

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Možnosti ovlivnění vlastností Mg-Al/Fe směsných oxidů syntézními úpravami

David Kocián

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **David Kocián**
Osobní číslo: **C16027**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Možnosti ovlivnění vlastností Mg-Al/Fe směsných oxidů
syntézními úpravami**
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. Popište hydrotalcity a směsné oxidy, zejména se zaměřte na jejich syntézu.
2. Syntetizujte Mg-Al a Mg-Fe směsné oxidy bez a s přidavkem aktivního uhlí a charakterizujte vybranými technikami.
3. Syntetizované katalyzátory otestujte v transesterifikační reakci.
4. Výsledky zhodnoťte a pokuste se najít vztah mezi katalytickou aktivitou a vlastnostmi oxidů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

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

Katedra fyzikální chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Aleš Vávra**

Katedra fyzikální chemie


Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
- děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

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

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

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 Pardubicích dne 28. 2. 2019

David Kocián

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Martinu Hájkovi Ph.D. a Ing. Aleši Vávrovi za spolupráci. Dále bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni za podporu.

Bakalářská práce byla zpracována s podporou by Grantové Agentury České Republiky, Projekt 19-00669S. Také s využitím výsledků dosažených za použití infrastruktury v režimu open access v rámci projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (kód projektu LM2015039), který finančně podpořilo Ministerstvo školství mládeže a tělovýchovy České republiky z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím projektu Rozvoje centra UniCRE, identifikační kód LO1606.

ANOTACE

Práce se zabývá zlepšením katalytických vlastností směsných oxidů, které byly připraveny z hydrotalcitů. Hydrotalcity jsou chemické sloučeniny s vrstevnatou strukturou; jejich kalcinací dochází k rozpadu této struktury a vzniku směsných oxidů. Hydrotalcity se využívají jako nosiče léčiv, při výrobě nanokompozitů a syntetizují se z nich směsné oxidy, které se používají jako katalyzátory. Při syntéze hydrotalcitů bylo do směsi přidáno různé množství aktivního uhlí, kalcinací došlo k přeměně na směsné oxidy, jejichž vlastnosti byly studovány. Pro charakterizaci materiálů byly použity následující metody: Optická emisní spektrometrie, XRD, TGA-MS a N_2 – adsorpční izotermie. Cílem práce bylo zjistit jak ovlivňuje přidavek aktivního uhlí vlastnosti směsných oxidů a jejich katalytickou aktivitu transesterifikací řepkového oleje s methanolem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hydrotalcity, Směsné oxidy, Heterogenní katalýza, Transesterifikace

TITLE

The possibilities of influencing of the properties of Mg-Al/Fe mixed oxides by synthesis modifications

ANNOTATION

The aim of this work is to improve catalytic properties of mixed oxides by addition of activated coal. Hydrotalcites have typical layered structure, that is destroyed, when calcinated to form mixed oxides. Hydrotalcites are used as drug carriers, in making nanocomposites and in formation mixed oxides. Mixed oxides are used as catalysts in biofuel production or in decomposition of N_2O . The certain amount of active coal was added during the synthesis of hydrotalcites, then the hydrotalcites were calcinated and converted into mixed oxides. XRD, TGA-MS, N_2 – adsorptive isothermy and optical emission spectrometry were used to compare properties of synthesized mixed oxides. The target of this work was to find optimal amount of activated coal to achieve the best catalytic properties. Catalyst activity was studied in transesterification reaction of rapeseed oil and methanol.

KEYWORDS

Hydrotalcites, Mixed oxides, Heterogeneous catalysis, Transesterification

OBSAH

1	ÚVOD	8
1.1	Hydrotalcity	8
1.1.1	Složení a vlastnosti hydrotalcitů	8
1.1.2	Syntéza a kalcinace hydrotalcitů	8
1.1.3	Využití hydrotalcitů a směsných oxidů	10
2	TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1	Katalýza	11
2.2	Heterogenní katalýza	13
2.2.1	Mechanismus heterogenní katalýzy	13
2.2.2	Extruze katalyzátorů	15
2.3	Analytické metody	15
2.3.1	Charakteristika katalyzátoru	15
2.3.2	Charakteristika produktu transesterifikace	19
2.4	Transesterifikace a biopaliva	20
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	Syntéza hydrotalcitů a směsných oxidů	21
3.2	Transesterifikace	22
3.3	Analytické metody	23
3.3.1	Charakterizace katalyzátoru	23
3.3.2	Stanovení množství esterů	24
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	25
4.1	Charakterizace katalyzátoru	25
4.2	Transesterifikace	33
5	ZÁVĚR	35
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	36

1 ÚVOD

Tato práce se zabývá použitím modifikovaných směsných oxidů, připravených z hydrotalcitů, jako katalyzátoru pro transesterifikaci a závislostí jeho modifikace na výtěžku reakce.

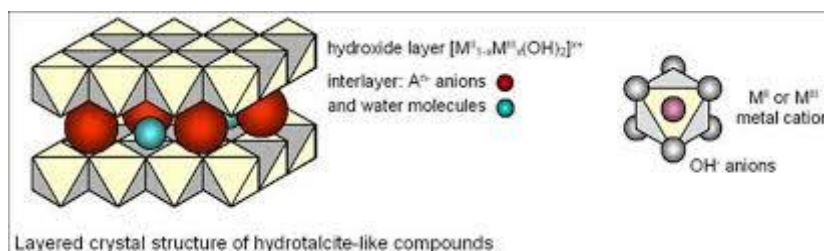
1.1 Hydrotalcity

1.1.1 Složení a vlastnosti hydrotalcitů

Hydrotalcit je chemická sloučenina, v přírodě se vyskytující poměrně málo, a to v chemickém složení $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Jeho typickou vlastností je vrstevnatá struktura. Krystalizuje buď v modifikaci Romboedrické (mineralogicky nazývané hydrotalcit) nebo Hexagonální (mineralogicky nazývané manasseit).

V chemické struktuře hydrotalcitu je Mg^{2+} oktaedricky koordinován se šesti hydroxidovými skupinami OH^- a vytváří komplex $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$. Tyto komplexy jsou navzájem propojeny tak, že tvoří dvojrozměrné planární sítě, které spolu interagují vodíkovými vazbami. Ve struktuře hydrotalcitu je část Mg^{2+} kationtů nahrazena kationty Al^{3+} a elektroneutrální hydroxilové vrstvy tím získávají kladný náboj (distribuce Al^{3+} je náhodná). Ten musí být kompenzován uhličitanovými anionty, které společně s vodou zaujímají prostor mezi planárními vrstvami. Dochází tedy ke střídání vrstev $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ s $[(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$.

Obecný vzorec syntetizovaného hydrotalcitu je $\text{M}^{\text{II}}_{1-x} \text{M}^{\text{III}}_x (\text{OH})_2 \text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde: M^{II} je dvojmocný kation, např. Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ; M^{III} je trojmocný kation, např. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} ; A^{n-} je n-mocný anion, např. SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$; hodnota „x“ je molární zlomek zastoupení M^{III} v hydroxylových vrstvách. [1] [2]



Obrázek 1 - vrstevnatá struktura hydrotalcitů [3]

1.1.2 Syntéza a kalcinace hydrotalcitů

Mezi nejjednodušší metody syntéz hydrotalcitů patří:

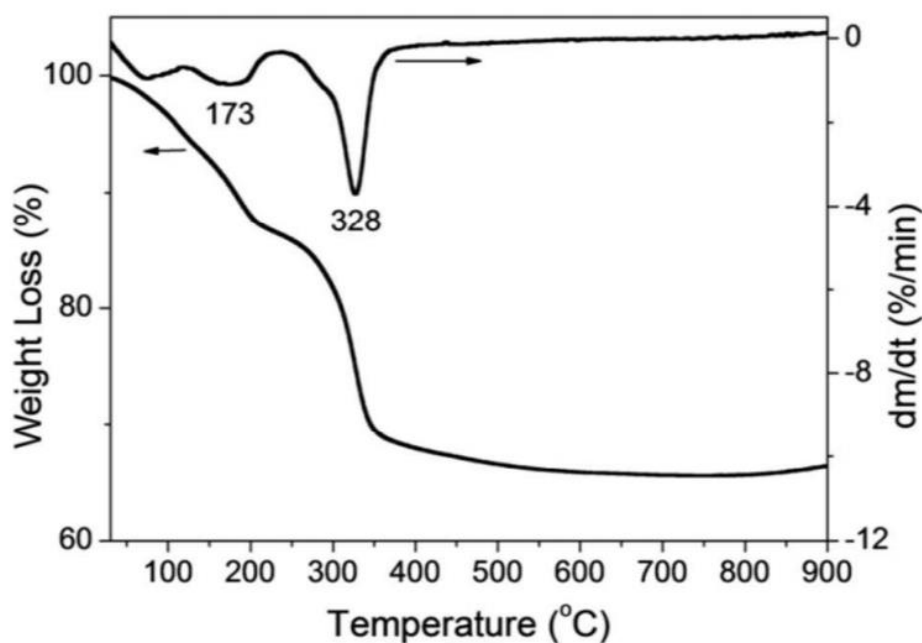
- Metoda dle Reichleho, která spočívá v koprecipitaci roztoků solí kationtů v zásaditém prostředí. Tyto sraženiny se následně nechají krystalizovat, zrát, poté

se filtrují a suší, čímž se připraví ke kalcinaci. Pravidlem je, že by se velikosti kationtů M^{II} a M^{III} neměly moc lišit.

- Metoda sol-gel, ve které je možno použít alkoholátů příslušných kationtů, které podrobíme hydrolyze.

Pokud hydroxalcity podrobíme kalcinaci při teplotách 500 °C, dojde k rozpadu jejich vrstevnaté struktury a vzniká převážně amorfni směs směsných oxidů M^{II} a M^{III} [4]. Tento děj má tři fáze a lze je odlišit dle vzrůstající teploty:

1. Dehydratace – tj. uvolnění vody z prostoru mezi vrstvami hydroxalcity (Obrázek 2 – Teplota 173 °C)
2. Dehydroxylace – tj. uvolnění vody z OH^- skupin (Obrázek 2 – Teplota 173 °C)
3. Dekarboxylace – tj. rozklad CO_3^{2-} skupin (Obrázek 2 – Teplota 328 °C) [3] [5]



Obrázek 2 - Záznam diferencni termické analýzy hydroxalcity [6]

Průběh rozkladného procesu lze charakterizovat metodami termické analýzy (DTA, TG), rentgenovou difrakční analýzou (RTG), popř. spektroskopickými metodami (Ramman, IČ). Tento děj je v jakémkoliv kroku vratný a strukturu hydroxalcity lze obnovit rehydratační reakcí. Pokud bychom nadále zvyšovali teplotu nad hranici 500 °C, došlo by ke krystalizaci vzniklých oxidů a při teplotách okolo 900 °C u některých směsí dochází ke vzniku spinelových struktur.

1.1.3 Využití hydrotalcitů a směsných oxidů

Největší uplatnění jako katalyzátor nachází hydrotalcit v polymerovém průmyslu, kde slouží jako stabilizační systém pro zpracování polyvinylchloridu (PVC) a jako neutralizační aditivum při zpracování polyolefinů. Z dalšího využití lze třeba jmenovat nosiče léčiv ve farmacii, použití pro dekontaminační procesy (využití rehydratace), výroba nanokompozitů, heterogenní katalýza (zejména pak katalyzátor při Bayer-Villigerově oxidaci ketonů), a jako prekurzor pro přípravu katalyzátorů na bázi směsných oxidů.

Mezi největší výhody směsných oxidů vzniklých kalcinací z hydrotalcitů patří rovnoměrná distribuce aktivních složek, teplotní stálost, poměrně velký specifický povrch a dobře definovaný obsah. Používají se jako katalyzátory pro konverzi vodního plynu, nízkotlakou syntézu alkoholů, transesterifikaci pro výrobu biopaliv, pro katalytický rozklad N_2O z továren na výrobu HNO_3 (snižování skleníkových plynů) a jako pilarované sloučeniny (směsný oxid se smíchá s vybraným aniontem a vodou, dojde k přeměně na hydrotalcit, který bude obsahovat i zmíněný anion, který by jinak nešel do struktury zakomponovat). [3]

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Katalýza

Jako katalýzu nazýváme takovou chemickou reakcí, do které vstupuje katalyzátor. Aby mohla být chemická reakce uskutečněna, je potřeba překonat energetickou bariéru, tzv. aktivační energii. Pro ni obecně platí, že čím je menší, tím je reakce rychlejší, a naopak. Chemickou reakci lze popsat dvěma limitujícími faktory:

- Řídící krok reakce – tj. elementární krok chemické reakce, jenž určuje kinetickou povahu celkové chemické reakce. Pro bočné reakce je stanoven jako dílčí reakce s nejvyšší rychlostí, pro následné reakce je stanoven jako dílčí reakce s nejpomalejší rychlostí.
- Stacionární stav reakce – tj. případ, kdy meziproduct svou koncentraci v čase příliš nemění, je tudíž relativně nízká, a lze ji proto označit za stacionární.

Úloha katalyzátoru v chemické reakci je tvorba přechodných produktů s reaktanty, čímž snižuje aktivační energii reakce a urychluje ji. Tyto meziproducty na konci reakce vytvoří výsledný produkt a dojde k obnově katalyzátoru do původního stavu, tzn. že nemění své chemické složení. Rovnovážné složení směsi není přítomností katalyzátoru ovlivněno, tzn. že katalyzátor urychluje pouze termodynamicky uskutečnitelné reakce a neumožní reakci látek, jejichž rozdíl Gibbsovy energie reakce je kladný (tzn. že reakce neprobíhají). Tuto skutečnost lze popsat rovnicí:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{\Delta G}{R \cdot T}} = k_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (1)$$

kde k = výsledná rychlostní konstanta reakce [dle řádu reakce], k_0 = rychlostní konstanta reakce za std. podmíněk [dle řádu reakce], ΔG = změna Gibbsovy energie reakce [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$], R = univerzální plynová konstanta [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], T = teplota při které probíhá reakce [K], ΔH = změna enthalpie reakce [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$], ΔS = změna entropie reakce [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

Z této rovnice lze dedukovat, že pokud dojde k navázání látky na katalyzátor, klesá stupeň volnosti této soustavy, a tudíž musí dojít ke změně entropie reakce. Tato změna poté bude mít vliv na hodnotu rychlostní konstanty chemické reakce.

V průmyslu je asi 90 % všech chemických reakcí katalyzováno [7]. Katalýzu dělíme dle skupenství na:

- homogenní, tj. taková reakce, kde katalyzátor i reagující látky jsou všechny ve stejném skupenství (např. všechny jsou kapalné). Mezi největší výhody patří: větší

výtěžek za daný čas, aktivní složkou katalýzy jsou všechny molekuly katalyzátoru a reakční kinetika je lépe popsána. Nevýhodou je vyšší cena spjatá se složitým znovuzískáváním katalyzátoru z roztoku, zpravidla jednorázové použití, vyšší dopad na životní prostředí (třeba použít více rozpouštědla pro separaci) a nemožnost nanášení na nosiče.

- heterogenní, tj. taková reakce, kde katalyzátor je v jiné fázi, než látky reagující (např. pevný katalyzátor a plynné reaktanty). Mezi největší výhody patří: snadná separace, možnost nanášení na nosiče a nižší cena. Nevýhodou je menší výtěžek za daný čas, složitější popis reakční kinetiky a malé zastoupení aktivních center, které se zpravidla vyskytují na povrchu katalyzátoru. Asi devět z desíti chemických procesů v průmyslu využívá heterogenní katalýzy. [8]

Katalyzátory lze dělit z chemického hlediska na:

- elektronové katalyzátory. Zde patří např. kovy a polovodiče obsahující volné elektrony a díry. Při vzniku meziproductů dojde k předání elektronů a tato katalýza úzce souvisí s přítomností volných d-orbitalů. Mezi zástupce lze jmenovat např. Fe, Ni, Co, Pd, Cu, Pt, Au a Ag. Jako typické reakce pro tuto katalýzu lze jmenovat např. oxidačně-redukční reakce, hydrogenace, výroba amoniaku, výroba kyseliny sírové, dehydrogenace nebo reakce s přenosem kyslíku.
- acidobazické katalyzátory. Jejich povrch má buď zásaditý nebo kyselý charakter. Všechny jsou izolanty a předáváním, popř. sdílením elektronového páru dojde ke vzniku meziproductů. Mezi zástupce lze jmenovat např. hydrotalcity, směsné oxidy nebo kyselinu sírovou. Jako typické reakce pro tuto katalýzu lze jmenovat např. dehydrataci, hydrataci, izomeraci nebo přechodné krakování.
- koordinační katalyzátory. Při jejich účasti v chemické reakci vznikají koordinačně vázané meziproducty, následně pak může ale nemusí docházet k přesmyku elektronů. Jako zástupce lze jmenovat např. Ziegler-Nattovy katalyzátory pro výrobu PE a PP.
- enzymatické katalyzátory. Enzymy urychlují chemické děje v živých organismech a jsou to látky bílkovinné povahy.

2.2 Heterogenní katalýza

Jak již bylo zmíněno výše, heterogenní katalýza je chemická reakce s katalyzátorem, který má jiné skupenství než výchozí látky. Tyto katalyzátory jsou zpravidla pórovité a většinu aktivních center (tj. místo kde dochází k chemické reakci) mají lokalizovanou na svém povrchu.

V ideálním případě by měl katalyzátor z reakce vystupovat v nezměněné podobě, v reálném případě ale dochází k jeho chemickým změnám nebo deaktivaci, ať už se jedná o deaktivaci mechanickou (mechanické zničení katalyzátoru), teplotní (degradace teplotou), chemickou (např. neutralizace acidobazického katalyzátoru) nebo „otravu“ katalytickými jedy (shlukování částic u aktivních center, vznik nánosu na povrchu katalyzátoru a blokace center nebo obsazení aktivního centra jinou látkou, např. sírou). Tyto nežádoucí jevy lze do jisté míry omezit modifikací tzv. promotory, to jsou látky, které např. zvyšují odolnost katalyzátoru proti jedům, mění strukturu nebo přesně definují velikost krystalů katalyzátoru. Další možností eliminace katalytických jedů je předřazení levnějšího katalyzátoru samotnému procesu. Toho se např. používá při výrobě SO_3 oxidací z SO_2 , kdy se před reaktor umístí levnější katalyzátor z oxidů železa, který zachytí nežádoucí sloučeniny arsenu a jiných látek, a do reaktoru poté vstupuje předčištěný plyn. V některých případech naopak lze v procesu úmyslně otrávit katalyzátor za účelem izolace meziprojektu, který by jinak přecházel na finální produkt.

Mezi ideální vlastnosti katalyzátoru patří jeho jednoduchá separace (např. prostou filtrací), vysoká selektivita (reakce pouze s jedinou látkou), vysoká aktivita (co nejvíce aktivních center), stabilita (vůči teplotě i katalytickým jevům), jednoduchá manipulace (snadné nanášení), co největší ekonomický výnos (levný katalyzátor a drahý produkt) a tzv. „čistá“ chemie (nepoužití toxických látek). V provozu se vždy volí kompromis mezi vlastnostmi katalyzátoru a jeho cenou nebo použitelností.

2.2.1 Mechanismus heterogenní katalýzy

Mechanismus heterogenní katalýzy lze rozdělit z hlediska dílčích kroků na:

1. Přiblížení výchozí látky k povrchu katalyzátoru
2. Vnější difuze – tj. difuze z povrchu katalyzátoru do jeho pórů
3. Vnitřní difuze – tj. přenos látky v prostoru katalyzátoru
4. Adsorpce látky na povrch katalyzátoru – látky se vážou na aktivní centra katalyzátoru

5. Chemická reakce a vznik produktu
6. Desorpce produktu – tj. uvolnění produktu z povrchu katalyzátoru
7. Difuze z vnitřku katalyzátoru směrem na jeho povrch
8. Oddálení produktu od povrchu katalyzátoru

Celková rychlost chemické reakce je poté ovlivněna jedním z dílčích kroků:

- Oblastí vnější difuze – o celkové rychlosti rozhoduje transport hmoty na povrchu katalyzátoru
- Oblastí vnitřní difuze – o celkové rychlosti rozhoduje transport hmoty uvnitř katalyzátoru
- Kinetickou oblastí – o celkové rychlosti rozhoduje chemická reakce, adsorpce nebo desorpce

Difuzi lze popsat Fickovými zákony.

Adsorpce na povrch katalyzátoru může být fyzikální (způsobena Van der Waalsovými (VDW) interakcemi), nebo chemická (dojde ke vzniku kovalentní vazby). Může se lišit z hlediska:

- Adsorpčního tepla – chemisorpce má vyšší adsorpční teplo, protože je těžší „rozbit“ kovalentní vazbu; fyzikální má nižší teplo, protože je jednodušší molekuly od sebe oddálit
- Tlaku – chemisorpce probíhá lépe za nízkých tlaků; fyzikální není tlakem ovlivněna
- Aktivační energie – chemisorpce vyžaduje aktivační energii; fyzikální nikoliv
- Času – chemisorpce vyžaduje čas pro ustálení rovnováhy; fyzikální je okamžitá
- Specifičnosti – chemisorpce je specifická (váže se pouze jedna látka); fyzikální je nespecifická
- Vrstevnatosti – u chemisorpce dojde ke vzniku jedné vrstvy, protože dojde k obsazení „volných pozic“ katalyzátoru; u fyzikální sorpce dojde ke vzniku filmu molekul u povrchu
- Délky vazby – u chemisorpce je kratší délka vazby, protože vzniká kovalentní vazba; u fyzikální je délka větší, protože dochází pouze k VDW interakcím

Rovnováhu adsorpce lze popsat pomocí adsorbovaného množství plynu jako funkce parciálního tlaku za konst. teploty na povrch katalyzátoru ($N_{\text{asd}} \cdot \text{m}^{-2}$). K tomu se využívá Langmuirova adsorpční izoterma, která předpokládá řadu zjednodušení.

Fyzikální adsorpci lze zjistit plochu a porozitu materiálu; chemisorpci lze zjistit disperzi povrchových částic kovu na katalyzátoru a lze charakterizovat jeho aktivní centra.

Pro popis mechanismu heterogenní katalýzy se nadále používají dva modely:

- Eley-Ridealův, který předpokládá, že látka A dosedá na povrch katalyzátoru a látka B reaguje z prostoru. Rychlost reakce je tedy úměrná množství adsorbované složky A na povrchu katalyzátoru.
- Langmuir-Hinshelwoodův, který předpokládá, že látka A i látka B obě dosedají na povrch katalyzátoru, dochází k jejich adsorpci a následně chemické reakci. Čím méně tedy bude adsorbované složky A, tím pomalejší reakce bude, ale zároveň čím více bude složky A, tím bude méně volných aktivních center pro látku B a dojde také ke zpomalení reakce. Nejvyšší rychlosti reakce tudíž bude docíleno při ekvimolárním poměru. Tento model je nejpoužívanější z hlediska popisu mechanismu heterogenní katalýzy, i když předpokládá řadu zjednodušení. [9]

2.2.2 Extruze katalyzátorů

Za extruzi katalyzátoru se rozumí jeho úprava před použitím v chemické reakci. Ta se zpravidla dělá pro zvětšení jeho plochy, zvýšení aktivity nebo pro snazší manipulaci s ním.

Mezi nejčastější úpravy katalyzátorů patří jeho aplikace na povrch nosiče, nejčastěji na pórovité materiály. Vždy se volí takový materiál, který je inertní pro látky vystupující v dané reakci; zároveň však zaujímá značnou část katalytické hmoty. Použitím nosiče lze zvětšit povrch katalytického ložiska, jeho tepelnou a mechanickou odolnost, tepelnou vodivost nebo např. snížit jeho cenu. Mezi nejpoužívanější nosiče patří pemza, metalokeramika, silikagely, zeolity, modifikace oxidu hlinitého, aktivní uhlí (které bylo použito i v této práci), nebo v minulosti např. azbest.

Další možností úpravy katalyzátoru zahrnují příměs aktivátoru (látka inertní pro komponenty reakce, značně však zvyšuje aktivitu samotného katalyzátoru), nebo jeho tvarování (tvorba kuliček, válečků, prášků atd.). [10]

2.3 Analytické metody

2.3.1 Charakteristika katalyzátoru

Výsledný katalyzátor může být následně charakterizován mnoha metodami, např.:

- Atomová absorpční spektrometrie (AAS) – touto metodou lze zjistit chemické složení. Měření je založeno na absorpci záření plyny o vlnové délce, které by samy vyzařovaly. Jako zdroj záření se používá výbojka s dutou katodou (HCL), která produkuje záření o vlnové délce specifické pro daný atom, který analyzujeme (analýza je tudíž monoelementární). Vzorek rozpuštěný v roztoku vstupuje do zmlžovače, kde se z něj stává aerosol. Ta je následně vpravena do plamene, kde vlivem teploty dochází k atomizaci. Atomy absorbují záření svých vlnových délek a pomocí optického systému a detektoru na bázi dynod dochází k měření absorpce, jež je přímo úměrná koncentraci stanovované látky.
- Atomová emisní spektrometrie (AES) – touto metodou lze zjistit chemické složení. Metoda je založená na měření intenzity emisního záření látky. Vzorek ve zmlžovací komoře přechází v aerosol, která je v plameni nebo plazmě excitována. Při sestupu elektronů na nižší energetickou hladinu dochází k vyzáření záření o určité vlnové délce, která je specifická pro každý prvek.
- Rentgenofluorescenční analýza (XRF) – touto metodou lze zjistit chemické složení. Rentgenové záření je generováno v rentgence. To následně vyráží elektrony z jejich energetických hladin blíže jádra ve vzorku. Dojde k zaplnění mezery elektronem z vyšší energetické vrstvy a k vyzáření rentgenového záření, které je následně analyzováno metodou energiově disperzní (multidetekční, nedetekuje lehké kovy), nebo metodou vlnově disperzní (analýza jednoho atomu, detekuje lehké kovy). Jako detektory záření se používá plynově proporcionální detektor (detekce pulsů ionizovaného inertu), scintilační detektor (vznik luminiscence→detekce) nebo polovodičový detektor (vznik děr, uvolnění elektronů a zvýšení vodivosti).
- Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) – touto metodou lze zjistit velikost a tvar částic. Elektrony z elektronového děla prostupují čočkou, dochází k jejich fokusaci na velmi tenkou vrstvu vzorku, kterým prochází, dopadají na čočku s polovodičovou vrstvou a kamerami CCD dojde k analýze povrchu látky.
- Hg porozimetrie – touto metodou lze zjistit velikost a distribuci pórů. Při použití rtuti dochází k nesmáčení většiny materiálů a vzniku kapilární deprese. Tudíž pro „zatlačení“ rtuti do pórů je třeba vyvinout značnou sílu (tlak), která je tím větší, čím menší póry se snažíme zaplnit (Rovnice (2)). Čím více pórů je zalito rtutí, tím méně je jí v nádobce. Změnu objemu měříme např. kondenzátorem, kdy jedna deska kondenzátoru je rtuť samotná.

$$P = \frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{r} \quad (2)$$

kde P je vyvinutý tlak [Pa], γ je povrchové napětí rtuti [Pa·m], θ je úhel smáčení [°] a r je poloměr pórů [m] [11]

- Teplotně programovaná fyzikální adsorpce – touto metodou lze zjistit velikost a distribuci pórů. Princip je založen na adsorpci plynů za teplot blízkých jejich bodu varu, kde množství adsorbovaného plynu je pouze funkcí teploty a tlaku. Pokud do grafu vyneseme závislost V/p^* (kde V je objem adsorbovaného plynu a p^* je tlak nasycených par adsorbátu), získáme závislost zvanou Langmuirova izoterma. Metody zjišťování adsorbovaného plynu se dělí na 3 kategorie dle metod:
 - objemových – metoda založená na měření objemu plynu vstupujícího a vystupujícího při daném tlaku. Rozdíl objemů je poté množství adsorbovaného plynu.
 - vážkových – metoda založená na měření hmotnosti katalyzátoru před a po adsorpci. Rozdíl hmotností je poté množství plynu adsorbovaného.
 - změny tepelné vodivosti – metoda založená na měření tepelné vodivosti plynu. Se změnou jeho složení, dochází ke změně jeho vodivosti. [10]

Z takto získaných dat lze poté jinými experimenty, nebo výpočtem z rovnice BET stanovit specifický povrch katalyzátoru. Snížením tlaku a zvýšením teploty dochází k desorpci. Ta probíhá jiným mechanismem než adsorpce, a proto se jedná o dvě různé křivky (tento jev se nazývá hystereze). Z Kelvinovy rovnice (Rovnice (3)) lze spočítat distribuci pórů, avšak ta platí pouze do určité velikosti pórů.

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{-2V\gamma}{rRT} \quad (3)$$

kde p je celkový tlak systému [Pa], p^ je tlak nasycených par adsorbátu [Pa], V je molární objem adsorbovaného plynu [m^3/mol], γ je povrchové napětí kondenzované kapaliny v pórech [N/m], T je teplota [K], R je univerzální plynová konstanta [$J/mol \cdot K$] a r je poloměr pórů [m] [10]*

- Rentgenová difrakční analýza (XRD) – touto metodou lze zjistit strukturu krystalických látek. Dochází k rozkladu rentgenového záření na krystalu vzorku a jeho rotací nebo otáčením detektoru v rovině osy spolu záření interferuje. Interferenční spektrum je specifické pro každou látku.
- Rammanova spektroskopie – touto metodou lze zjistit strukturu a složení. Záření z monochromatického laseru excituje elektrony ve vzorku, které se ve valné většině

vracejí zpět na svou hladinu (žádná analytická informace) nebo se vrátí na jinou energetickou hladinu (tzv. Stokesův a anti-Stokesův posun). Při vynesení hodnoty intenzity záření na vlnočtu vzniká spektrum specifické pro danou látku. Narozdíl od IR lze Rammanovu spektroskopii využít pro studium nepolárních vazeb (např. C=C), protože nedochází ke změně dipólového momentu, ale ke změně polarizovatelnosti (délka vazeb).

- Infračervená spektroskopie (IR) – touto metodou lze zjistit strukturu a složení. Aby tato metoda fungovala, musí u vzorku docházet ke změně dipólového momentu. Látka absorbuje infračervené záření a po vynesení absorpce na vlnočtu ($1/\lambda$) získáme spektrum.
 - 4000-1200 cm^{-1} je oblast charakteristických (valenčních) vibrací, a dle knihovny spekter lze zjistit funkční skupiny látek. Pro analýzu je třeba aspoň dvouatomové molekuly
 - $<1200 \text{ cm}^{-1}$ je oblast deformačních vibrací (oblast otisku prstu), a dle knihovny spekter lze stanovit konkrétní látku. Pro analýzu je třeba alespoň tříatomové molekuly. [12]

Vlastnosti katalyzátoru lze poté popsat veličinami:

- Specifický povrch katalyzátoru [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$], tj. celkový povrch katalyzátoru vztažený na 1 gram. U heterogenních katalyzátorů se hodnota pohybuje v řádech několika set. Specifický povrch lze měřit např. metodou fyzikální adsorpce plynu (využití H_2 , He, Kr, nejčastěji však N_2).
- Specifický objem katalyzátoru [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$], tj. celkový objem veškerých pórů v jednom kilogramu katalyzátoru.
- TOF (turn over frequency) [s^{-1}], tj. počet katalytických cyklů nebo molekulárních reakcí, které proběhnou na jednom aktivním centru za daný čas. Tato veličina se zpravidla počítá, ale je třeba zjednodušení - všechna aktivní centra nejsou blokována, tvoří pouze monovrstvu produktu a nachází se pouze na povrchu katalyzátoru.
- TON (turn over numbers) [], tj. maximální využití katalyzátoru za celou jeho životnost. Spočítá se jako TOF [s^{-1}] · doba životnosti katalyzátoru [s].
- Velikost porů [m], tj. vzdálenost (l) mezi dvěma protějšími stěnami póru. Póry následně dělíme dle velikosti na:
 - mikropóry ($l < 2 \text{ nm}$), typickými zástupci jsou zeolity

- mezopóry ($2 \text{ nm} < l < 50 \text{ nm}$), typickými zástupci jsou siliky a hydrotalcity
- makropóry ($l > 50 \text{ nm}$)

Mechanismus difuze v pórech lze popsat dvěma modely v závislosti na jejich velikosti. Pro velké póry se používá model molekulární difuze, pro malé póry se používá model Knudsenovy difuze. [9]

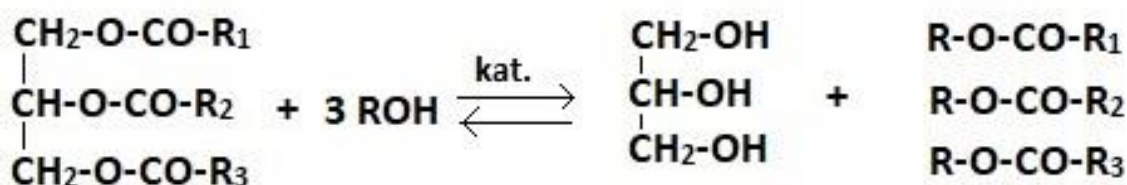
2.3.2 Charakteristika produktu transesterifikace

Výsledná směs produktů může být analyzována např. na plynovém chromatografu (GC). Princip přístroje je založen na unášení plynného vzorku (kapalné se zplyní) jiným inertním plynem (souhrnně se označují jako mobilní fáze) do prostor chromatografické kolony, kde dochází k interakci s náplní kolony (označuje se jako stacionární fáze). Různé látky se jinak silně poutají ke stacionární fázi, tudíž kolonou prochází jinou rychlostí. První z kolony vychází látky, které vůbec neinteragují se stac. fází (vč. nosného plynu); naopak poslední z kolony vychází látky, které silně interagují se stac. fází. Proud mobilní fáze je následně dále unášen na detektor, který zpravidla bývá:

- tepelně vodivostní (TCD) – vodič v obvodu je chlazen dvěma proudy – proudem čisté mobilní fáze (nosného plynu) a proudem směsi vycházející z kolony. Každý proud chladí jinak, protože má rozdílné složení, a změna teploty se poté vynáší jako intenzita signálu na čase do chromatogramu. Tento detektor je univerzální, má však malou citlivost.
- plamenově ionizační (FID) – látky jsou v plazmě rozloženy na ionty, které prochází mezi dvěma nabitými kondenzátory. Jejich přítomností dojde k průchodu proudu a zaznamenání do grafu chromatogramu. Tento detektor je univerzální pro organické látky (kromě kyseliny mravenčí) a je velmi citlivý. Nevýhodou je destrukce analyzovaného vzorku.
- detektor elektronového záchytu (ECD) – molekuly nosného plynu jsou ionizovány β zářením, uvolňují elektrony a dochází k proudění elektrického proudu mezi dvěma elektrodami. Při kontaminaci nosného plynu jinou látkou, dochází ke snížení tohoto el. proudu z důvodu záchytu elektronů látkami. Tento detektor lze použít pouze na látky obsahující halogenidy, síru, fosfor nebo nitroskupinu. [12]

2.4 Transesterifikace a biopaliva

Hlavní složkou rostlinných olejů je triglycerid, což je ester vyšších mastných kyselin a glycerolu. Jako ukázková reakce použití modifikovaného katalyzátoru v této práci byla vybrána transesterifikace (Obrázek 3). Jedná se o reakci řepkového oleje s nízkomolekulárním alkoholem (methanolem) za vzniku glycerolu a směsi esterů, která se označuje jako FAME (Fatty acid methyl esters) nebo MEŘO (methylester řepkového oleje), a je hlavní složkou bionafty (alternativní palivo pro vznětové motory). [13]



Obrázek 3 - Schéma transesterifikace [13]

Biopaliva dělíme na tři druhy:

- Biopaliva první generace (tzv. klasická), která se vyrábí z potravinářské biomasy. Zde patří například bioethanol vyrobený z obilí, řepy, cukrové třtiny a kukuřice; methylester mastných kyselin vyrobený z různých typů olejů (palmového či slunečnicového oleje; řepkového oleje); či biobutanol vzniklý katalytickou konverzí bioethanolu. Jelikož jsou zdrojem biomasy potraviny, může to mít negativní vliv na navyšování jejich cen.
- Biopaliva druhé generace (tzv. pokročilá), jejichž výroba se plánuje z nepotravinářské biomasy. Jako zdroj biomasy se bude uplatňovat seno, sláma, rostlinné zbytky, dřevoštěpky, křídlatka, šťovík či biologický odpad z domácnosti. Jelikož se pro tyto účely plánují užívat různé organické zbytky, tvorba bionafty z těchto materiálů neovlivní ceny potravin. V posledních letech je kladen důraz na výrobu bioplynu, protože jeho průmyslová produkce je dobře zvládnuta. Jediný problém této výroby je nízká účinnost transformace surovin na bioplyn, způsobená nízkou mikrobiální rozložitelností rostlinných materiálů. Pro její zvýšení je třeba suroviny předupravit. [14]
- Biopaliva třetí generace (tzv. pokročilá), která se plánují vyrábět z mořských řas, sinic, prvků nebo popř. jiných jednoduchých organismů. [15]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Syntéza hydrotalcitů a směsných oxidů

Byly syntetizovány dva druhy hydrotalcitů (dále označeny jako HT) s kombinací kovů Mg-Al a Mg-Fe. V práci budou nadále označovány ve formátu „HT_Kovové ionty_množství aktivního uhlí“, např. HT_Mg-Al_C0. Při syntéze hydrotalcitů obsahujících kovy Mg a Al byly použity látky $Mg(NO_3)_2$ a $Al(NO_3)_3$, pro syntézu hydrotalcitů obsahujících kovy Mg a Fe byly použity látky $Mg(NO_3)_2$ a $Fe(NO_3)_3$. Navážky dusičnanů kovů pro přípravu hydrotalcitů byly vypočteny pro molární poměr 4:1 pro kovy Mg:Al a Mg:Fe a následně byly rozpuštěny v 400 ml demineralizované vody. Při syntéze bylo přidáno aktivní uhlí v množství 0 hm. %; 0,5 hm. % a 2 hm. %, vztažené vůči celkové navážce (dusičnany + akt. uhlí), za účelem zvýšení specifického povrchu katalyzátoru. Všechny navážky se nachází v Tabulka 1.

Tabulka 1 – Navážky pro syntézy hydrotalcitů

Navážka [g]	HT_Mg-Al			HT_Mg-Fe		
	C0	C1	C2	C0	C1	C2
$Mg(NO_3)_2$	100,00	103,27	101,00	100,57	102,42	99,27
$Fe(NO_3)_3$	0	0	0	39,71	39,65	40,54
$Al(NO_3)_3$	36,60	36,30	39,50	0	0	0
Aktivní uhlí	0	0,72	3,01	0	0,70	2,71

Dále byl připraven roztok NaOH, který sloužil pro udržení konstantního pH. Byla sestavena aparatura pro syntézu (Obrázek 4). Pomocí peristaltického čerpadla byla do aparatury vpravena rychlostí 8 ml/min směs odpovídajících dusičnanů s aktivním uhlím. Po celou dobu bylo pH udržováno na hodnotě 10,0 pro směs Mg-Fe a 9,5 pro směs Mg-Al. Z předchozích měření bylo experimentálně stanoveno, že při těchto pH dochází k největší koprecipitaci hydrotalcitů. Syntéza byla prováděna za laboratorní teploty 25 °C a atmosférického tlaku. Po zrání sraženiny za neustálého míchání rychlostí 350 otáček za minutu po dobu 16 hodin byla směs několikrát přefiltrována po promytí destilovanou vodou, dokud nebylo dosaženo hodnoty pH 7,5 (vymytí Na^+ a OH^- iontů). Následovalo sušení hydrotalcitů při teplotě 120 °C po dobu 12 hod.



Obrázek 4 - Aparatura pro syntézu hydrotalcitů

Před transesterifikací byl hydrotalcit kalcinován v kalcinační peci při teplotě 500 °C po dobu 3 hod (rychlost nárůstu teploty byl 1 °C/min.). Kalcinací došlo k vypálení veškerého aktivního uhlí [13] a vzniku směsného oxidu. Ten bude nadále v práci označován jako „HTc_kovové ionty_množství aktivního uhlí“, např. HTc_Mg-Al_C1.

3.2 Transesterifikace

Po kalcinaci syntetizovaných katalyzátorů byla zkoumána jejich katalytická aktivita v transesterifikační reakci. Do tlakového reaktoru 4560 Mini bench top reactor (Parr, USA) (Obrázek 5) bylo vpraveno 25 g řepkového oleje, 24,6 g methanolu (molární poměr methanol:olej = 24:1) a 1 g katalyzátoru (směsných oxidů; 4 hm.%). Skutečné navážky se nachází v Tabulka 2.



Obrázek 5 - Reakční aparatura transesterifikace

Tabulka 2 - Navážka pro transesterifikaci

Experiment	Navážka [g]		
	olej	methanol	katalyzátor
HTc_Mg-Al_C0	24,95	24,63	1,07
HTc_Mg-Al_C1	24,83	24,77	1,04
HTc_Mg-Al_C2	25,10	24,85	1,15
HTc_Mg-Fe_C0	25,03	24,57	1,03
HTc_Mg-Fe_C1	25,09	24,45	1,09
HTc_Mg-Fe_C2	25,14	24,46	1,02

Reakce probíhala při teplotě 120 °C při rychlosti míchání 300 otáček za minutu po dobu šesti hodin. Každou hodinu byl z reaktoru odebrán vzorek, ze kterého byl odfiltrován katalyzátor. Následně byl vzorek zbaven methanolu destilací za sníženého tlaku (2 kPa) a zvýšené teploty (60 °C).

3.3 Analytické metody

3.3.1 Charakterizace katalyzátoru

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Analýza byla provedena za účelem zjištění struktury připravených vzorků a jejich identifikace. Pro rentgenovou difrakční analýzu byl použit přístroj rentgenové difrakce s použitím knihovny spekter JCPDS PDF 2-2002 (Mezinárodní centrum difrakčních dat). Rentgenové difraktogramy byly zaznamenány pomocí přístroje Bruker AXS D8 s pokročilým difraktometrem s použitím Cu K α radiace se sekundárním grafitovým monochromátorem.

Termogravimetrická analýza s hmotnostním detektorem (TGA-MS)

Analýza byla provedena za účelem pozorování rozpadu vrstevnaté struktury hydrotalcitů a jejich přeměně na směsné oxidy. Pro termogravimetrickou analýzu byl použit přístroj TA Instruments Discovery TGA s ohřevem 10 °C min⁻¹ z pokojové teploty na teplotu 900 °C v proudu dusíku (20 cm³ min⁻¹, Linde 3.0). Přibližně 10 mg vzorku bylo zahřáto v otevřeném aluminokeramickém kelímku (70 μ l).

N₂ fyzikální adsorpce

Účelem bylo zjištění distribuce pórů katalyzátorů a jejich specifických povrchů vyhodnocením experimentálních dat pomocí metody BET izoterem. Pro metodu fyzikální adsorpce byl použit přístroj ASAP 2020 equipment (Micromeritics, USA).

Hg porozimetrie

Cílem analýzy bylo zjištění distribuce pórů katalyzátorů, zejména pak makropórů. Jedná se o doplňkovou metodu k analýze N₂ fyzikální adsorpce. Pro rtuťovou porozimetrii byl použit přístroj Micromeritics Auto Pore IV 9510.

Optická emisní spektrometrie (ICP-OES)

Analýza byla provedena za účelem zjištění molárního poměru kovových iontů ve vzorcích. Množství jednotlivých kovů ve vzorcích katalyzátorů bylo stanovováno Ing. Lenkou Konrádovou (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum – UniCRe) na emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem Agilent 725 ICP-OES.

3.3.2 Stanovení množství esterů

Pro stanovení množství esterů (v hmotnostních procentech v esterové fázi) byla použita plynová chromatografie GC 2010 (Shimadzu, Japonsko) s plamenově ionizačním detektorem s vodíkovým plamenem a heliem jako nosným plynem (Obrázek 6). Do směsí odebíraných z reaktoru a zbavených methanolu bylo následně přidáno 100 μ l N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoracetamidu 98%, který sloužil jako derivatizační činidlo (kvůli snížení bodu varu glyceridu). Směs byla po dobu patnácti minut vytřepávána na třepačce a následně bylo k přibližně 30-50 mg vzorku přidáno 8 ml hexanu pro zředění. Vynesení plochy píků v závislosti na množství analyzované látky (kalibrační křivka) byly zjištěny hmotnostní podíly esterů na čase.



Obrázek 6 - plynový chromatograf GC2010

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Připravené vzorky hydrotalcitů a směsných oxidů budou nadále označeny podle použitých kovů a množství uhlíku (C0-C2 – čím vyšší číslo, tím více přidaného aktivního uhlí při syntéze).

4.1 Charakterizace katalyzátoru

Připravené katalyzátory byly před použitím pro transesterifikaci charakterizovány různými analytickými metodami.

Teoretický molární poměr kovových iontů

Byl syntetizován směsný oxid a z jeho navážek (Tabulka 1) byl spočten teoretický molární poměr kovových iontů v něm (Tabulka 3). Ten by měl být $4:1 \pm 7\%$ pro všechny hydrotalcity.

Tabulka 3 - Teoretický molární poměr dle navážek

Poměr iontů	Mg:Al	Mg:Fe
HT_Mg-Al_C0	4,0:1	---
HT_Mg-Al_C1	4,2:1	---
HT_Mg-Al_C2	3,7:1	---
HT_Mg-Fe_C0	---	4,0:1
HT_Mg-Fe_C1	---	4,1:1
HT_Mg-Fe_C2	---	3,9:1

Optická emisní spektrometrie (ICP-OES)

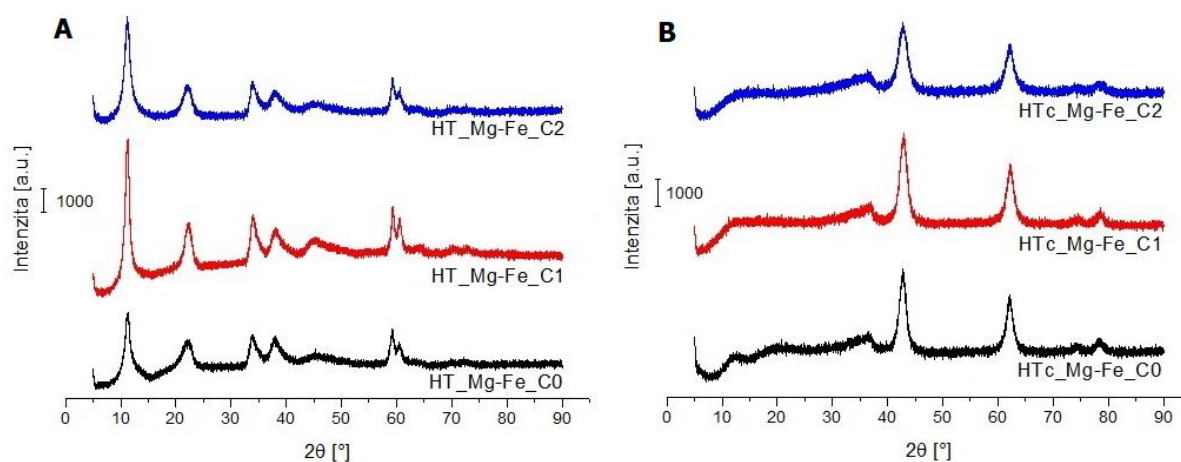
Optická emisní spektrometrie byla provedena za účelem zjištění zastoupení kovových iontů ve směsných oxidech. Z analýzy vyplynulo, že molární poměr kovových iontů se pohybuje okolo hodnoty 4,31:1 (Tabulka 4) pro vzorky hydrotalcitů obsahující hořečnato-hlinité ionty a molární poměr kovových iontů pro vzorky hydrotalcitů obsahující hořečnato-železité ionty byl stanoven na 1,38:1 (Tabulka 4), což bylo pravděpodobně způsobeno vymytím kovových iontů při filtraci.

Tabulka 4 – Skutečný molární poměr kovových iontů

Název vzorku	Molární poměr kovových iontů (Mg:Al/Mg:Fe)
HTc_Mg-Fe_C1	1,36:1
HTc_Mg-Fe_C2	1,40:1
HTc_Mg-Al_C1	4,56:1
HTc_Mg-Al_C2	4,07:1
HTc_Mg-Al_C0	4,29:1

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

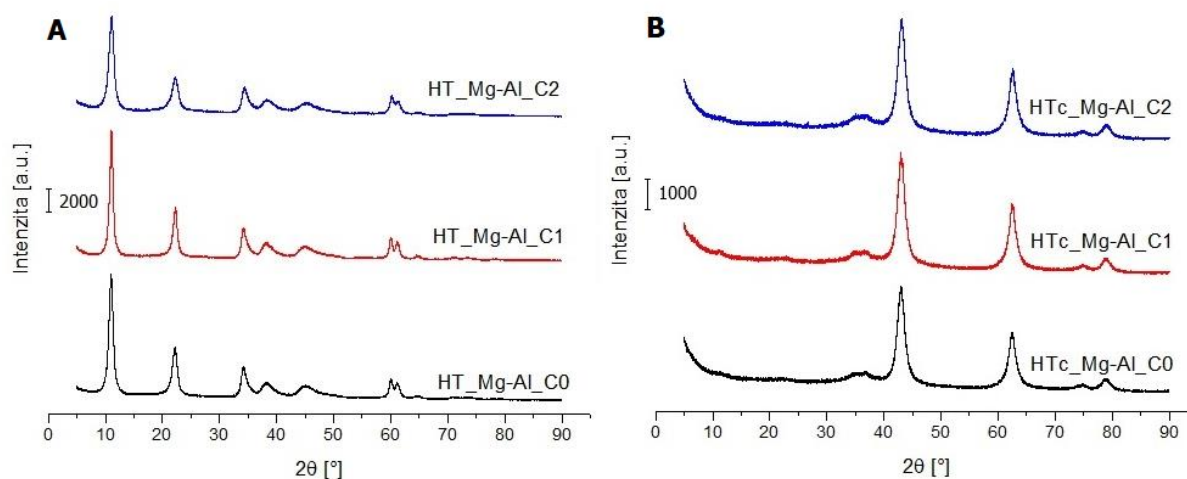
Rentgenová difrakční analýza byla provedena za účelem zjištění, zda jsou připravené vzorky hydrotalcity s jejich typickou vrstevnatou strukturou a zda po kalcinaci dochází k jejich přeměně na směsné oxidy.



Obrázek 7 - XRD HT_Mg-Fe + HTc_Mg-Fe

Syntetizované hydrotalcity HT_Mg-Fe byly analyzovány pomocí metody XRD. Lze pozorovat difrakční linie se signálem v polohách $2\theta \approx 11,6^\circ$, $23,2^\circ$, $34,1^\circ$, $38,2^\circ$, 47° , $59,1^\circ$ a $60,9^\circ$ (Obrázek 7A) [16]. Tyto difrakční linie byly srovnány s knihovnou spekter, a tím bylo prokázáno, že se jedná o hydrotalcit Mg-Fe s jeho typickou vrstevnatou strukturou. [17]

Po kalcinaci hydrotalcitu HT_Mg-Fe byla provedena analýza XRD, aby se potvrdil rozpad vrstevnaté struktury hydrotalcitu a vznik směsných oxidů při kalcinaci. Při srovnání vzorků s knihovnou spekter bylo zjištěno, že se jedná o směsné oxidy, které mají charakteristický signál v oblasti $2\theta \approx 43^\circ$, 62° a $78,1^\circ$ (Obrázek 7B). Intenzivní signál v polohách 43° a 62° je typický pro MgO [18], což potvrzuje vznik směsných oxidů. [17] [19]



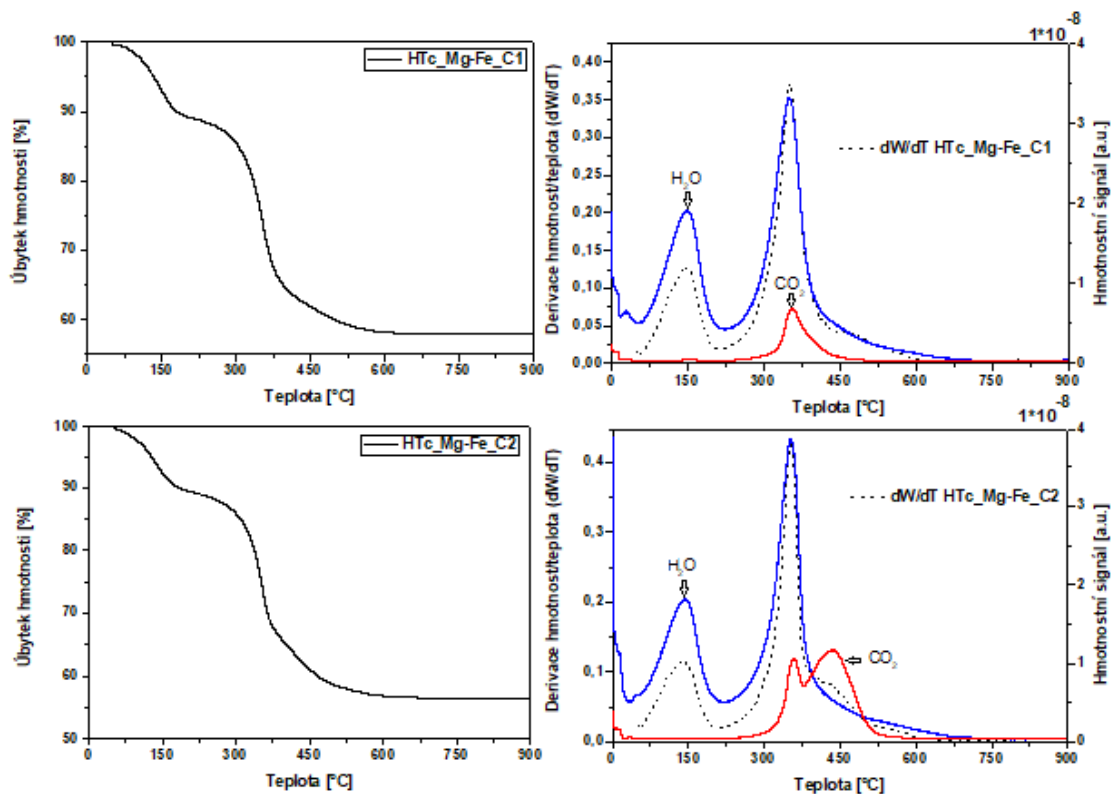
Obrázek 8 – XRD HT_Mg-Al + HTc_Mg-Al

Syntetizované hydrotalcity HT_Mg-Al byly analyzovány pomocí metody XRD. Lze pozorovat difrakční linie se signálem v polohách $2\theta \approx 11,0^\circ, 22,4^\circ, 34,3^\circ, 38,2^\circ, 45,2^\circ, 59,9^\circ$ a $61,3^\circ$ (Obrázek 8A). Tyto difrakční linie byly srovnány s knihovnou spekter, a tím bylo prokázáno, že se jedná o hydrotalcit Mg-Al s jeho typickou vrstevnatou strukturou. [17]

Po kalcinaci hydrotalcitu HT_Mg-Al byla provedena analýza XRD, aby se potvrdil rozpad vrstevnaté struktury hydrotalcitu a vznik směsných oxidů při kalcinaci. Při srovnání vzorků s knihovnou spekter bylo zjištěno, že se jedná o směsné oxidy, které mají charakteristický signál v oblasti $2\theta \approx 43^\circ, 62,4^\circ$ a $78,9^\circ$ (Obrázek 8B). Intenzivní signál v polohách 43° a 62° je typický pro MgO, což potvrzuje vznik směsných oxidů. [17]

Termogravimetrická analýza s hmotnostním detektorem (TGA-MS)

Termogravimetrická analýza byla provedena za účelem zjištění, zda a jak dochází k rozpadu vrstevnaté struktury hydrotalcitů a k jejich přeměně na směsné oxidy (kapitola 1.1.2). Analyzovány byly pouze hydrotalcity obsahující uhlík, protože informace pro hydrotalcity bez uhlíku jsou známé.

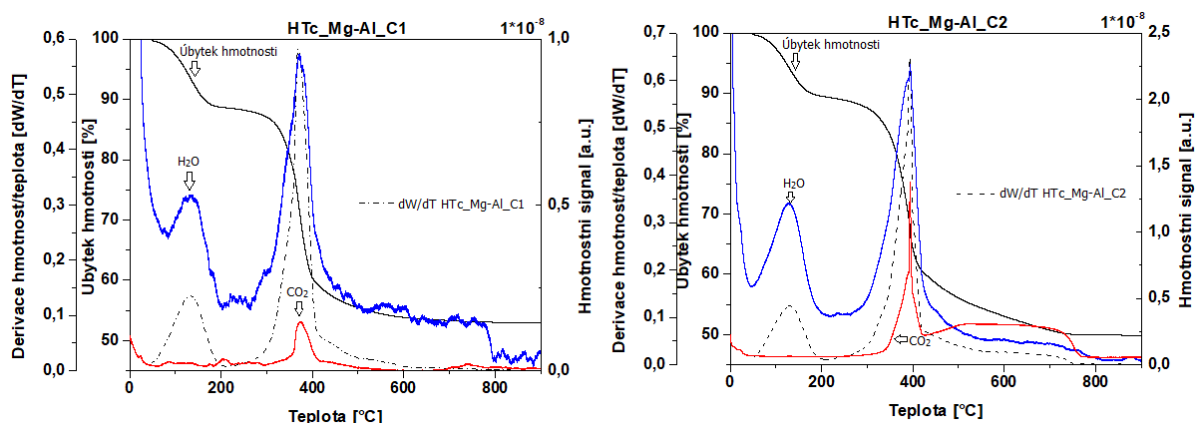


Obrázek 9 – TGA-MS pro HTc_Mg-Fe

Nejdříve byly analyzovány vzorky HT_Mg-Fe_C1 a HT_Mg-Fe_C2. U obou vzorků směsných oxidů byl při kalcinaci pozorován pokles hmotnosti na asi 60 % původní hmotnosti hydrotalcitů (Obrázek 9 vlevo). Z předchozích měření bylo zjištěno, že se jedná o typický úbytek hmotnosti při tepelném zahřívání, tudíž bylo dokázáno, že došlo k přeměně na směsné oxidy. Pokles hmotnosti probíhal ve dvou krocích, a to v oblasti 120-150 °C a v oblasti okolo 320 °C, která byla určena z derivovaných křivek. Navíc byl použit hmotností detektor za účelem identifikace unikajících látek.

Metodou derivace (Obrázek 9 vpravo) byl zjištěn největší úbytek hmotnosti v intervalech 70-190 °C a 280-500 °C (záznam šrafovanou linií) u obou vzorků (HTc_Mg-Fe_C1 i HTc_Mg-Fe_C2). U obou hydrotalcitů dochází v intervalu 70-190 °C k dehydrataci vzorků (vypařování povrchové vlhkosti), což bylo detekováno signálem m/z 18, který byl přisouzen vodě. V Oblasti 280-500 °C byl u obou vzorků zaznamenán na hmotnostním detektoru únik vody (záznam H₂O) a oxidu uhličitého (záznam CO₂), došlo tudíž k dekarboxylaci a dehydrataci ze struktury hydrotalcitu. U směsných oxidů HTc_Mg-Fe_C2 byla pozorována anomálie v oblasti 380 °C, kdy došlo k poklesu množství uvolněného CO₂. Tato anomálie byla pravděpodobně způsobena únikem CO₂ z uhličitánových skupin hydrotalcitu při nižších teplotách a následně došlo k vypálení aktivního uhlí při vyšší teplotě. Toho se pouze

domnívám a pro potvrzení je třeba dalších experimentů. Kalcinace byla provedena při teplotě 500 °C, při které již nedochází k téměř žádným úbytkům hmoty.



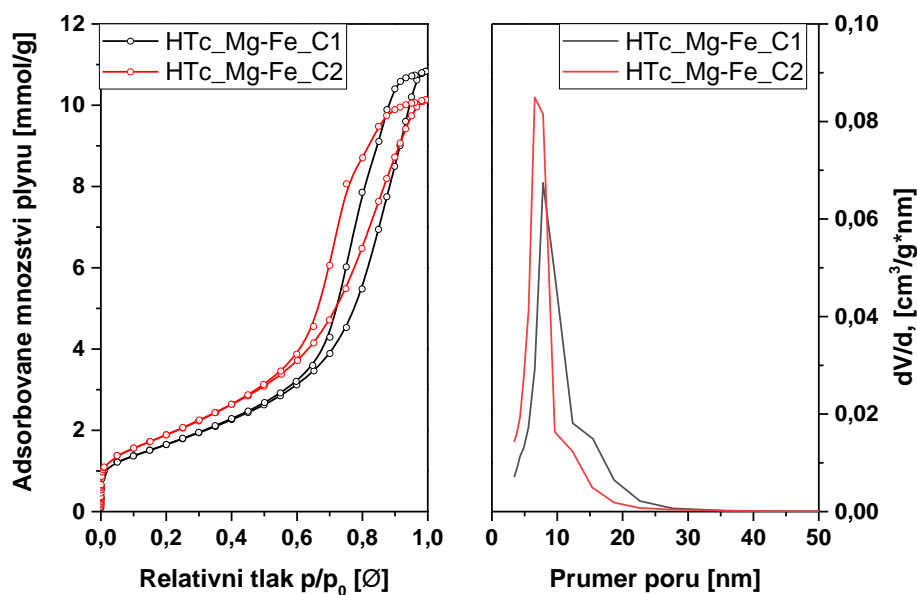
Obrázek 10 – TGA-MS pro HTc_Mg-Al

Následně byly analyzovány vzorky HTc_Mg-Al_C1 a HTc_Mg-Al_C2. U obou vzorků směsných oxidů byl při kalcinaci pozorován pokles hmotnosti na asi 55 % původní hmotnosti hydroxalcitů (Obrázek 10 záznam černou čarou). Taktéž z předchozích měření bylo zjištěno, že se jedná o typický úbytek hmotnosti při tepelném zahřívání, a proto bylo dokázáno, že došlo k přeměně na směsné oxidy. Pokles hmotnosti probíhal ve dvou krocích, a to v oblasti okolo 130 °C pro oba vzorky a v oblasti okolo 390 °C pro HTc_Mg-Al_C2 a v oblasti 370 °C pro HTc_Mg-Al_C1, která byla určena z derivovaných křivek. Taktéž u této analýzy byl použit hmotností detektor za účelem identifikace unikajících látek.

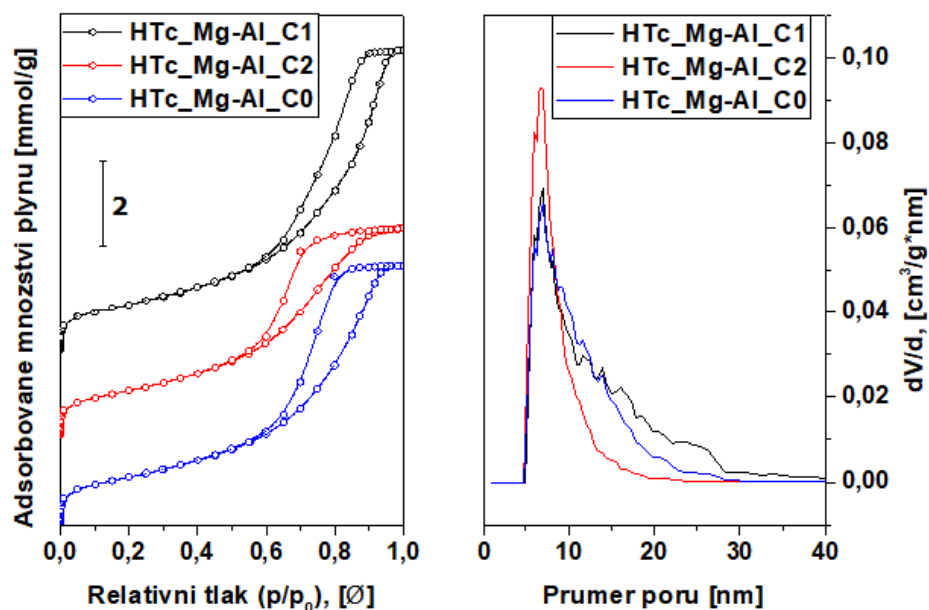
Metodou derivace (Obrázek 10 záznam zelenou šrafovanou čarou) byl zjištěn největší úbytek hmotnosti v intervalech 70-170 °C a 300-510 °C u obou vzorků (HTc_Mg-Al_C1 i HTc_Mg-Al_C2). U obou hydroxalcitů dochází v intervalu 70-170 °C k dehydrataci vzorků (vypařování povrchové vlhkosti), což bylo detekováno signálem m/z 18, který byl přisouzen vodě. V Oblasti 300-510 °C byl u obou vzorků zaznamenán na hmotnostním detektoru únik vody (záznam H₂O) a oxidu uhličitého (záznam CO₂), došlo tudíž k dekarboxylaci a dehydrataci ze struktury hydroxalcitu. Kalcinace byla provedena při teplotě 500 °C, při které již nedochází k téměř žádným úbytkům hmoty.

N₂ fyzikální adsorpce

Metoda fyzikální adsorpce byla prováděna při teplotě 77 K (teplota bodu varu dusíku za standardních podmínek) a jejím účelem bylo zjištění distribuce mezopórů a povrchu katalyzátoru. Pro výpočet byla použita metoda BJH.



Obrázek 11 - N_2 fyzisorpce hydrotalcitů HTc_Mg-Fe



Obrázek 12 – N_2 fyzisorpce hydrotalcitů HTc_Mg-Al

Porovnáním s různými typy izoterm bylo zjištěno, že se jedná o izotermy typu H4 (Obrázek 11 vlevo a Obrázek 12 vlevo s typickou hysterezí pro sorpci a desorpci), která je charakteristická pro mezoporézní materiály.

Z analýzy adsorpčních křivek vzorků HTc_Mg-Fe_C1 a HTc_Mg-Fe_C2 bylo metodou BJH spočítáno, že distribuce jejich mezopórů je téměř totožná a liší se minimálně (Obrázek 11 vpravo). Dále pro vzorky HTc_Mg-Al_C0, HTc_Mg-Al_C1 a HTc_Mg-Al_C2 byla toutéž metodou stanovena distribuce jejich mezopórů. Všechny vzorky vykazovaly maximální

množství pórů s průměry v oblasti 7 nm, avšak pro vzorek HTc_Mg-Al_C2 byla tato hodnota vyšší. U vzorků HTc_Mg-Al_C0 a HTc_Mg-Al_C1 poté s rostoucími průměry pórů klesalo jejich množství mírněji než u vzorku HTc_Mg-Al_C2 (Obrázek 12 vpravo).

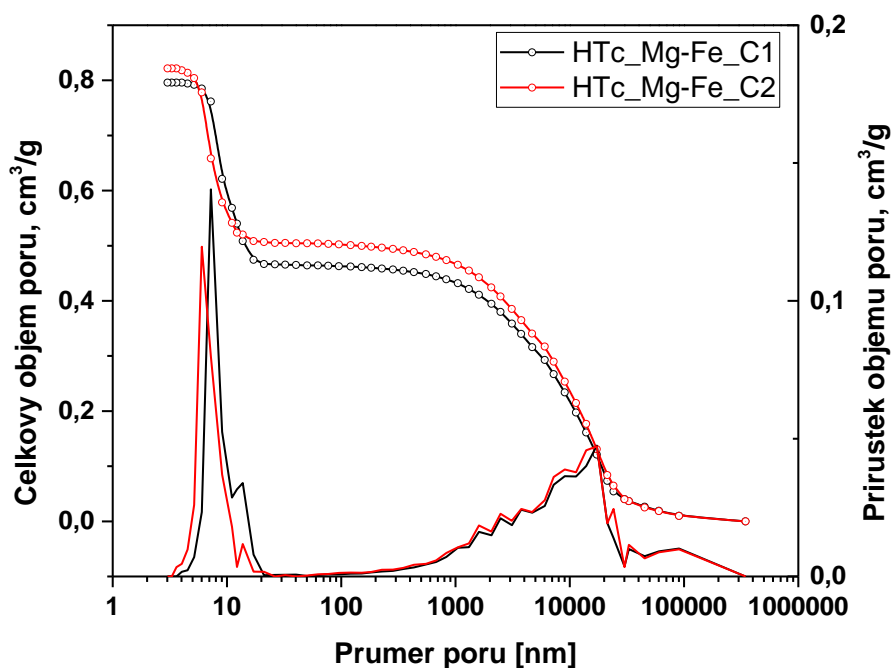
Tabulka 5 - Výsledky N₂ fyzikální adsorpce

Vzorek	V_{póry} [cm³ g⁻¹]	V_{mezo} [cm³ g⁻¹]	V_{mikro} [cm³ g⁻¹]	S_{BET} [m² g⁻¹]	Zastoupení mezopórů [%]
HTc_Mg-Fe_C1	0,403	0,392	0	148	97,2
HTc_Mg-Fe_C2	0,38	0,367	0	173	96,8
HTc_Mg-Al_C1	0,556	0,544	0	210	97,8
HTc_Mg-Al_C2	0,385	0,374	0	202	97,1
HTc_Mg-Al_C0	0,478	0,468	0	205	97,9

Nadále bylo určeno, že objem pórů vzorků je z přibližně 97,4 % tvořen mezopóry, což je charakteristické pro směsné oxidy. Měrný povrch směsných oxidů byl větší u vzorků obsahující hořečnato-hlinité ionty (okolo 206 m²·g⁻¹) než u vzorků obsahujících hořečnato-železité ionty (okolo 160 m²·g⁻¹). Největší měrný povrch měl katalyzátor HTc_Mg-Al_C1, nejmenší naopak HTc_Mg-Fe_C1 (Tabulka 5). Měrný povrch směsného oxidu HTc_Mg-Fe_C0 nebyl změřen z důvodů časové tísně.

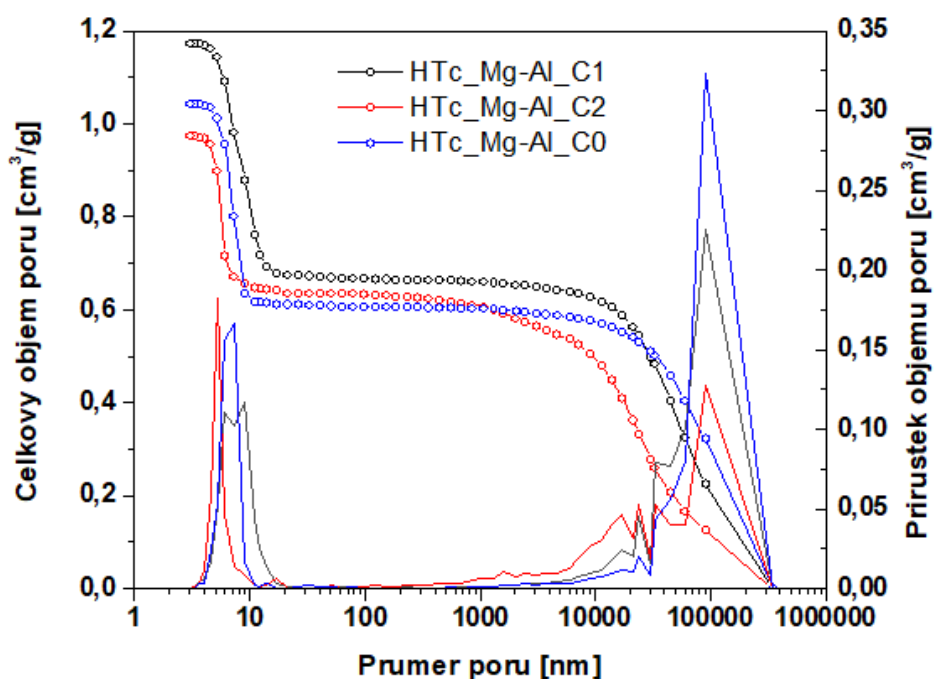
Hg porozimetrie

Rtuťová porozimetrie byla provedena za účelem zjištění distribuce průměrů pórů. Jedná se o doplňkovou metodu k metodě N₂ fyzikální adsorpce, jelikož rtuťovou porozimetrií lze detekovat i makropóry.



Obrázek 13 – Hg porozimetrie pro hydrotalcity Mg-Fe

U vzorků HTc_Mg-Fe_C1 a HTc_Mg-Fe_C2 byla zjištěna přibližně stejná distribuce mezopórů i makropórů (Obrázek 13 linie v dolní části grafu), liší se pouze v oblasti velmi malých pórů a to minimálně. Horní linie grafu označují přírůstek objemu pórů. Největší nárůst množství pórů byl detekován v oblasti 3-6 nm a poté v oblasti 16-1850 nm.



Obrázek 14 - Hg porozimetrie pro hydrotalcity Mg-Al

U vzorků HTc_Mg-Al_C0, HTc_Mg-Al_C1 a HTc_Mg-Al_C2 byla taktéž zjištěna přibližně stejná distribuce mezopórů i makropórů (Obrázek 14 linie v dolní části grafu), která se nepatrně lišila v oblasti 5-9 nm vzorek od vzorku. Největší nárůst množství pórů byl detekován v oblasti 3-6 nm pro všechny směsné oxidy a poté v oblasti 11-25000 nm pro vzorky HTc_Mg-Al_C0 a HTc_Mg-Al_C1 a v oblasti 7-15000 nm pro vzorek HTc_Mg-Al_C2.

Bylo stanoveno, že všechny vzorky HTc_Mg-Fe obsahují největší množství mezopórů (průměr 5-20 nm), jelikož směsné oxidy jsou typickým mezoporezním materiálem, a velké množství makropórů s průměry 800 nm – 100 µm. U vzorků HTc_Mg-Al bylo zjištěno velké množství mezopórů a asi 6x větší množství makropórů než u vzorků obsahujících železité ionty.

4.2 Transesterifikace

Plynová chromatografie (GC) s plamenovým ionizačním detektorem (FID)

Plynová chromatografie byla provedena za účelem zjištění získaného hmotnostního podílu esterů v reakční směsi při transesterifikaci.

Tabulka 6 - Závislost složení katalyzátoru na hmotnostním výtěžku esterů reakce v čase pro Mg-Fe

Wester [hm. %]	HTc_Mg-Fe_C0	HTc_Mg-Fe_C1	HTc_Mg-Fe_C2
1 hod	4,4	8,1	6,5
2 hod	7,0	10,9	7,5
3 hod	12,5	22,6	11,0
4 hod	18,8	26,7	15,8
5 hod	23,0	45,1	22,2
6 hod	24,2	31,1	26,7

Z analýzy na plynové chromatografii vyplynulo, že rozdíl mezi hmotnostním množstvím esterů při použití HTc_Mg-Fe_C0 a HTc_Mg-Fe_C2 je minimální a téměř zanedbatelný. Naopak při použití HTc_Mg-Fe_C1 bylo dosaženo největšího hmotnostního podílu esterů po pěti hodinách (45,1%), a poté došlo ke snížení na hodnotu 31,1%, pravděpodobně z důvodu nedostatečné homogenizace při odběru vzorku po pěti hodinách nebo z důvodu špatného provedení analýzy vzorku po šesti hodinách.

Tabulka 7 - Závislost složení katalyzátoru na hmotnostním výtěžku esterů reakce v čase pro Mg-Al

Wester [hm. %]	HTc_Mg-Al_C0	HTc_Mg-Al_C1	HTc_Mg-Al_C2
1 hod	2,7	4,6	24,8
2 hod	3,8	7,7	29,1
3 hod	6,3	10,8	33,9
4 hod	8,6	13,6	34,3
5 hod	8,3	17,1	38,9
6 hod	14,5	22,3	42,6

Z analýzy na plynové chromatografii vyplynulo, že největšího hmotnostního podílu esterů bylo dosaženo při použití HTc_Mg-Al_C2 (42,6%). Z měření také vyplývá, že při použití HTc_Mg-Al_C1 bylo dosaženo většího zisku esterů než při použití nemodifikovaného HTc_Mg-Al_C0.

5 ZÁVĚR

Práce se zabývá přidavkem aktivního uhlí jako možností ovlivnění katalytických vlastností Mg-Al/Fe směsných oxidů a jejich aktivitou v transesterifikaci řepkového oleje. Byla použita metoda rentgenové strukturní analýzy a byla potvrzena struktura hydrotalcitů a jejich přechod na směsné oxidy po kalcinaci. Dále byla použita metoda termogravimetrické analýzy s hmotnostním detektorem a byla dokázána přeměna hydrotalcitů na směsné oxidy úbytkem hmoty na 55-60 % původní hmotnosti a únikem H₂O a CO₂ v charakteristických teplotních intervalech. Metodou N₂ - adsorbční izotermií bylo zjištěno, že většina pórů u všech vzorků byla tvořena mezopóry (97,4%) a byl stanoven měrný povrch směsných oxidů. Největší měrný povrch měl katalyzátor HTc_Mg-Al_C1, nejmenší naopak HTc_Mg-Fe_C1. Jednotlivé měrné povrchy u směsných oxidů obsahujících hořečnato-hlinité ionty se mezi sebou skoro nelišily; tudíž přidavek aktivního uhlí má minimální dopad na měrný povrch katalyzátoru. Doplnkovou metodou rtuťové porozimetrie bylo zjištěno, že všechny vzorky mají přibližně stejnou distribuci mezopórů i makropórů. Dále bylo stanoveno, že všechny vzorky obsahují velké množství mezopórů a u vzorků HTc_Mg-Al bylo detekováno asi 6x vyšší množství makropórů než u vzorků HTc_Mg-Fe. Metodou optické emisní spektrometrie bylo zjištěno, že připravené směsné oxidy HTc_Mg-Fe_C1 a HTc_Mg-Fe_C2 neobsahovaly molární poměr atomů kovů 4:1, nýbrž zhruba 1.4:1. Chyba byla pravděpodobně zaviněna vymytím kovových iontů při opakované filtraci hydrotalcitů před kalcinací. Dále bylo touto metodou potvrzeno, že připravené směsné oxidy HTc_Mg-Al_C0, HTc_Mg-Al_C1 a HTc_Mg-Al_C2 obsahovaly molární poměr atomů kovů zhruba 4,3:1.

Syntetizované směsné oxidy byly testovány v transesterifikaci jako katalyzátory. Největší množství esterů bylo ze směsi izolováno po použití HTc_Mg-Fe_C1, kdy po pěti hodinách bylo získáno 45,1 hm.% a po další hodině už pouze 31,1 hm.%. Chyba byla pravděpodobně zaviněna špatnou homogenizací směsi při odběru. Největší množství získaného esteru pro směsné oxidy obsahující kovové ionty hliníku bylo získáno při použití HTc_Mg-Al_C2, kdy po šesti hodinách bylo dosaženo 42,6 hm.%. Při porovnání s ostatními experimenty bylo zjištěno, že směsné oxidy železa běžně dosahují množství esterů asi 60 hm.% a směsné oxidy hliníku asi 75 hm.%. Malé výtěžky, dosažené při transesterifikaci, byly z důvodu vymytí atomů kovů z hydrotalcitů a tím snížení molárního poměru na zhruba 1,4:1 (pro směsné oxidy HTc_Mg-Fe); a velkým obsahem makropórů (u směsných oxidů HTc_Mg-Al).

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Comelli, Nora A., Ruiz, María L., Merino, Nora A. et al: Preparation and characterisation of calcined Mg/Al hydrotalcites impregnated with alkaline nitrate and their activities in the combustion of particulate matter. *Applied Clay Science*, (2012).
- [2] Zeng, H.Y., Xu, S., Liao, M.C. et al: Activation of reconstructed Mg/Al hydrotalcites in the transesterification of microalgae oil, *Applied Clay Science*, 91-92 (2014) 16-24.
- [3] Obalová, L.: Materiály na bázi hydrotalcitu pro katalytický rozklad N₂O. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, (2008). ISBN 978-80-248-1884-9.
- [4] Choudhary, V.R., Jana, S.K., Narkhede, V.S.: Benzoylation and benzylation of substituted benzenes over solid catalysts containing Ga- and Mg-oxides and/or chlorides derived from Ga-Mg-hydrotalcite by its HCl pre-treatment or calcination, *Appl Catal a-Gen*, 235 (2002) 207-215.
- [5] Vedrine, J. C.: *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, (2018). ISBN 9780128116319.
- [6] Kong, X., Zheng R. et al: Rational design of Ni-based catalysts derived from hydrotalcite for selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural, *Green Chemistry*, Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/gc/c5gc00062a#!divAbstract>, (2015).
- [7] Chorkendorff, I., Niemanisverdriet, J.W.: *Concepts of modern catalysis and kinetics*, (2003).
- [8] Yilmaz, B., Muller, U.: *Top Catal* (52), (2009).
- [9] Čapek, L.: *Heterogenní katalýza*, Pardubice: Univerzita Pardubice, (2015).
- [10] Muchlenov, I.P.: *Technologie katalyzátorů*, Praha: Státní nakladatelství technické literatury, (1985).
- [11] Autor neznámý: *Laboratorní práce - Rtuťová porozimetrie*, VŠCHT Praha: Ústav anorganické technologie, Dostupné z: https://vscht.cz/kat/download/lab_porozimetrie.pdf.
- [12] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*, Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, (2003). ISBN 80-86369-07-2.
- [13] Kocián, D., Hájek, M., Vávra, A.: *Studentská vědecká odborná činnost 2017/2018: sborník příspěvků - Zlepšení katalytických vlastností Mg-Al a Mg-Fe směsných oxidů přidávkem aktivního uhlí*. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice, (2017/2018). ISBN 978-80-7560-157-5.
- [14] Krátký, L., Jirout, T.: *Moderní trendy předúprav biomasy pro intenzifikaci výroby biopaliv druhé generace*, Praha: České vysoké učení technické v Praze, (2015). ISBN 978-80-01-05720-9.

- [15] Vaněk, V.: Biopaliva druhé a třetí generace, (2012). Dostupné z:
<https://www.3pol.cz/cz/rubriky/obnovitelne-zdroje/987-biopaliva-druhe-a-treti-generace>.
- [16] Di Cosimo, J.I., Diez, V.K., Xu, M. et al: Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides, *J Catal*, 178 (1998) 499-510.
- [17] Frolich, K., Vávra, A., Hájek, M. et al: The long-term catalytic performance of mixed oxides in fixed-bed reactors in transesterification, Pardubice: Univerzita Pardubice, Katedra Fyzikální chemie, Fakulta Chemicko-technologická, Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148119307566>.
- [18] Reichle, W.T., Kang, S.Y., Everhardt, D.S.: The Nature of the Thermal-Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral, *J Catal*, 101 (1986) 352-359.
- [19] Hajek, M., Kutalek, P., Smolakova, L. et al: Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio, *Chem Eng J*, 263 (2015) 160-167.