásu odpovídá jednoznačně vyšší heterogenitě kyselých center u vzorků s nižšími Mg/Fe poměry. Porovnáním posunu vibrace (s maximem okolo  $1160\text{ cm}^{-1}$ ) od volného amoniaku (maximum  $950\text{ cm}^{-1}$ ) je zřetelné, že vzorky s vyššími poměry Mg/Fe 8 a 10 jsou od volného amoniaku nejbližší, zatímco zbylé vzorky s poměry nižšími se vzdalují. Tato pozorování jsou v korelaci s výsledky z  $\text{NH}_3$ -TPD, kde je u obalových křivek (kapitola 3.3.4 Množství kyselých center ( $\text{NH}_3$ -TPD), Obrázek 31) znatelné, že vzorky s nízkými Mg/Fe poměry mají více příspěvků pod desorpční křivkou s populací na vyšších energiích, což je dáno heterogenitou center společně s populací více kyselých center. Negativní pásy s maximem okolo  $1000\text{ cm}^{-1}$  bývají způsobeny „rušenými“ vysokofrekvenčními vibracemi kov-kyslík při interakci amoniaku jako báze s kyselými  $\text{Me}^{\text{II}}$  centry. To je způsobeno uvolněním některých povrchově lokalizovaných M-O vibrací způsobených přidáním amoniaku do koordinační struktury povrchových iontů [40]. V našich experimentech jsme ovšem omezení měřením přibližně do  $1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CaF}_2$  okénka IČ kyvety) a tento negativní pás není příliš zřetelný.



Obrázek 37: FTIR spektra smíšeného oxidu Mg/Fe v různých poměrech po adsorpci  $\text{NH}_3$  (oblast  $3800 - 2700\text{ cm}^{-1}$ )

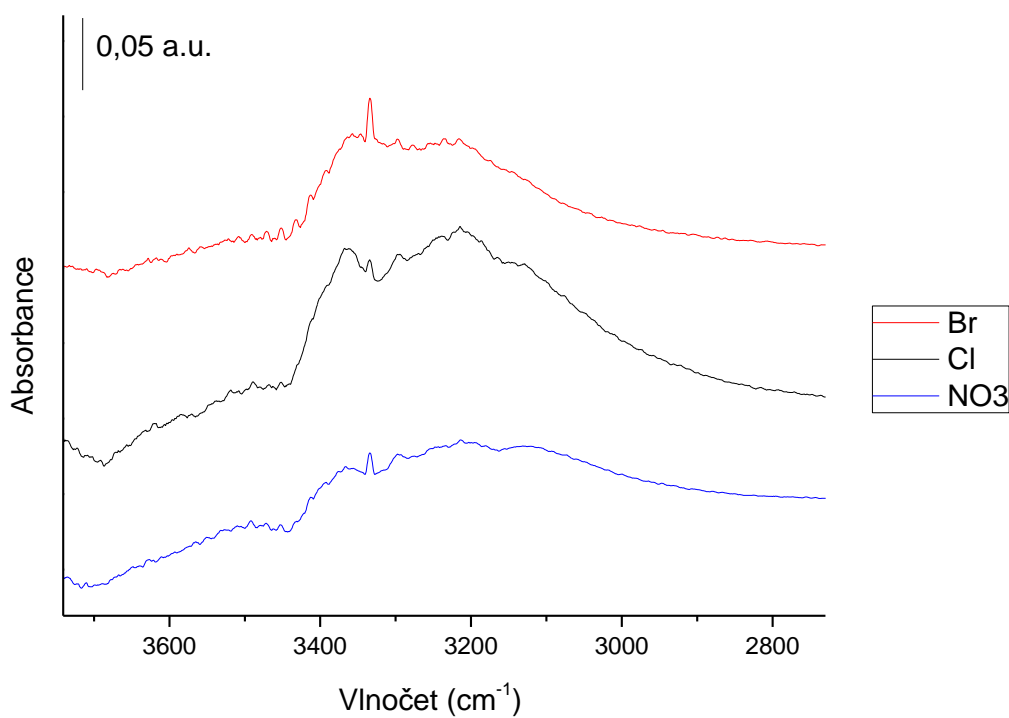


Obrázek 38: FTIR spektra směsného oxidu Mg/Fe v různých poměrech po adsorpci  $\text{NH}_3$  (oblast  $1700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ )

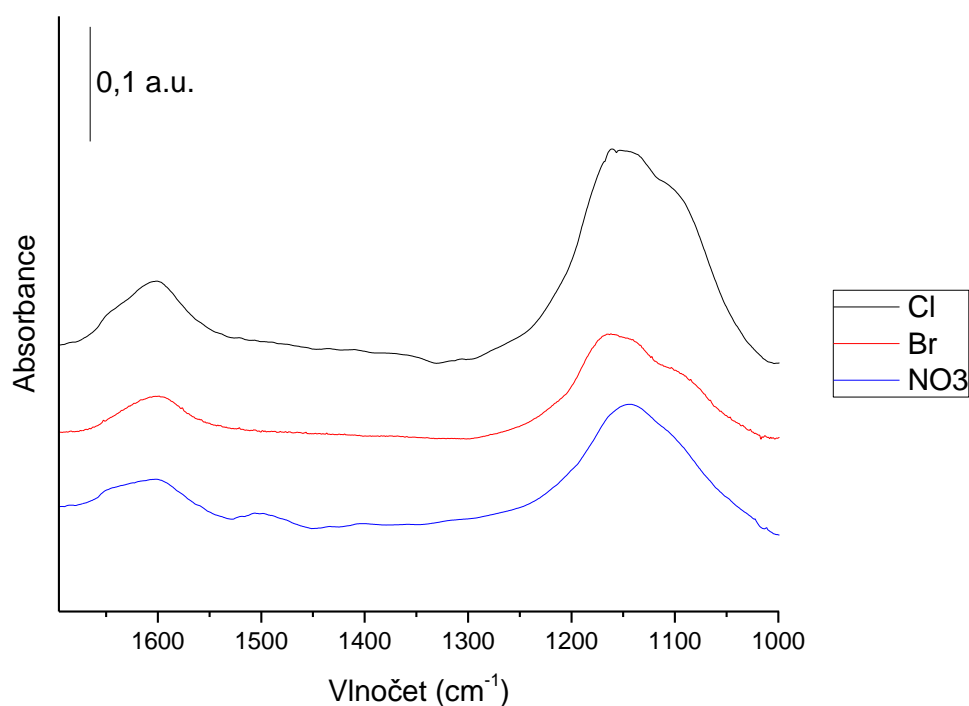
U vzorků s různým aniontovým prekurzorem zobrazených na Obrázku 39 (oblast  $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) se pásy kolem  $3360 \text{ cm}^{-1}$  posunují k vyšším vlnočtům v pořadí vzorků s  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  a  $\text{NO}_3^-$  prekurzory. V oblasti pásů při  $3130 \text{ cm}^{-1}$  naopak k nižším vlnočtům, opět v tomto pořadí ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  a  $\text{NO}_3^-$ ). Dalo by se tedy říci, že vzorek s dusičnanovým prekurzorem má více „roztažené“ spektrum.

FTIR spektra adsorbovaného amoniaku (cca 5 mbar) na směsné oxidy Mg/Fe s různými aniontovými prekurzory v oblasti  $1700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  jsou znázorněna na Obrázku 40. Pásy na  $1600 \text{ cm}^{-1}$  jsou podobné, u vzorků s  $\text{Cl}^-$  a  $\text{NO}_3^-$  prekurzory se vyskytuje příspěvek u vyšších vlnočtů. U vzorku s dusičnanovými prekurzory se navíc vyskytuje pás okolo  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Dále je pozorován pás kolem  $1220 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ , maximum se pro vzorky s  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Br}^-$  prekurzory vyskytuje při  $1160 \text{ cm}^{-1}$  a pro vzorek s  $\text{NO}_3^-$  prekurzorem na hodnotě  $1144 \text{ cm}^{-1}$ . U vzorků je pozorováno rameno na nižších vlnočtech, pro vzorky s  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Br}^-$  prekurzory více znatelné. Tyto výsledky jsou v korelaci s výsledky z  $\text{NH}_3$ -TPD. U obalových křivek (kapitola 3.3.4 Množství kyselých center ( $\text{NH}_3$ -TPD), Obrázek 35) je vzorek s  $\text{Br}^-$

prekurzorem pozorován na vyšších energiích, což vysvětluje vyšší populaci kyselých center. Posun od volného amoniaku se nejvíce vyskytuje u vzorků s  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Br}^-$  prekurzory.



Obrázek 39: FTIR spektra směsných oxidů MgFe s různými aniontovými prekurzory po adsorpci  $\text{NH}_3$  (oblast  $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ )



Obrázek 40: FTIR spektra směsného oxidu MgFe s různými aniontovými prekurzory po adsorpci  $\text{NH}_3$  (oblast  $1700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ )

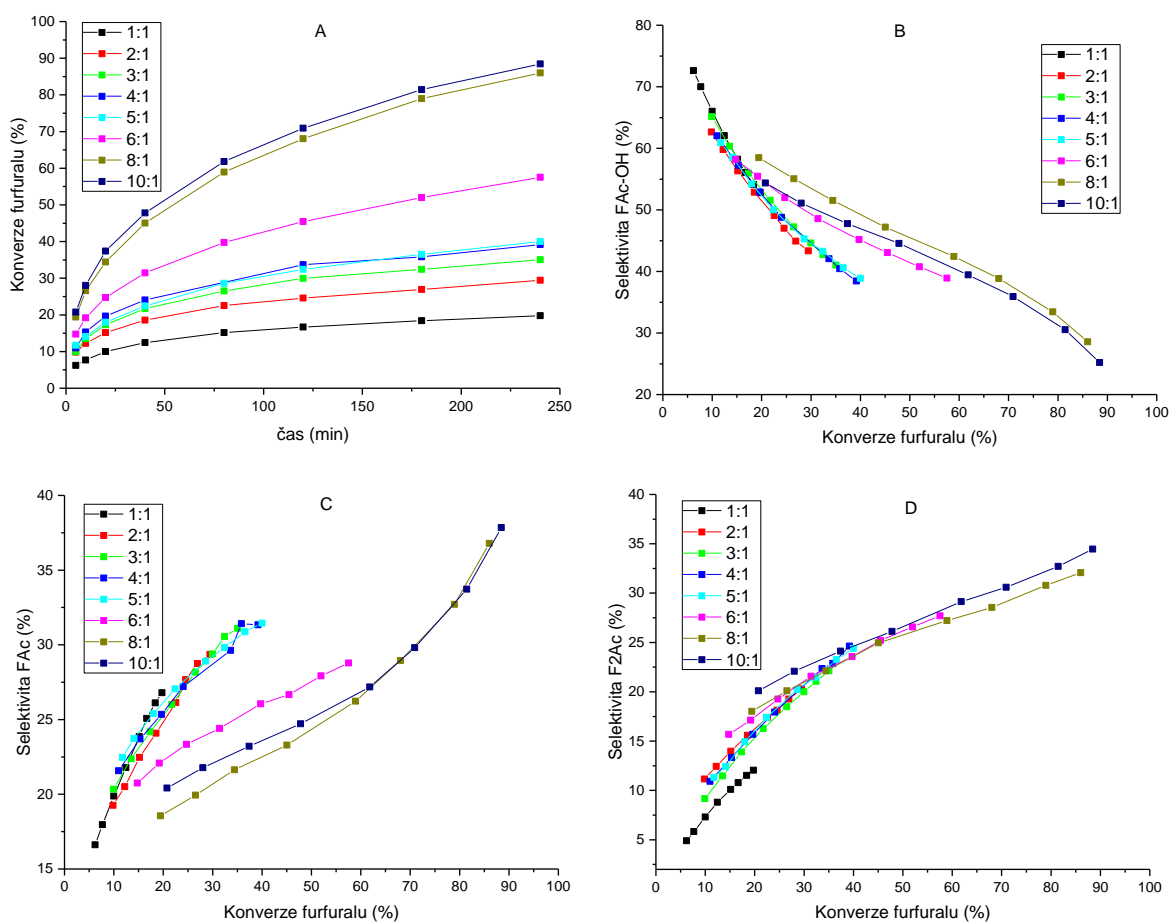
### 3.4 Aldolová kondenzace furfuralu s acetonem

Aldolová kondenzace furfuralu s acetonem poskytuje FAc-OH a uhlovodíky C8 (FAc) a C13 ( $\text{F}_2\text{Ac}$ ), což je v plné shodě s obecně přijímaným reakčním schématem pro bazické katalyzátory. Po kondenzaci furfuralu s acetonem se v následujícím reakčním kroku odebírá molekula vody, čímž se tvoří dehydratovaný produkt FAc a v následných krocích  $\text{F}_2\text{Ac}$  (viz kapitola 1.6 Acidobazické reakce – aldolová kondenzace).

Katalytické výsledky směsných oxidů MgFe v aldolové kondenzaci jsou znázorněny na Obrázku 41. Je zřejmé, že testované vzorky oxidů MgFe vykazují dobrou katalytickou aktivitu. Konverze furfuralu se postupně zvyšuje s dobou běžící reakce (Obrázek 41A). Závislost selektivity jednotlivých produktů na konverzi furfuralu je znázorněna na Obrázku 41B-D. Je zřejmé, že selektivita produktů vzniklých v následujících reakčních krocích závisí na hodnotě konverze furfuralu. Selektivita vůči FAc-OH klesá se zvyšující se konverzí furfuralu (Obrázek 41B), zatímco selektivita k následně dehydratovaným produktům FAc a  $\text{F}_2\text{Ac}$  se s konverzí furfuralu zvyšuje (Obrázek 41C a 41D). Srovnání selektivity FAc-OH a FAc ukazuje, že s reakční dobou je schopnost katalyzátoru dehydratovat alkohol vyšší.

Zvýšení selektivity vůči FAc (a také F<sub>2</sub>Ac) může být způsobeno (částečnou) rekonstrukcí struktury HT v důsledku interakce katalyzátoru s vodou uvolněnou během reakce [39, 68].

Pro konverzi furfuralu a selektivitu na jednotlivé produkty kondenzace nebo dehydratace jsou mezi testovanými směsnými oxidy s různým Mg/Fe poměrem za stejných reakčních podmínek pozorovány rozdíly. Katalytické výsledky ukazují, že konverze furfuralu se zvyšuje s poměrem Mg/Fe (Obrázek 41A). Konverze furfuralu u vzorků s poměry Mg/Fe od 1 do 5 v čase mírně narůstá, zatímco u vzorků s poměry Mg/Fe 6 až 10 se konverze furfuralu v čase zvyšuje podstatně rychleji. Závislost konverze furfuralu na poměru Mg/Fe při 240 minutách běžící reakce je pro všechny zkoumané oxidy zobrazena na Obrázku 42. Je zřejmé, že se zvyšujícím se poměrem Mg/Fe se konverze furfuralu neustále zvyšuje. Katalyzátor s poměrem Mg/Fe 1 dosahuje po 240 minutách reakce konverze pouze 20 %, zatímco katalyzátor s poměrem Mg/Fe 10 dosahuje konverze furfuralu až 88 %, jak je také dále vidět z tabulky 10.



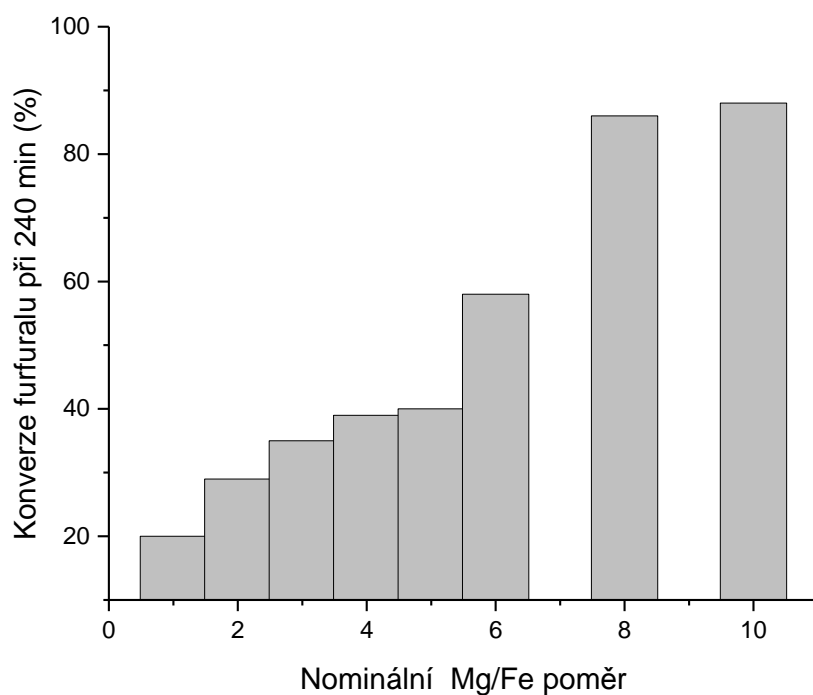
Obrázek 41: Katalytická aktivita Mg/Fe směsných oxidů: Závislost konverze furfuralu na čase (A), Závislost selektivity FAc-OH (B), FAc (C) a F<sub>2</sub>Ac (D) na konverzi furfuralu

Tabulka 10: Katalytická aktivita MgFe směsných oxidů v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem po 240 minutách reakce

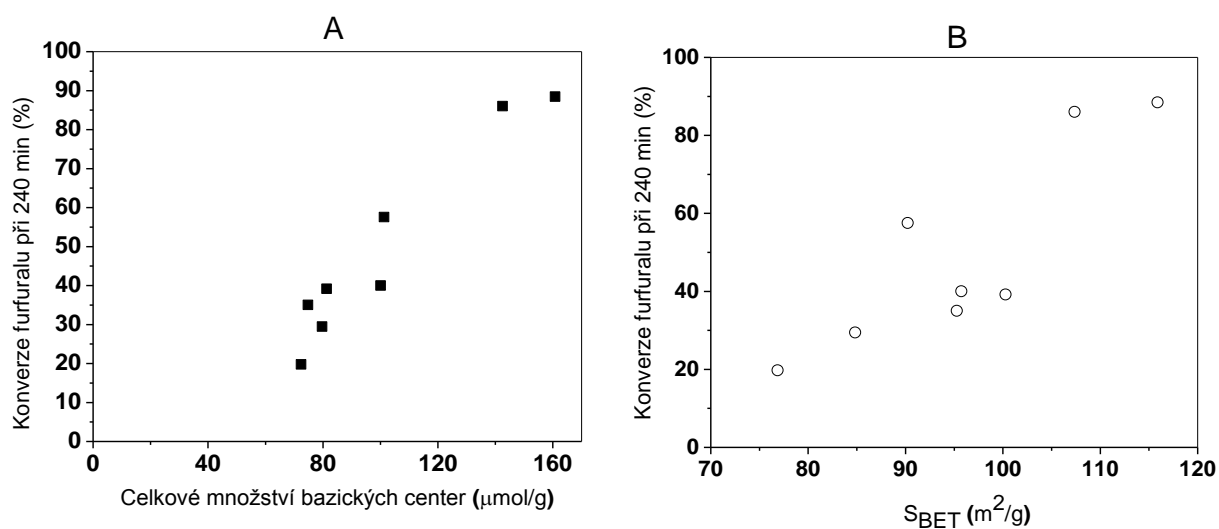
Poměr Mg/Fe	Konverze furfuralu (%)	Selektivita (%)		
		FAc-OH	FAc	F <sub>2</sub> Ac
1	20	53	27	12
2	29	43	29	20
3	35	41	31	22
4	39	38	31	25
5	40	39	31	24
6	58	39	29	28
8	86	29	37	32
10	88	25	38	34

Tabulka 11: Izokonverzní data pro jednotlivé selektivity pro hodnotu konverze 20 %

Poměr Mg/Fe	FAc-OH	FAc	F <sub>2</sub> Ac
1	53	27	12
2	49	26	17
3	52	26	16
4	53	25	16
5	50	27	17
6	55	22	17
8	58	19	18
10	54	20	20



Obrázek 42: Závislost konverze furfuralu na poměru Mg/Fe směsných oxidů



Obrázek 43: Závislosti konverze furfuralu na celkovém množství bazických center (A) a na specifickém povrchu (ploše BET) (B)



Tabulka 12: Povrchová hustota bazických center (celkových i silně bazických) pro poměry Mg/Fe

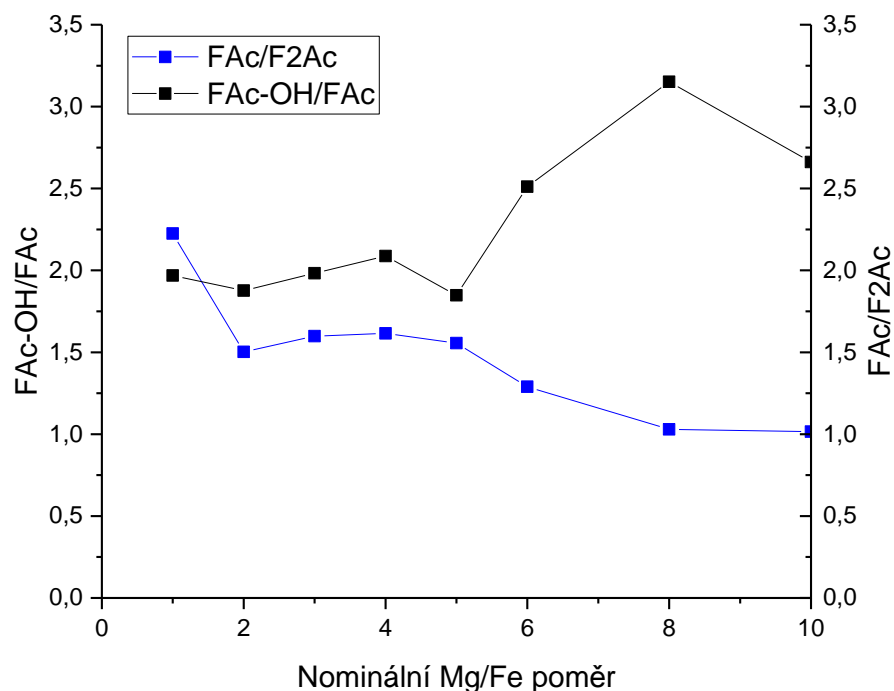
Poměr Mg/Fe	Povrchová hustota všech bazických center ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )
1	0,94
2	0,94
3	0,78
4	0,81
5	1,05
6	1,12
8	1,33
10	1,39

Obecně platí, že katalytická přeměna furfuralu a selektivita na jednotlivé produkty aldolové kondenzace závisí na strukturních a acidobazických vlastnostech oxidu [45]. Studované vzorky vykazovaly obdobné velikosti krystalů (Tabulka 4). Všechny vzorky také vykazovaly dobře vyvinutou mezoporézní strukturu s velikostí pórů minimálně 10 nm (Obrázek 16). Tyto póry jsou dostatečně široké i pro objemnější produkty uvažované aldolové kondenzace. Lze psát, že sterické zábrany se neuplatňují v dané reakci. Rozdíly v konverzi furfuralu a selektivitách produktů mezi studovanými vzorky směsných oxidů s rozdílným Mg/Fe poměrem je potom primárně připsána změnám v jejich acidobazických vlastnostech. V zásadě mohou všechna bazická centra na povrchu oxidů (Lewis  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Me}^{\text{n}+}\text{-O}^{2-}$  páry a Broensted OH skupiny) katalyzovat aldolovou kondenzaci [36, 37, 65, 69]. Z tohoto pohledu je konverze furfuralu spojena s koncentrací zásaditých center. Závislost konverze furfuralu na celkovém množství bazických center, která je znázorněna na Obrázku 43A, vykazuje pozitivní korelaci. Tato závislost však není lineární, je zde pozorována pozitivní odchylka od linearitě při vyšších koncentracích. Srovnání obalových křivek  $\text{CO}_2$ -TPD (viz kapitola 3.3.1 Množství bazických center ( $\text{CO}_2$ -TPD)) a charakter  $\text{CO}_2$ -FTIR spekter (viz 3.3.3 Struktura bazických center ( $\text{CO}_2$ -FTIR)), ukázalo, že oxidy s vysokou koncentrací hořčíku mají vyšší koncentraci bazických center a zároveň obsahují vyšší populaci silně bazických center ( $\text{O}^{2-}$ ). Silně bazická centra přispívají k aktivitě směsných oxidů MgFe v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem. Nicméně nelze zcela vyloučit příspěvek jiných bazických center. Středně silná bazická centra ( $\text{Me}^{\text{n}+}\text{-O}^{2-}$ ) jsou vysoce heterogenní a pokrývají širokou škálu interakčních energií  $\text{CO}_2$ , jak bylo ukázáno v příspěvcích [39, 60]. Středně silná

bazická centra by na základě velké energetické heterogenity mohla také přispět k průběhu aldolové kondenzační reakce. Celkově lze psát, že vzorky směsných oxidů s vysokým obsahem hořčíku vykazují vyšší konverzi furfuralu, jak vzhledem k vyšší celkové koncentraci bazických míst, tak díky vyššímu množství silně bazických  $O^{2-}$  center.

Kromě měnící se konverze furfuralu ukazují vzorky směsných oxidů MgFe s různým Mg/Fe poměrem také odlišnou selektivitu k meziproduktům aldolové kondenzace furfuralu s acetonem. Obrázky 41B a C ukazují různou selektivitu studovaných vzorků vůči prvním produktům kondenzace a dehydratace FAc-OH a FAc.

Pro lepší srovnání vzorků byla vyhodnocena izokonverzní data (20 %), předložená v Tabulce 11. Dále byly vyhodnoceny poměry selektivit FAc-OH/FAc, jejichž závislost na Mg/Fe poměru je ukázána na Obrázku 44. Je zřejmé, že poměr selektivit FAc-OH/FAc se postupně zvyšoval s rostoucím poměrem Mg/Fe ve studovaných vzorcích. Směsné oxidy s poměry  $Mg/Fe \leq 5$  představovaly skupinu katalyzátorů s nižší selektivitou k meziproduktu FAc-OH spolu s vyšší selektivitou k dehydratovanému produktu FAc. Dehydratační reakce je dána přítomností kyselých center, které jsou reprezentovány nenasycenými ionty  $Me^{n+}$ . Oxidy MgFe s poměry  $Mg/Fe \leq 5$  obsahují vyšší množství kyselých center a zároveň vyšší populaci silných kyselých center (viz kapitoly 3.3.4 Množství kyselých center ( $NH_3$ -TPD) a 3.3.5 Struktura kyselých center ( $NH_3$ -FTIR)), a proto je u těchto vzorků více podporován krok dehydratace FAc-OH na FAc. Obrázek 44 dále ukazuje poměry selektivit produktů FAc/ $F_2Ac$  v závislosti na Mg/Fe poměru. Poměr selektivit FAc/ $F_2Ac$  dosáhl maximální hodnoty pro vzorek s poměrem 1 a dále se vzrůstajícím poměrem klesal. Druhý krok kondenzace aldolu vede k tvorbě  $F_2Ac$ . Trend klesajícího poměru selektivit FAc/ $F_2Ac$  se vzrůstajícím Mg/Fe poměrem je vysvětlen vzrůstajícím množstvím bazických center společně s vyšším zastoupením silných bazických center u vzorků s vyšším množstvím hořčíku ve struktuře (viz kapitoly 3.3.1 Množství bazických center ( $CO_2$ -TPD) a 3.3.3 Struktura bazických center ( $CO_2$ -FTIR)).



Obrázek 44: Závislost poměrů selektivit FAc-OH/FAc a FAc/F<sub>2</sub>Ac na poměru Mg/Fe směsných oxidů

Jak je znázorněno na Obrázku 43B, konverze furfuralu odhaluje jistou korelaci se specifickým povrchem (plochou BET). Specifický povrch je spojen s hustotou povrchových center. Za tímto účelem byla vypočítána povrchová hustota bazických center pro vzorky ve všech poměrech Mg/Fe, výsledky jsou uvedeny v Tabulce 12. Je zřejmé, že zvyšující se poměr Mg/Fe souvisí s rostoucí hustotou bazických center. Oxidy MgFe s vysokým obsahem hořčíku, které jsou vysoce bazické, mají vysokou katalytickou aktivitu dále podpořenou vyšší hustotou bazických center. Pozitivní korelace mezi katalytickou aktivitou a hustotou bazických center byla již dříve pozorována v aldolových kondenzačních reakcích u směsných oxidů MgAl [37, 45, 69]. Tento jev může být spojen s interakcí aktivních center v následných reakčních krocích v aldolové kondenzační reakci. Tento jev by bylo vhodné studovat u vzorků s podobnou celkovou koncentrací a populací bazických center mající významně rozdílné specifické povrchy a následně také hustotu aktivních katalytických center.

## 4 Závěr

V rámci této diplomové práce byly studovány hydrotalcity a směsné oxidy MgFe s měnícím se nominálním Mg/Fe poměrem v rozmezí 1 – 10 a vzorky s aniontovými prekurzory  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  a  $\text{NO}_3^-$  připravené za použití metody společné precipitace. Odpovídající směsné oxidy byly získány kalcinací při teplotě 500 °C a následně byly charakterizovány jejich fyzikálně-chemické a detailně acidobazické vlastnosti.

Vrstevnatá struktura hydrotalcitů a struktura vzniklých oxidů byla ověřena pomocí XRD techniky. Výchozí hydrotalcity jevíly strukturu pyroauritu. Odvozené MgFe oxidy vykazovaly poměrně homogenní směsné oxidové fáze v širokém intervalu Mg/Fe poměrů, vzorky s nízkým poměrem pak navíc přítomnost magnetitové fáze a vzorky s vysokým Mg/Fe poměrem pravděpodobně také separovanou MgO fází. Metoda TG-MS poskytla informace o teplotní přeměně původních hydrotalcitů na oxidy a pomocí této techniky byla stanovena teplota, při které dochází k přechodu MgFe hydrotalcitů na odpovídající směsné oxidy. Na základě výsledků z  $\text{N}_2$ -fyzisorpce bylo ukázáno, že všechny studované oxidy mají relativně vysoké specifické povrchy a dobře vyvinutou mezopórní strukturu s malým množstvím mikropórů.

Pozornost byla věnována především studiu množství, struktury a populace kyselých a bazických center na povrchu zkoumaných MgFe oxidů. Pro tento účel bylo využito technik teplotně programované desorpce (TPD) a infračervené spektroskopie (FTIR) testovacích molekul oxidu uhličitého a amoniaku. Bylo ukázáno, že zvolené techniky poskytují komplementární informace a jejich kombinace poskytuje komplexní pohled na acidobazické vlastnosti vzorků. Charakteristické změny v desorpčních křivkách a infračerveném spektru poukázaly na vlivy chemického složení materiálu a druhu aniontového prekurzoru při syntéze na kyselost/bazicitu povrchu oxidů.

V sérii vzorků oxidů s různým Mg/Fe poměrem bylo ukázáno, že vzrůstající množství hořčíku ve struktuře je spojeno s vyšším množstvím bazických center, společně s vyšší populací silných bazických center reprezentovaných nenasycenými  $\text{O}^{2-}$  centry. Tato skutečnost byla reflektována vyšší plochou pod  $\text{CO}_2$ -TPD křivkou a také zastoupením vysokoteplotních příspěvků v  $\text{CO}_2$ -TPD profilu u vzorků s vyššími Mg/Fe poměry. V  $\text{CO}_2$ -FTIR se tato skutečnost projevila zvýšením celkové intenzity ve spektru uhličitánů, společně s posunem maxim pásů odpovídajících bidentátním uhličitánům (chelatačním a

přemostěným) vůči volnému uhličitanu. Vzorky s nízkým obsahem hořčíku naproti tomu vykazovaly relativně vyšší kyselost, reprezentovanou jak vyšším celkovým množstvím kyselých center, tak populací silnějších kyselých center. Tato skutečnost byla reflektována v příslušných NH<sub>3</sub>-TPD profilech. Ve FTIR adsorbovaného amoniaku byly pozorovány především změny týkající se deformačních vibrací v molekule. Vzorky s nízkým Mg/Fe poměrem vykazovaly vyšší heterogenitu v těchto spektrech spojenou s více pásy pod obalovou křivkou dokládající přítomnost několika adsorpčních center s různou kyselostí na povrchu těchto oxidů. U vzorků s různými aniontovými prekurzory byl nejvíce bazický vzorek s chloridovým prekurzorem a nejvíce kyselý vzorek s bromidovým prekurzorem. Testy na vzorcích s různými aniontovými prekurzory ukázaly na vliv syntézy hydrotalcitů na acidobazické vlastnosti výsledných oxidů. Charakteristické změny pozorované u TPD a FTIR technik byly dány do souvislostí s daty získanými z technik charakterizace struktury materiálu. Detailní data získaná z těchto technik představují originální informace a přispívají k pochopení vztahu mezi syntézou, strukturou a povrchovými vlastnostmi oxidů odvozených z hydrotalcitů.

Směsné MgFe oxidy v sérii různých Mg/Fe poměrů byly dále testovány v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem jako reakce k získání sloučenin s dlouhými uhlíkovými řetězci (až C<sub>13</sub>; F<sub>2</sub>Ac). Reakce byla prováděna ve vsádkovém reaktoru. Mezi studovanými vzorky byly pozorovány významné rozdíly v konverzi furfuralu a také rozdíly v selektivitách k meziproductům reakce. Byla zjištěna pozitivní korelace konverze furfuralu s koncentrací bazických center. Souhrnně lze psát, že oxidy MgFe s vysokým obsahem hořčíku měly relativně vyšší konverzi furfuralu vzhledem k vyšší koncentraci bazických center, populaci silných bazických center a vyšší hustotě těchto center. Naproti tomu oxidy MgFe s nízkým obsahem hořčíku snadněji katalyzovaly stupeň dehydratace FAc-OH na meziproduct FAc díky jejich vyšší kyselosti.

Výsledky obsažené v této diplomové práci jsou součástí odborné publikace a byly také prezentovány v podobě posteru na mezinárodní konferenci.

#### *Publikace*

Periodikum: Journal of Chemical Technology & Biotechnology, John Wiley & Sons, IF 3.14  
Název: Pyroaurite-based Mg-Fe mixed oxides and their activity in aldol condensation of furfural with acetone: effect of oxide composition

Autoři: Jaroslav Kocík, Karel Frolich, Ilona Perková, Jan Horáček

V současnosti (11. 5. 2018) je publikace v recenzním řízení po korekcích.

*Konference*

49<sup>th</sup> Symposium on Catalysis, 6<sup>th</sup> – 7<sup>th</sup> November, 2017, Prague, Czech Republic

Název příspěvku: Mixed Mg/Fe oxides from hydrotalcites as catalysts for aldol condensation: effect of Mg/Fe ratio

Autoři: Ilona Perková, Karel Frolich, Martin Hájek, Aleš Vávra, Jaroslav Kocík

I. Perková, K. Frolich, M. Hájek, A. Vávra:

Katedra fyzikální chemie

Fakulta chemicko-technologická

Univerzita Pardubice

J. Kocík, J. Horáček:

Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s. (UniCRE)

Litvínov

## Seznam použité literatury

1. Fan, G.L., et al., *Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(20): p. 7040-7066.
2. Manohara, G.V., S.V. Prasanna, and P.V. Kamath, *Structure and Composition of the Layered Double Hydroxides of Mg and Fe: Implications for Anion-Exchange Reactions*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2011(16): p. 2624-2630.
3. Nagarajan, R., et al., *An ethylene glycol intercalated monometallic layered double hydroxide based on iron as an efficient bifunctional catalyst*. Dalton Transactions, 2016. **45**(43): p. 17508-17520.
4. Debecker, D.P., E.M. Gaigneaux, and G. Busca, *Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis*. Chemistry-a European Journal, 2009. **15**(16): p. 3920-3935.
5. Mobley, J.K. and M. Crocker, *Catalytic oxidation of alcohols to carbonyl compounds over hydrotalcite and hydrotalcite-supported catalysts*. Rsc Advances, 2015. **5**(81): p. 65780-65797.
6. Roelofs, J.C.A.A., A.J. van Dillen, and K.P. de Jong, *Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts*. Catalysis Today, 2000. **60**(3-4): p. 297-303.
7. Rives, V., M. del Arco, and C. Martin, *Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review*. Applied Clay Science, 2014. **88-89**: p. 239-269.
8. Baskaran, T., J. Christopher, and A. Sakthivel, *Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials*. Rsc Advances, 2015. **5**(120): p. 98853-98875.
9. Liang, X.F., et al., *Sorption of metal cations on layered double hydroxides*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **433**: p. 122-131.
10. Xu, S., et al., *Mg-Fe mixed oxides as solid base catalysts for the transesterification of microalgae oil*. Rsc Advances, 2015. **5**(87): p. 71278-71286.
11. Bhatta, L.K.G., et al., *Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO<sub>2</sub> capture: a review*. Journal of Cleaner Production, 2015. **103**: p. 171-196.
12. Saifullah, B. and M.Z.B. Hussein, *Inorganic nanolayers: structure, preparation, and biomedical applications*. International Journal of Nanomedicine, 2015. **10**: p. 5609-5633.
13. Theiss, F.L., G.A. Ayoko, and R.L. Frost, *Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation methods-A review*. Applied Surface Science, 2016. **383**: p. 200-213.
14. Takehira, K., *Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts - Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application -*. Applied Clay Science, 2017. **136**: p. 112-141.
15. Yang, Y.Q., et al., *Adsorption of perchlorate from water using calcined iron-based layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 2012. **65-66**: p. 80-86.
16. Spratt, H.J., S.J. Palmer, and R.L. Frost, *Thermal decomposition of synthesised layered double hydroxides based upon Mg/(Fe,Cr) and carbonate*. Thermochimica Acta, 2008. **479**(1-2): p. 1-6.
17. Winter, F., et al., *On the nature and accessibility of the Bronsted-base sites in activated hydrotalcite catalysts*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(18): p. 9211-9218.
18. Zheng, Y.M., N. Li, and W.D. Zhang, *Preparation of nanostructured microspheres of Zn-Mg-Al layered double hydroxides with high adsorption property*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **415**: p. 195-201.

19. Kuthati, Y., R.K. Kankala, and C.H. Lee, *Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects*. Applied Clay Science, 2015. **112**: p. 100-116.
20. Guerrero-Urbaneja, P., et al., *Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metal oxides derived from MgFe hydrotalcites*. Applied Catalysis a-General, 2014. **470**: p. 199-207.
21. Darmograi, G., et al., *Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes into Mg-Al Layered Double Hydroxide*. Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(41): p. 23388-23397.
22. Katzir, S., *Early Days of X-ray Crystallography*. Isis, 2016. **107**(1): p. 187-188.
23. Ravelli, R.B.G. and E.F. Garman, *Radiation damage in macromolecular cryocrystallography*. Current Opinion in Structural Biology, 2006. **16**(5): p. 624-629.
24. Arshad, M., et al., *Thermogravimetric and differential thermal analyses of fluorescein dye in inert and static air atmosphere*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018. **131**(2): p. 1385-1390.
25. Hanaor, D.A.H., et al., *Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption*. Langmuir, 2014. **30**(50): p. 15143-15152.
26. Rouquerol, J., P. Llewellyn, and F. Rouquerol, *Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?* Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (Cops-Vii), Aix-En-Provence, France, 26-28 May 2005, 2006. **160**: p. 49-56.
27. Klepel, O. and B. Hunger, *Temperature-programmed desorption (TPD) of carbon dioxide on alkali-metal cation-exchanged faujasite type zeolites*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005. **80**(1): p. 201-206.
28. Niwa, M. and N. Katada, *New Method for the Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review*. Chemical Record, 2013. **13**(5): p. 432-455.
29. Wang, X.X. and C.S. Song, *Temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> from polyethylenimine-loaded SBA-15 as molecular basket sorbents*. Catalysis Today, 2012. **194**(1): p. 44-52.
30. Trunschke, A. and B. Hunger, *Characterization of acidic OH groups in Y-type zeolites by means of different methods of temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia*. Topics in Catalysis, 2002. **19**(3-4): p. 215-223.
31. Luo, M.F., et al., *Temperature-programmed desorption study of NO and CO<sub>2</sub> over CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>*. Applied Surface Science, 1997. **115**(2): p. 185-189.
32. Shadman, S., C. Rose, and A.P. Yalin, *Open-path cavity ring-down spectroscopy sensor for atmospheric ammonia*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2016. **122**(7).
33. Mukamel, S., *Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitations*. Annual Review of Physical Chemistry, 2000. **51**: p. 691-729.
34. Yao, H., Q.L. Dai, and Z.P. You, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy characterization of aging-related properties of original and nano-modified asphalt binders*. Construction and Building Materials, 2015. **101**: p. 1078-1087.
35. Unger, M., Y. Ozaki, and H.W. Siesler, *Variable-Temperature Fourier Transform Near-Infrared Imaging Spectroscopy of the Deuterium/Hydrogen Exchange in Liquid D<sub>2</sub>O*. Applied Spectroscopy, 2014. **68**(5): p. 603-607.
36. 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.
37. Diez, V.K., C.R. Apesteguia, and J.I. Di Cosimo, *Effect of the chemical composition on the catalytic performance of MgAlO<sub>x</sub> catalysts for alcohol elimination reactions*. Journal of Catalysis, 2003. **215**(2): p. 220-233.



38. Klopprogge, J.T. and R.L. Frost, *Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **146**(2): p. 506-515.
39. 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.
40. 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.
41. Kikhtyanin, O., et al., *Peculiar behavior of MWW materials in aldol condensation of furfural and acetone*. Dalton Transactions, 2014. **43**(27): p. 10628-10641.
42. Kikhtyanin, O., et al., *Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites*. Catalysis Today, 2014. **227**: p. 154-162.
43. O'Neill, R.E., et al., *Aldol-condensation of furfural by activated dolomite catalyst*. Applied Catalysis B-Environmental, 2014. **144**: p. 46-56.
44. Kikhtyanin, O., et al., *Aldol condensation of furfural with acetone over ion-exchanged and impregnated potassium BEA zeolites*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2016. **424**: p. 358-368.
45. Kilkhtyanin, 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.
46. Hajek, M., et al., *Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification*. Journal of Cleaner Production, 2017. **161**: p. 1423-1431.
47. Capek, L., et al., *The Effect of Thermal Pre-Treatment on Structure, Composition, Basicity and Catalytic Activity of Mg/Al Mixed Oxides*. Topics in Catalysis, 2013. **56**(9-10): p. 586-593.
48. Ferreira, O.P., et al., *Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(9): p. 3058-3069.
49. 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.
50. Elmoubarki, R., et al., *Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal*. Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T, 2017. **6**(3): p. 271-283.
51. Xu, Z.P., et al., *Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives*. Applied Clay Science, 2011. **53**(2): p. 139-150.
52. Cavani, F., F. Trifiro, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
53. Leon, M., et al., *Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation*. Applied Catalysis B-Environmental, 2011. **102**(3-4): p. 590-599.
54. Kustrowski, P., et al., *Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>*. Materials Research Bulletin, 2004. **39**(2): p. 263-281.
55. Kustrowski, P., et al., *Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **78**(1): p. 11-22.
56. Wang, G.L., et al., *Preparation of Zn-modified nano-ZSM-5 zeolite and its catalytic performance in aromatization of 1-hexene*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. **25**(5): p. 1580-1586.
57. Atanda, L., N. Al-Yassir, and S. Al-Khattaf, *Kinetic modeling of ethylbenzene dehydrogenation over hydrotalcite catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2011. **171**(3): p. 1387-1398.

58. Shumaker, J.L., et al., *Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts*. Applied Catalysis B-Environmental, 2008. **82**(1-2): p. 120-130.
59. Abello, S., et al., *Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg-Al hydrotalcites in aldol condensations*. Applied Catalysis a-General, 2005. **281**(1-2): p. 191-198.
60. Smolakova, L., et al., *Determination of basic sites in Mg-Al mixed oxides by combination of TPD-CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption calorimetry*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017. **127**(3): p. 1921-1929.
61. Leon, M., et al., *Adsorption of CO<sub>2</sub> on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(8): p. 3663-3671.
62. 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.
63. 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.
64. 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.
65. 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.
66. Wang, Z., et al., *Reconstructed La-, Y-, Ce-modified MgAl-hydrotalcite as a solid base catalyst for aldol condensation: Investigation of water tolerance*. Journal of Catalysis, 2014. **318**: p. 108-118.
67. Shen, J.Y., M. Tu, and C. Hu, *Structural and surface acid/base properties of hydrotalcite-derived MgAlO oxides calcined at varying temperatures*. Journal of Solid State Chemistry, 1998. **137**(2): p. 295-301.
68. Hora, L., et al., *Comparative study of physico-chemical properties of laboratory and industrially prepared layered double hydroxides and their behavior in aldol condensation of furfural and acetone*. Catalysis Today, 2014. **In Press**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.010>.
69. Diez, V.K., C.R. Apesteguia, and J.I. Di Cosimo, *Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts*. Journal of Catalysis, 2006. **240**(2): p. 235-244.