

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Syntéza a využití tří-kovových směsných oxidů jako heterogenních  
katalyzátorů

Jan Malina

Bakalářská práce

2019

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology

Synthesis and utilization of three-metal mixed oxide as heterogenous  
catalysts

Jan Malina

Bachelor Thesis

2019

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

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Malina**  
Osobní číslo: **C16036**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Syntéza a využití tří-kovových směsných oxidů jako heterogenních katalyzátorů**  
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. Proveďte rešerši o hydrotalcitech a směsných oxidech (syntéza, vlastnosti, využití).
2. Syntetizujte Mg-Fe-Al směsné oxidy s různými poměry kovů.
3. Syntetizované oxidy charakterizujte vybranými technikami a otestujte v transesterifikaci oleje jako heterogenní katalyzátory.
4. Výsledky zhodnoťte a porovnejte s literaturou.

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

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:

**Jan Malina**

## Poděkování

Rád bych poděkoval především doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. za trpělivou pomoc, odborné vedení a rady během psaní této bakalářské práce. Rovněž bych chtěl poděkovat Ing. Aleši Vávrovi za pomoc při experimentální části a při zpracování výsledků. Dále Ing. Jaroslavu Kocíkovi Ph.D. za umožnění stáže v UniCRE a odborný dohled během této stáže.

V neposlední řadě bych rád poděkoval rodině a přátelům za podporu během dosavadního studia

## ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá syntézou tří-kovového směsného oxidu Mg-Al-Fe s třemi různými molárními poměry. V teoretické části jsou popsány hydrotalcity, z nich připravené směsné oxidy, dále jejich aplikace a také popis použitých analytických metod. Dále pojednává o charakterizaci syntetizovaného materiálu a jeho katalytických vlastnostech jakožto heterogenního katalyzátoru. K charakterizaci bylo použito několik metod jako XRD, ICP-OES, termogravimetrie, N<sub>2</sub>-fyzisorpce, Hg-porozimetrie. Aktivita katalyzátorů byla testována na dvou různých reakcích: (i) transesterifikace řepkového oleje methanolem, (ii) Guerbetova reakce, tj. konverze ethanolu na butanol.

## KLÍČOVÁ SLOVA

kovový-směsný oxid, charakterizace, katalýza, transesterifikace, Guerbetova reakce

## ANNOTATION

This thesis is focused on the synthesis of the three-metal mixed oxide Mg-Al-Fe (with three different molar ratios), characterization of the synthesized material and its catalytic properties as a heterogeneous catalyst. Also is focused on the theoretical description of hydrotalcite, mixed oxides, application and analytical methods used for characterization. For characterization, several methods such as XRD, ICP-OES, thermogravimetry, N<sub>2</sub>-Physisorption, Hg-Porimetry, were used. The effects of catalysts were observed in two different reactions: (i) Transesterification of rapeseed oil with methanol, (ii) Guerbet's ethanol reaction.

## KEY WORDS

metal-mixed oxide, characteristics, catalysis, transesterification, Guerbert reaction

# Obsah

1	Úvod .....	11
2	Teorie .....	12
2.1	Hydrofilitní .....	12
2.2	Směsné oxidy .....	14
2.3	Transesterifikace .....	14
2.4	Guerbetova reakce.....	15
2.5	Katalýza .....	17
2.6	Analytické metody .....	19
2.6.1	Chromatografie .....	19
2.6.2	Termogravimetrie .....	22
2.6.3	Rentgenová difrakce .....	23
2.6.4	ICP-OES.....	23
2.6.5	Hg–Porozimetrie .....	24
2.6.6	N <sub>2</sub> –fyzisorpce.....	24
3	Experimentální část.....	26
3.1	Syntéza .....	26
3.2	Katalýza .....	28
3.2.1	Transesterifikace .....	28
3.2.2	Guerbetova reakce.....	28
3.3	Analýza produktů .....	30
4	Výsledky měření a diskuze .....	31
4.1	Skutečné molární poměry .....	31
4.2	XRD .....	32
4.3	TGA.....	32
4.4	N <sub>2</sub> –Fyzisorpce.....	35
4.5	Hg–Porozimetrie .....	36
4.6	Transesterifikace .....	37
4.7	Guerbetova reakce.....	38
5	Závěr.....	42
6	Použitá literatura a obrázky .....	43



## Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1 Znázornění vrstev HT [7] .....	13
Obrázek 2 Obecné schéma transesterifikace .....	15
Obrázek 3 Dehydrogenace .....	16
Obrázek 4 Aldolová kondenzace .....	16
Obrázek 5 Hydrogenace .....	16
Obrázek 6 Disproporcionace .....	17
Obrázek 7 Bez použití katalyzátoru .....	18
Obrázek 8 S použitím katalyzátoru .....	18
Obrázek 9 Schéma plynového chromatogram .....	21
Obrázek 10 Chromatogram .....	22
Obrázek 11 Termogravimetrie .....	23
Obrázek 12 N <sub>2</sub> - Izotermy .....	25
Obrázek 13 Reaktor .....	29
Obrázek 14 XRD .....	32
Obrázek 15 TGA (Mg-Al-Fe (1)) .....	33
Obrázek 16 TGA (Mg-Al-Fe (2)) .....	34
Obrázek 17 TGA (Mg-Al-Fe (3)) .....	34
Obrázek 18 N <sub>2</sub> - Izoterma .....	35
Obrázek 19 N <sub>2</sub> - distribuce pórů .....	36
Obrázek 20 Hg - porozimetrie .....	37
Tabulka 1 Rozdělení chromatografie .....	20
Tabulka 2 Navážky dusičnanů .....	27
Tabulka 4 Skutečné molární poměry .....	31
Tabulka 5 Předpokládané molární poměry .....	31
Tabulka 3 XRD .....	32
Tabulka 6 Transesterifikace Mg-Al-Fe (1) .....	37
Tabulka 7 Transesterifikace Mg-Al-Fe (2) .....	38
Tabulka 8 Transesterifikace Mg-Al-Fe (3) .....	38
Tabulka 9 Guebertova reakce .....	39
Tabulka 10 Konverze a selektivita .....	39
Tabulka P 1 Plynná fáze - Mg-Al-Fe (1) .....	1
Tabulka P 2 Plynná fáze - Mg-Al-Fe (2) .....	1
Tabulka P 3 Plynná fáze - Mg-Al-Fe (3) .....	2
Tabulka P 4 Plynná fáze - Mg-Fe .....	3

## **Seznam zkratek**

HT – hydrotalcit

HTc – hydrotalcit kalcinovaný

FID – plamenový ionizační detektor

XRD – X-ray difrakce

TGA – Termogravimetrická analýza

ICP – atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

# 1 Úvod

Hydrotalcit (HT) lze řadit mezi podvojně hydroxidy, po kalcinaci mezi směsné oxidy. Tento druh hydroxidů a oxidů se vyznačuje zejména širokou paletou kationtů, které lze kombinovat. A právě tato kalcinovaná forma našla široké využití díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem. Díky velkému povrchu v porovnání k  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , morfologii, kyselým/zásaditým vlastnostem, formování malých homogenních krystalů a v poslední řadě díky schopnosti obnovit svoji původní strukturu při kontaktu s vodnými roztoky.

Konkrétní využití bychom mohli nalézt zejména v katalýze chemických reakcí, jako hydrogenace, polymerace, transesterifikace a aldolová kondenzace. Výhodou použití tohoto katalyzátoru pro chemické reakce je jeho snadná separace od finálního produktu, tak jako prakticky u každého heterogenního katalyzátoru. Neboť výše uvedené reakce naznačují, že se používá pro heterogenní katalýzu. Dále pak nachází užití v medicíně, jako antacidum, stabilizátor. Díky nízké nebo prakticky žádné toxicitě. Rovněž v průmyslu, jako retardant hoření, jelikož při vysoké teplotě uvolňuje oxid uhličitý a vodu; dále se používá, jako iontoměnič. Jelikož obsahuje zásaditá centra, tak nalezl využití jako antacidum, jelikož dochází k iontové výměně a zabudování kyseliny octové do struktury HT.

Jednou z těchto látek je směsný oxid hořčíku, hliníku a železa. Princip přípravy tohoto směsného oxidu spočívá ve změnách poměru kationtů  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  v původní struktuře HT  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}$ . Tyto změny mohou být prováděny i jinými kationty o stejném mocenství, jako u přítomného hořčíku a hliníku.[1]

První zmínka o HT se datuje okolo roku 1842. Kdy byl na území Švédska objeven minerál, jenž se dal snadno drtit a následně mlít na bílý prášek. Po chemické stránce se jednalo o hydroxyuhličitan hořčíku a hliníku. Současně byl objeven hydroxyuhličitan hořčíku a železa, který je známý pod názvem pyroaurite. Vzhledem k podobnému složení byla pozorována i podobná struktura, která těmto hydroxyuhličitanům propůjčovala podobné vlastnosti. Následně v roce 1942 byly připraveny sloučeniny se strukturou podobnou HT. I přes tento relativně brzký objev HT a sloučeninám jemu podobných se samostatný výzkum začal rozvíjet až v 70 letech 20. století, rovněž byl zaregistrován první patent na HT podobné struktury a začaly se objevovat první zmínky v otevřené literatuře.[2]

## 2 Teorie

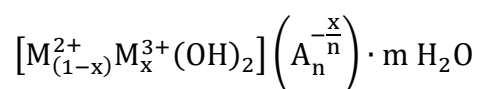
### 2.1 Hydrotalcity

Hydrotalcit (HT), jeden z mnoha vrstvených hydroxidů, má široké možnosti uplatnění, jako například katalyzátory, adsorbenty, ionto-měníče a antacida, či nosiče léčiv. Jejich přednost, díky které nacházejí široké uplatnění, je možnost modifikovat strukturu tak, aby co nejvíce vyhovovalo finálnímu použití. Lze tak připravit specifický HT pro danou chemickou reakci, aby bylo získáno co největší množství požadovaného produktu.[3][4]

Využití HT a směsných oxidů (z HT odvozených) našly v katalýze, jako katalyzátory samotné, nebo jako nosiče katalyzátorů, především pro jejich acidobazické vlastnosti, velkému specifickému povrchu směsného oxidu. Katalyzátor může být na povrchu HT nanesen, nebo se může stát součástí mřížky HT. Tuto vlastnost mají například Ni, Al, Fe. Uplatnění našly v aldolizačních, oxidativně-redukčních, kondenzačních reakcích a transesterifikaci. [4]

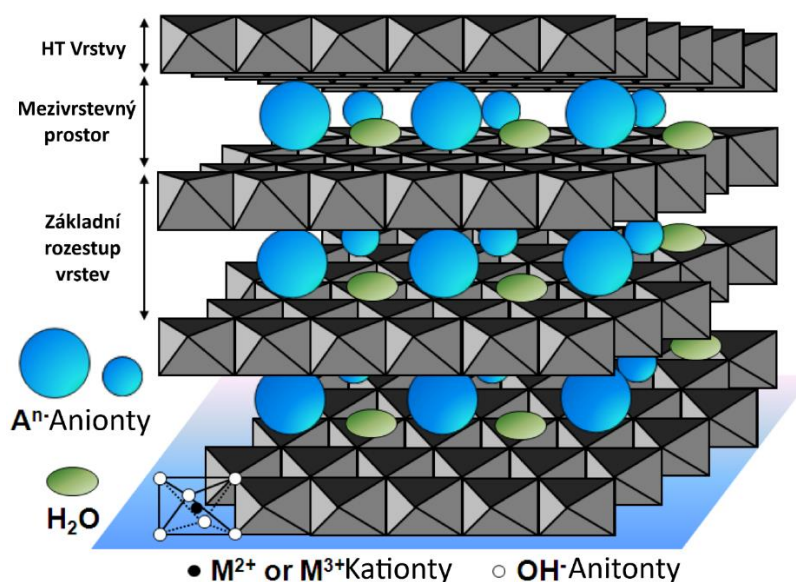
Jedno z dalších využití HT je i v ekologii pro čištění odpadních vod, v roli iontoměníčů. Například se používají pro odstraňování toxických iontů, jakou jsou bromidy, arsen, rtuť a další. Jedno ze speciálnějších využití v tomto oboru je odstranění kontaminace uranem z důlních vod.[3]

Jejich forma je v chemii reprezentována obecným vzorcem:



Přičemž pod označením  $M^{2+}$  můžeme nalézt ionty například  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Zatím co pod označením  $M^{3+}$  se skrývají ionty například  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . [5] Právě díky složení z kationtů o dvou různých složení krystalizuje HT do vrstvené struktury, kde jsou nahrazovány kationty o náboji +2 právě za kationty o náboji +3. Tato substituce má za následek nabití jednotlivých vrstev kladným nábojem. Tento kladný náboj je pak vyrovnáván záporným nábojem aniontů, které se nacházejí spolu s molekulami vody právě v mezerách mezi vrstvami. Přičemž jsou spíše orientovány podél os, které procházejí hydroxylovými skupinami. Vzdálenost těchto vrstev je pak dána počtem, typem a orientací aniontů a úrovni hydratace. Aniontů se může ve vrstvě nacházet vícero druhů najednou. Krystalová struktura vrstev pak závisí na poměru  $M^{2+}/M^{3+}$ , stejně tak závisí na typu jednotlivých kationtů. Bude-li tedy HT obsahovat více  $M^{3+}$  iontů, bude zaujímat především formaci  $\text{M}(\text{OH})_3$ . Analogicky platí totéž

pro  $M^{2+}$  ionty přičemž zaujímají formaci  $M(OH)_2$ . Samotné vrstvy pak krystalují do oktaedrálního uskupení brucitového typu (Obrázek 1). Samotný brucit je znám, jako  $Mg(OH)_2$ . Právě brucit krystaluje v oktaedrálním tvaru, kde dochází ke sdílení hran. To má za následek vytvoření typické, ploché a vrstvené struktury. Ovšem na základní uskupení mají vliv i další podmínky, jako například pH, teplota, koncentrace, míchání, rychlost přikapávání roztoku ke srážení. [1][2][6]



Obrázek 1 Znárodnění vrstev HT [7]

## Metody přípravy

Je známo několik metod přípravy HT. Například metoda sol-gel, která se skládá z několika po sobě jdoucích kroků. Nejprve je odpovídající kovový prekursor podroben hydrolyze, aby tak došlo k vytvoření daného směšného hydroxidu. Prekursorem jsou ionty kovů, ze kterých má být složený finální produkt (HT). Poté následuje kondenzace na finální formu hydroxidu. Nakonec se přistoupí k finálním úpravám, jako je sušení a kalcinace na konečný směšný oxid. [8]

Další metodou je právě srážení (způsob provedení této metody je blíže popsán v experimentální části). Lze říci, že je nejčastěji využívaná, a to pro možnost přímé syntézy širokého spektra HT. Principem této metody je příprava dvou výchozích roztoků. První roztok obsahuje ionty kovů, ze kterých se bude skládat konečný produkt, druhý roztok obsahuje rozpuštěný hydroxid. Oba tyto roztoky jsou smíchány za konstantního pH, které je udržováno přidávkem roztoku hydroxidu. Po vysrážení a filtraci se přistoupí k finálním úpravám, jako je zmíněno u sol-gel metody.

## 2.2 Směsné oxidy

Z HT lze kalcinací připravit směsné oxidy kovů. Struktura těchto oxidů se od výchozího HT liší například vyšším měrným povrchem, homogenním rozložením kationtů jednotlivých kovů. Dále pak pamět'ovým efektem, což je schopnost obnovení struktury výchozího HT, ze kterého byl směsný oxid připraven. [9]

### **Kalcinace**

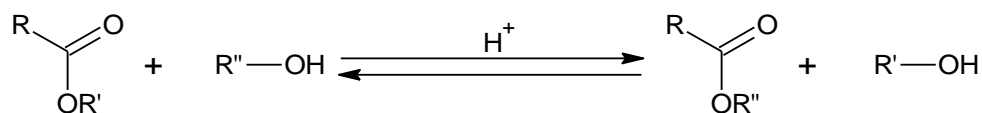
Jedná se o proces kontrolovaného zahřívání látky (vzorku) za přítomnosti kyslíku nebo vzduchu, za účelem fyzikální nebo chemické změny. Nejčastěji se provádí kvůli odstranění adsorbované vlhkosti, dále pak zbavení se oxidů siričitého, uhličitého a stejně tak i dalších těkavých složek. K celému procesu kalcinace se využívá peci, které lze rozdělit do několika kategorií, jako například muflové, šachtové a tavící pece.[10][11]

V případě HT, kalcinace probíhá ve čtyřech po sobě jdoucích krocích. V první fázi dochází k odpaření adsorbované vody, tato fáze probíhá do 100 °C. Následuje druhá fáze, kdy se odpaří zbylá voda i z prostoru mezi vrstvami, teplota se v této fázi pohybuje do 200 °C. Třetí fáze probíhá do teploty 350 °C, dochází k dehydroxylaci a dekarbonizaci HT. Dekarbonizace probíhá i ve čtvrté fázi, kdy teplota dosahuje až 450 °C. Přičemž obecně je uvedeno, že ke kalcinaci HT dochází v teplotním rozpětí 350 °C až 650 °C, v tomto rozpětí HT ztrácí strukturu hydroxidu a přechází na strukturu již zmíněných směsných oxidů. Tato teplotní rozmezí se mohou pro jednotlivé HT lišit, v závislosti na použitých kovech. Průběh kalcinace lze měřit pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). [9]

Po kalcinaci HT se vytvoří Lewisovská bazická centra, která se dělí podle síly bazicity. Mezi slabá řadíme  $\text{OH}^-$ , střední  $\text{Mg}^+ - \text{O}^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ , v poslední řadě silně bazická centra jsou silně izolované  $\text{O}^{2-}$  ionty. Na množství těchto center má vliv poměr trojmocných a dvojmocných kationtů. [9][4]

## 2.3 Transesterifikace

Pod pojmem transesterifikace je známa reakce esterů organických kyselin s alkoholy. Během této reakce dochází k výměně uhlíkatého řetězce, který je navázaný na zbytek organické kyseliny přes atom kyslíku. Neboli dojde k výměně alkoxy skupiny. K výměně této skupiny se používá právě již zmíněných alkoholů. Celá reakce je shrnuta níže (Obrázek 2).



Obrázek 2 Obecné schéma transesterifikace

Byť se jedná o relativně jednoduchou reakci, tak skýtá mnohá úskalí. Jedním z nich je vznikající vedlejší produkt, kterým je rovněž alkohol. Tento vedlejší produkt posouvá rovnováhu zpět ve prospěch výchozích látek, tudíž se zvyšující se koncentrací vedlejšího produktu klesá rychlost směrem k produktům, až se ustanoví rovnovážné složení. V rovnováze se rovnovážná konstanta reakce blíží 1; nebo-li  $\Delta G$  reakce se blíží 0. Pokud by tento vedlejší produkt nebyl odebírán, tak může dojít k zastavení reakce z důvodu dosažení rovnovážného složení směs, proto se dává nadbytek vstupního alkoholu. Reakce se takto v podstatě zastaví.[12][13]

V této práci byla prováděna transesterifikace řepkového oleje, kdy suroviny vstupující do reakce byly olej, tj. triglyceridy spolu s methanolem, jako katalyzátor sloužil HTc. Produkty po skončení transesterifikace byly tvořeny směsí látek. V této směsi bylo možné nalézt methylester vyšších mastných kyselin (finální produkt), dále meziproducty (-mono-, di-, glyceridy), nezreagovaný triglycerid a vedlejší produkt glycerol.

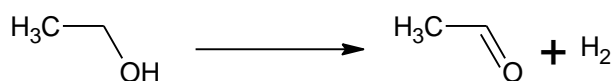
Své uplatnění našla transesterifikace například v reakcích pro výrobu biopaliv, která jsou alternativou ke konvenčně používaným palivům, jako je nafta, benzín nebo uhlí. Krom toho, že se biopaliva používají samotná, tak se s těmi konvenčně používanými mísí ve snaze snížit spotřebu neobnovitelných zdrojů. Jako další použití lze uvést výrobu polymerů, které nacházejí uplatnění v běžném životě.

## 2.4 Guerbetova reakce

Jedná se o reakci primárních alifatických alkoholů za zisku vyšších alkoholů, kterou objevil v roce 1899 Marcel Guerbet. Pozoroval, že při teplotě 300 °C reakcí draselného alkoholátu s alifatickým alkoholem poskytuje alkohol o dvojnásobném počtu uhlíků. V případě této práce se jednalo o reakci ethanolu za katalýzy směsným oxidem Mg-Fe-Al, požadovaným produktem byl pak 2-butanol. Jak již bylo zjištěno, tak průběh této reakce se sestává ze čtyř kroků. Přičemž první tři kroky na sebe navazují, zatímco u čtvrtého kroku se jedná spíše o bočnou reakci ke kroku druhému. Tyto kroky jsou znázorněny na rovnicích, které jsou uvedeny níže.

### 1. Dehydrogenace

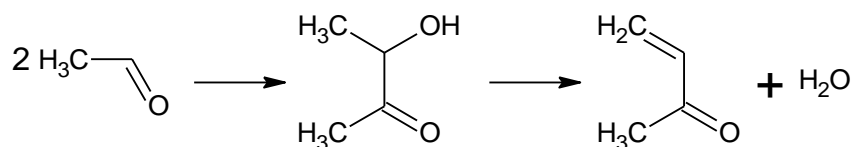
Tento první krok zahrnuje dehydrogenaci alkoholu, v případě této práce ethanolu, jak již bylo zmíněno výše. Za vzniku ethanalů a uvolnění molekuly vodíku (Obrázek 3).



Obrázek 3 Dehydrogenace

### 2. Aldolová kondenzace

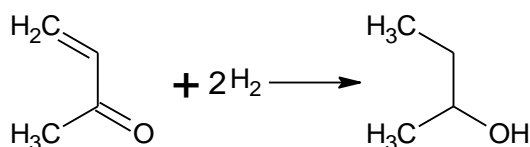
Dochází ke kondenzaci dvou molekul aldehydu, které vznikly v prvním kroku dehydrogenace. Touto kondenzací vzniká ze dvou molekul aldehydu jedna molekula ketonu, za současné eliminace molekuly vody. Jako příklad je zde uvedena kondenzace dvou molekul ethanalů na methylethylketon (Obrázek 4).



Obrázek 4 Aldolová kondenzace

### 3. Hydrogenace

Jedná se o hydrogenaci ketolátky vzniklé aldolovou kondenzací ve druhém kroku. K uskutečnění této hydrogenace je využíváno molekuly vodíku, která vzniká v prvním kroku dehydrogenace. Získáme tak finální produkt, a to vyšší alkohol. Reakce je znázorněna na hydrogenaci methylethylketonu, kdy vzniká 2-butanol, který je v tomto případě požadovaným produktem (Obrázek 5). Je ale známa i bočná reakce, která může probíhat souběžně s aldolovou kondenzací a je popsána ve 4. kroku.

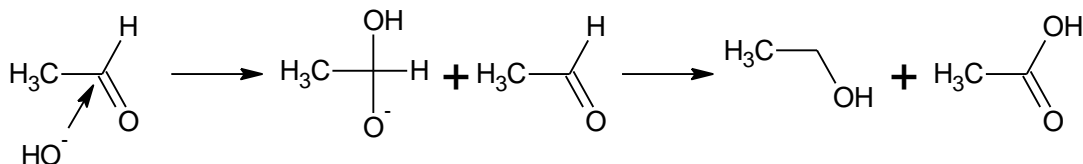


Obrázek 5 Hydrogenace



#### 4. Disproporcionace

Tento krok lze spíše považovat za bočnou reakci k druhému kroku. Jedná se o disproporcionaci aldehydu na karboxylovou kyselinu a alkohol. V tomto případě disproporcionuje ethanal na ethanol a kyselinu ethanovou (Obrázek 6).



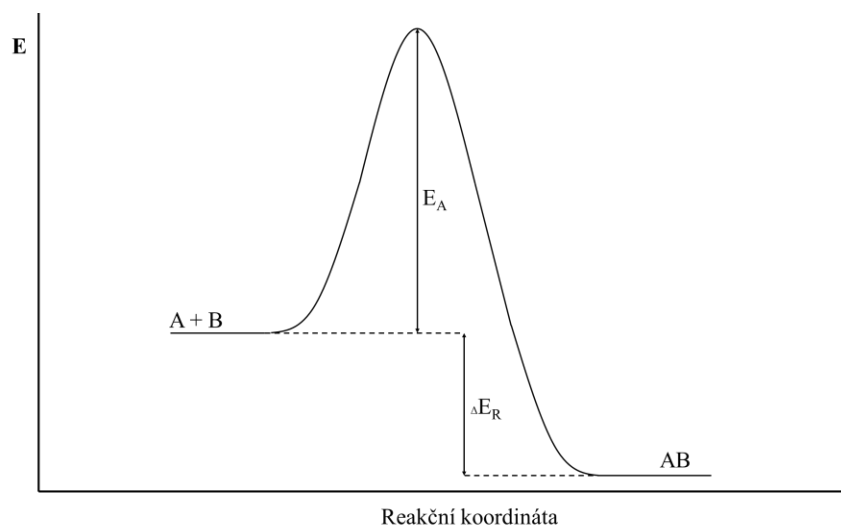
Obrázek 6 Disproporcionace

Nevýhodou této reakce je již zmíněná bočná reakce, a to v podobě disproporcionace aldehydu. Ale nejedná se o jedinou nežádoucí reakci, jelikož může docházet k esterifikaci vznikající kyseliny. Rovněž mohou vznikat jiné alkoholy než námi požadované. Proto je jedním z účelů této práce nalézt katalyzátor, který poskytuje co nejvyšší selektivitu na vyšší alkoholy, v našem případě 2-butanol.

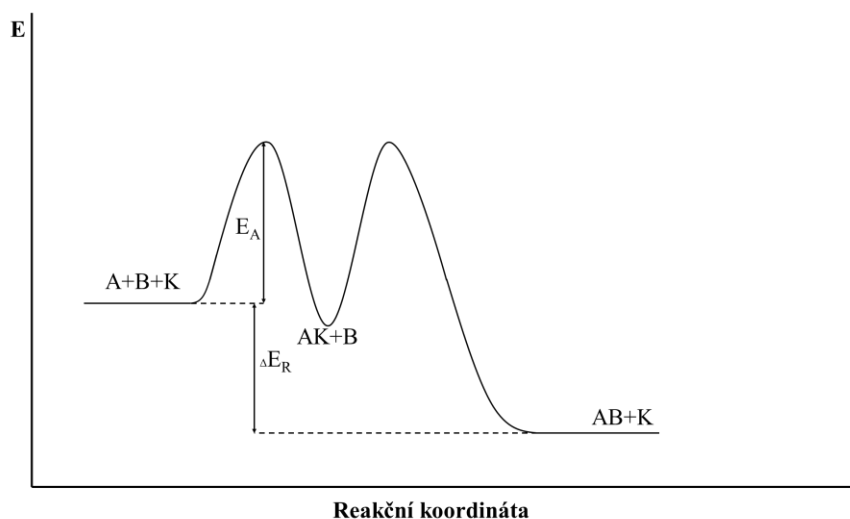
Na reakci má rovněž značný vliv teplota, přesněji na rychlost jednotlivých kroků. Bylo pozorováno, že při teplotě 130-140 °C je dehydrogenace nejpomalejší a tedy procesem, který určuje rychlost reakce. Zatím co při vyšších teplotách 160-180 °C je rychlost reakce dána aldolovou kondenzací a hydrogenací. [14]

#### 2.5 Katalýza

Některé reakce probíhají za běžných podmínek velmi pomalu. To lze změnit úpravou podmínek, jako je zvýšení (snížení) teploty, tlaku. Často ani úprava podmínek nemusí pomoci, proto jsou do reakce zařazovány katalyzátory. Teorii katalyzátorů je snížení aktivační energie reakce a zvýšení tak její rychlosti. Celý princip lze graficky shrnout na obrázcích níže, kde na obrázku 7 lze vidět průběh reakce bez použití katalyzátoru. Zatím co na obrázku 8 je grafické znázornění reakce s použitím katalyzátoru. Obecně lze říci, že katalýza umožňuje používat mírnějších podmínek pro provedení reakce. Důležité je, že katalýza ovlivňuje pouze reakční rychlost nikoliv rovnováhu reakce. Druhů katalýzy je hned několik, například lze uvést homogenní, heterogenní a enzymatickou katalýzu. Za zmínku stojí rovněž i fotokatalýza.



Obrázek 7 Bez použití katalyzátoru



Obrázek 8 S použitím katalyzátoru

## Heterogenní katalýza

V heterogenní katalýze se nachází katalyzátor a suroviny vstupující do reakce ve dvou fázích. Nejčastěji se jedná o provedení, kdy je katalyzátor v pevné fázi a suroviny vstupující do reakce jsou v plynné nebo kapalně fázi. Konkrétně v této práci byly v kontaktu celkem tři fáze; pevná (samotný katalyzátor), pak dvě nemísitelné kapalně fáze olej a alkohol. Tato skutečnost umožňuje snadnou separaci katalyzátoru od reakční směsi. Avšak nevýhodou je, že k reakci dochází pouze na aktivních centrech katalyzátoru. To lze částečně kompenzovat dostatečným mícháním a zvětšením tak povrchu kontaktu těchto fází.

Vlastní proces heterogenní katalýzy začíná adsorpcí alespoň jedné látky vstupující do reakce na aktivní centrum katalyzátoru. Látka po této interakci přejde do aktivovaného stavu. Následně

dojde k reakci mezi právě aktivovanou formou reakční komponenty a druhou reakční komponentou. Po ukončení reakce dojde k desorpci produktu a opětovnému navázání další reakční komponenty na aktivní centrum katalyzátoru.

Například bychom mohli uvést katalýzu hydrogenace nenasycených uhlovodíků, která poslouží lépe pro základní popis mechanismu heterogenní katalýzy, neboť oproti transesterifikaci je tato reakce lépe popsána. Celý proces se odehrává na aktivní centrum katalyzátoru. Kde dochází nejprve k narušení dvojně vazby nenasyceného uhlovodíku a jejímu následnému přerušení. Rovněž molekuly vodíku jsou adsorbovány na povrch katalyzátoru a jsou rozbity na jednotlivé atomy a díky svým malým rozměrům se mohou pohybovat po povrchu katalyzátoru. Jestliže pak narazí na nenasycené uhlovodíky, které jsou navázány právě na tentýž katalyzátor, tak nahradí vazbu mezi nenasyceným uhlovodíkem a katalyzátorem. Nakonec dojde k desorpci již nasyceného uhlovodíku a celý proces reakce, tedy i katalýzy, je ukončen. Následně dojde k adsorpci další molekuly nenasyceného uhlovodíku a celý proces se opakuje, dokud systém nedosáhne rovnováhy.

### **Homogenní katalýza**

V případě homogenní katalýzy se katalyzátor a suroviny pro reakci nachází v jedné fázi, důsledkem této skutečnosti probíhá reakce v celém objemu. Avšak separace produktů od katalyzátoru náročná. Právě díky tomu, že se katalyzátor s reakčními komponentami nachází ve stejné fázi.

### **Enzymatická katalýza**

Jedná se o jistý poddruh heterogenní katalýzy, jelikož se enzymy vyskytují v jiné fázi než ostatní reakční komponenty. Vzhledem k tomu můžeme enzymy v reakční směsi rozptýlit a dosáhnout tak většího aktivního povrchu. To je ovšem vyváženo náročnější separací enzymu od produktu. Protipólem je zde použití imobilizovaných enzymů, tedy enzymů uchycených na nosné matrici, která je pak obklopena reakční směsí. Tuto imobilizaci můžeme provést například adsorpcí, zachycením, obalením, zesítním a v neposlední řadě lze enzym na matrici kovalentně navázat.

## **2.6 Analytické metody**

### **2.6.1 Chromatografie**

Jedná se o separační metodu, při které se oddělují složky, ze kterých je složený vzorek. K rozdělení dochází mezi stacionární a mobilní fází. Vzorek je umístěn na začátek stacionární

fáze a je unášen mobilní fází. Během unášení vzorku stacionární fáze zadržuje jednotlivé složky. Déle jsou zadržovány ty složky, které jsou na stacionární fázi silněji poutány. Naopak méně zadržované látky se dostávají na konec stacionární fáze dříve a dochází tak k separaci jednotlivých složek.[15][16]

Chromatografii lze rozdělit následujícím způsobem:

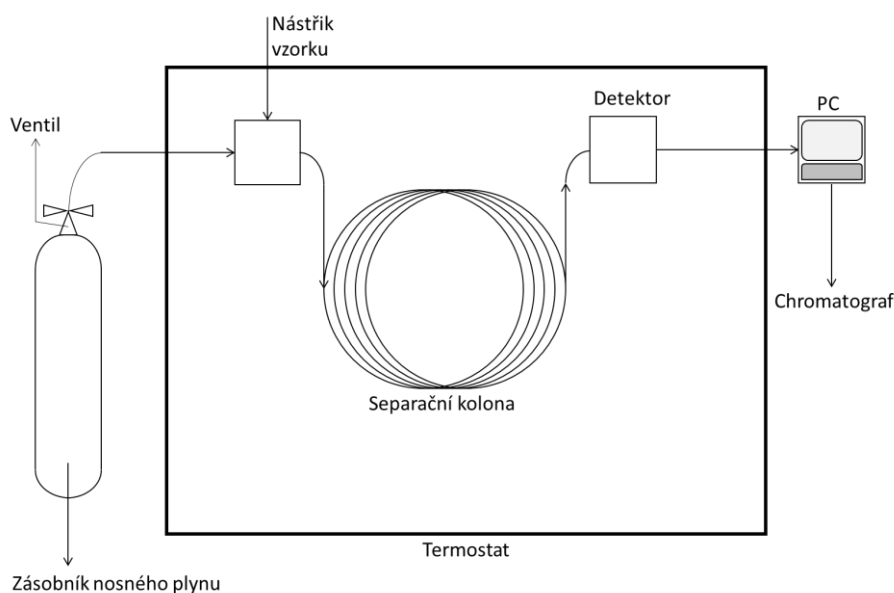
Tabulka 1 Rozdělení chromatografie

Mobilní fáze	Stacionární fáze	Název chromatografické techniky	Separáčn <sup>í</sup> mechanismus
Plyn	Kapalina	Plynová rozdělovací	Rozdělovací rovnováha
	Pevná látka	Plynová adsorpční	Adsorpce
		Plynová na molekulových sítích	Sítový efekt
Kapalina	Kapalina	Kapalinová rozdělovací	Rozdělovací rovnováha
		Papírová a tenkovrstvá	
		Gelová permeační	Sítový efekt
	Pevná látka	Kapalinová adsorpční	Adsorpce
		Tenkovrstvá	
		Iontově-výměnná	Výměna iontů
		Afinitní a bioafinitní	Biologicky specifické chemické reakce

### Plynová chromatografie

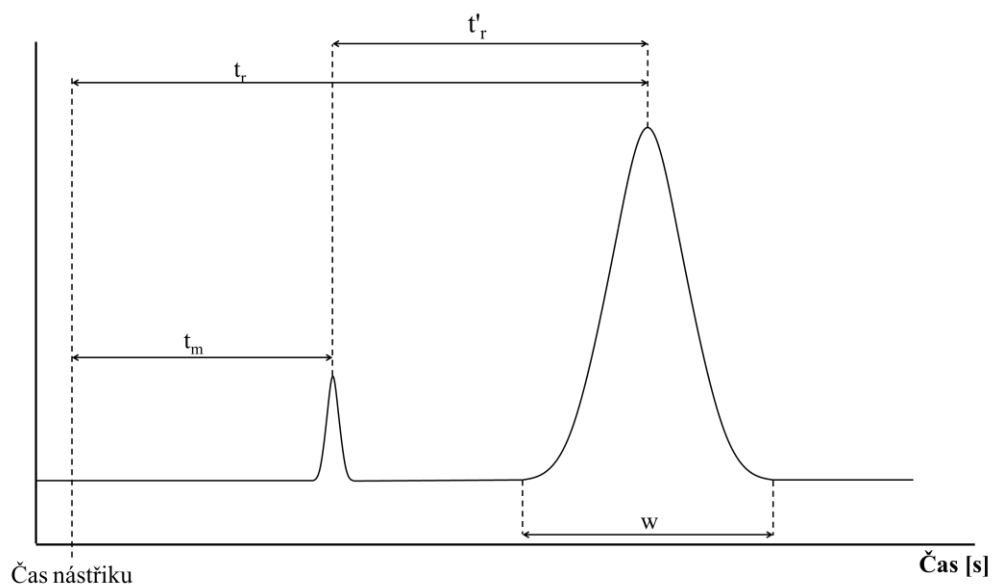
Z názvu vyplývá, že mobilní fází je plyn, který se nazývá nosný plyn. Vzorek musí být rovněž v plynném skupenství, alternativou je dávkování kapalného vzorku. Při dávkování kapaliny musí dojít ke zplynění vzorku ještě před samotným vstupem do kolony. To je zajištěno vstříknutím vzorku do vyhřívaného prostoru, který je vyhříván na teplotu o 50 °C vyšší, než je teplota kolony. Dojde k okamžitému zplynění a vzorek je pak unášen nosným plynem do

kolony. Samotná kolona je umístěna v termostatu, který je vyhřátý na teplotu blízkou střednímu bodu varu dělených látek. Jednotlivé složky jsou pak postupně zachycovány stacionární fází a poté postupně uvolňovány z kolony do detektoru. Ale existují látky, které se stacionární fází nemusí interagovat. Tyto látky se pro tuto svoji vlastnost používají k zjištění mrtvého retenčního času. Jedná se o čas, který látka potřebuje jenom k samotnému průchodu kolonou od místa nástřiku až po detektor a slouží k výpočtu redukovaného retenčního času složek. Z detektorů lze například uvést plamenový ionizační detektor (FID), který detekuje jednotlivé složky na základě změny průchodu proudu mezi elektrodami. Tato změna nastává tehdy, když složka projde kolonou až do plamene detektoru, kde se spálí na jednotlivé fragmenty (ionty), které způsobují změnu v průchodu proudu mezi elektrodami. Změna je detektorem zaznamenána a odeslána k vyhodnocení. Jako další příklady detektorů lze dále uvést detektor elektronového záchytu a teplotně vodivostní. Vše výše uvedené se odehrává v přístrojích zvaných plynové chromatografy, jejichž základní schéma lze vidět na obrázku níže (Obrázek 5). [15][17]



Obrázek 9 Schéma plynového chromatogram

Výsledným záznamem je chromatogram, který slouží jako finální materiál pro vyhodnocení obsahu jednotlivých složek v analyzovaném vzorku. Lze jej vidět na obrázku níže (Obrázek 6).



Obrázek 10 Chromatogram

$t_r$  – retenční čas [min]

$t_m$  – mrtvý retenční čas [min]

$t'_r$  – redukovaný retenční čas [min]

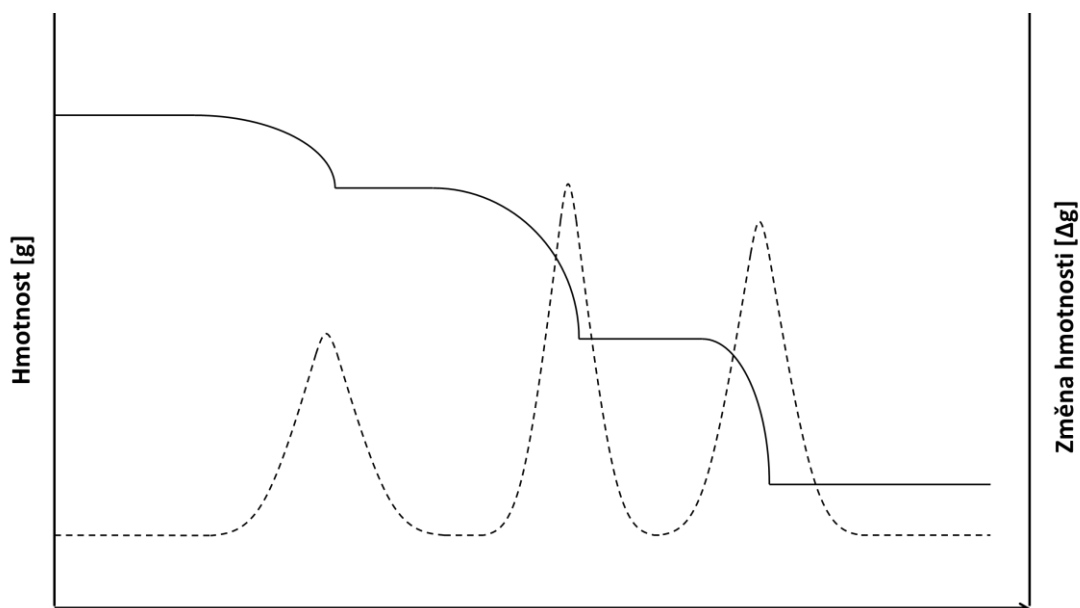
$w$  – doba eluce [min]

### 2.6.2 Termogravimetrie

Termogravimetrie je jedna z analytických metod, u které je měřena hmotnost, přesněji změna hmotnosti, v závislosti na teplotě. Měření úbytku hmotnosti je prováděno za rostoucí teploty, kdy je růst teploty lineární; anebo za konstantní teploty ve vakuu nebo v atmosféře plynů, jako například dusík, hélium a další plyny. Údaje, které nám tato metoda poskytne jsou informace o tepelném rozkladu, chemických reakcích, adsorpci/desorpci, fázových přechodech.

Zařízení využívané v této metodě se nazývá termogravimetrický analyzátor, který měří hmotnost (změnu hmotnosti), a to nepřetržitě po celou dobu měření. Teplota se během měření konstantně zvyšuje, ale v některých případech se rychlost růstu teploty reguluje, aby byl zajištěn konstantní úbytek hmotnosti.

Naměřené hodnoty jsou zaznamenány a převedeny do formy grafu, kde je vynesena průběh úbytku hmotnosti v závislosti na změně teploty. První derivací lze získat míru změny hmotnosti, což znázorňují jednotlivé píky (Obrázek 11).



Obrázek 11 Termogravimetrie

### 2.6.3 Rentgenová difrakce

Analytická technika sloužící ke studiu struktury krystalu na atomové a molekulární úrovni. Jedná se o nedestruktivní techniku, neboť nedochází k nenávratnému zničení vzorku; zároveň je rychlá, nevyžadující velké množství vzorku.

Principem této techniky je emitování rentgenového záření, které interaguje se studovaným vzorkem. Interakce se projeví, jako difrakce rentgenového paprsku několika směry. Tato difrakce je způsobena dopadem rentgenového záření na krystalickou mřížku vzorku, na které dojde k ohybu paprsku. Sledovaným údajem je úhel mezi dopadajícím a difraktovaným paprskem. Z těchto získaných údajů je zpětně sestaven 3D obraz hustoty elektronů ve vzorku, ze kterého se lze sestavit model uspořádání atomů v krystalu. Stejným způsobem lze studovat chemické vazby a poruchy krystalu.

Zařízení využívaná pro tuto analýzu se nazývají rentgenové difraktometry, kde zdrojem záření je rentgenka. Což je vakuová trubice s 2 elektrodami, katodou a anodou. Ke vzniku záření dochází až na anodě zbržděním elektronů, které jsou emitovány katodou a současně urychlovány elektrickým polem.[18]

### 2.6.4 ICP-OES

Jedná se o emisní spektrometrickou metodu s indukčně vázanou plazmou, která se využívá primárně k prvkové analýze. Lze jí stanovit širokou škálu prvků, a to hlavních, vedlejších a stopových. Využívá indukčně vázané plazmy o teplotě 6000-10 000 K pro excitaci atomů a

iontu, které pak emitují elektromagnetické záření charakteristické pro danou částici. Intenzita tohoto záření udává koncentraci daného elementu ve vzorku.[19][20]

#### 2.6.5 Hg–Porozimetrie

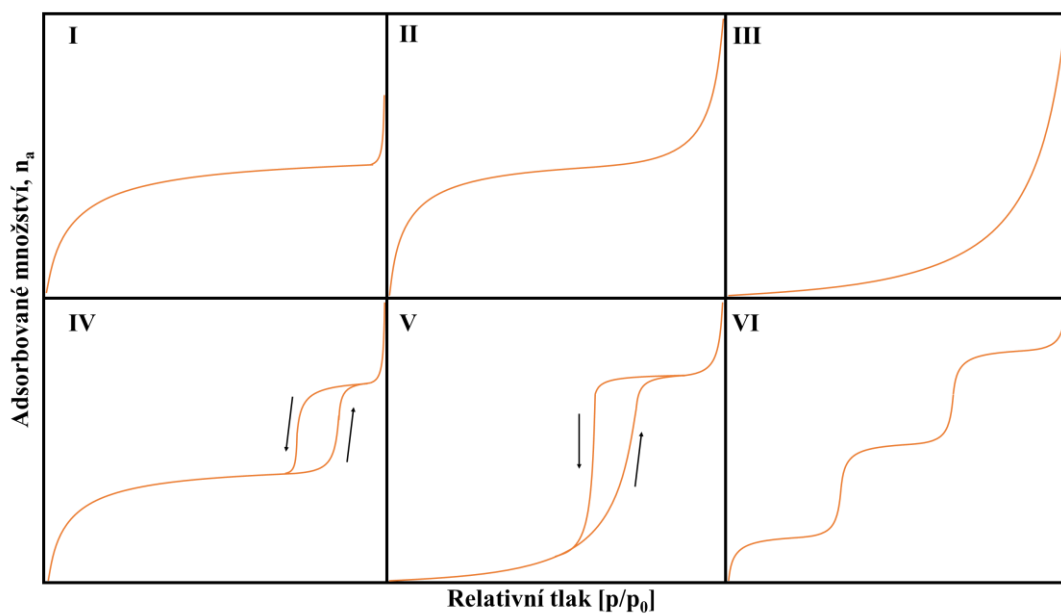
Tato metoda využívá nesmáčivosti rtuti za cílem posouzení porozity materiálu. Proto je zapotřebí vynaložení tlaku, aby došlo k vtlačení rtuti do pórů materiálů. Pro vtlačení rtuti do pórů je zapotřebí vynaložit tlak, tento tlak musí být tím větší, čím menší póry mají být zaplněny, využívá se vysokých tlaků (200-400 MPa). Měření se odehrává ve rtuťovém porozimetru, pomocí kterého se sleduje úbytek rtuti v nádobce v závislosti na tlaku. Obdržené údaje jsou velikost pórů, přírůstkový a kumulativní objem.[21]

#### 2.6.6 N<sub>2</sub>–fyzisorpce

Adsorpce je fyzikálním dějem, který probíhá za všech teplot a tlaků. Jedná se o vlastnost všech pevných látek, ty přitahují molekuly okolních plynů, se kterými přijdou do kontaktu. Ale měřitelnou je pouze při nízkých teplotách. Velmi často při teplotě varu kapalného dusíku 77 K a atmosférického tlaku. Za jevem fyzisorpce stojí Van der Waalovy síly, které jsou reaktivně slabé. U N<sub>2</sub> – fyzisorpce se adsorbují molekuly dusíku na povrch pevného vzorku a zůstávají zachyceny na povrchu v nezměněné formě.

Princip metody spočívá v přidávání malých dávek plynu k měřené látce, a to za teploty varu kapalného dusíku (77 K), zatím co tlak je postupně zvyšován Adsorpce probíhá až do zaplnění všech pórů. Po adsorpci následuje desorpce, stále za stejné teploty, jen dochází ke snižování tlaku na výchozí hodnotu. Výsledným záznamem je adsorpční izoterma dusíku, z tvaru této izotermy lze určit, jaký je povrch materiálu. Například zdali se jedná o porézní, nebo neporézní materiál. To můžeme poznat podle tvaru hystereze. Celkem je známo 6 typů izoterm, které jsou popsány na obrázku 12 na další straně. [22][23]





Obrázek 12 N<sub>2</sub> - Izotermy

- I. Typický pro chemisorpční izotermy.
- II. Charakteristické pro neporézní, makroporézní adsorbenty, také pro práškové neporézní materiály.
- III. Indikace slabé interakce plynu se vzorkem. Není běžné.
- IV. Velice častý typ, hysterezní smyčky se rovněž klasifikují. Typické pro jemně rozdělené neporézní vzorky, s kapilární kondenzací v mezičásticovém prostoru.
- V. Slabá interakce plynu se vzorkem. Velice vzácné.
- VI. Kroková izoterma značí vrstvo vrstvou adsorpci, ke které dochází na jednotném povrchu.[22]

### 3 Experimentální část

Postup v této části se sestával ze dvou kroků. Prvním krokem je syntéza směsného oxidu Mg-Fe-Al ve třech různých molárních poměrech. Druhým krokem je zkouška jejich katalytických vlastností na transesterifikaci řepkového oleje methanolem. Podobným postupem byla provedena Guerbetova reakce ethanolu v přítomnosti směsného oxidu Mg-Fe-Al.

#### 3.1 Syntéza

##### Použité chemikálie

Pro syntézu požadovaného tří-kovového podvojného hydrotalcitu Mg-Fe-Al byly použity dusičnany jednotlivých kovů:

- dusičnan železitý s čistotou 97 % (Penta, Česká republika)
- dusičnan hlinitý s čistotou 98 % (Lach-Ner, s.r.o. , Neratovice, Česká republika)
- dusičnan hořečnatý s čistotou 99,9 % (Lach-Ner, s.r.o. , Neratovice, Česká republika)
- hydroxid sodný s čistotou 98 % (Lach-Ner, s.r.o. , Neratovice, Česká republika)

##### Postup syntézy směsných oxidů

Byly provedeny celkem 3 syntézy směsného oxidu Mg-Fe-Al v různých poměrech jednotlivých kovů. Složení směsného oxidu pro první syntézu bylo stanoveno v poměru 4 mol Mg : 0,5 mol Fe : 0,5 mol Al. Následně byly počty molů přepočteny na hmotnost jednotlivých kovů a naváženy na analytických vahách. Přičemž jako základní hmotnost byla stanovena 75 g  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , od této hmotnosti se odvíjely přepočty hmotnosti zbylých dusičnanů.

Přepočet molů na hmotnost dusičnanů:

1. Poměr – 4 : 0,5 : 0,5

$$n_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O} = \frac{m_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}}{M_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}} = \frac{75}{256,41} = 0,2925 \text{ mol}$$

Tato hodnota byla dále použita pro výpočet navážek  $Fe(NO_3)_3$  a  $Al(NO_3)_3$

$$n_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = \frac{n_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}}{4} \cdot 0,5 = \frac{2,9250 \cdot 10^{-1}}{4} \cdot 0,5 = 3,656 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = n_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} \cdot M_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = 3,656 \cdot 10^{-2} \cdot 404 = 14,771 \text{ g}$$

$$n_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = \frac{n_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}}{4} \cdot 0,5 = \frac{2,9250 \cdot 10^{-1}}{4} \cdot 0,5 = 3,656 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = n_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} \cdot M_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = 3,656 \cdot 10^{-2} \cdot 375,13 = 13,716 \text{ g}$$

Obdobně byly vypočítány i navážky pro druhý molární poměr 4 : 0,75 : 0,25 a třetí molární poměr 4 : 0,25 : 0,75.

Tabulka 2 Navážky dusičnanů

Dusičnan	Navážka [g]		
	4 : 0,5 : 0,5	4 : 0,75 : 0,25	4 : 0,25 : 0,75
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	75,012	75,018	75,018
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	12,355	22,084	7,401
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	14,774	6,149	18,543

Takto navážené dusičnany byly převedeny do kádinky s redestilovanou vodou, rozpuštěny a naředěny na koncentraci kationtů přibližně 1 mol · dm<sup>-3</sup>. Rovněž byl připraven druhý roztok hydroxidu sodného, rozpuštěním peciček NaOH v redestilované vodě. Po rozpuštění hydroxidu sodného v kádince byl roztok převeden do dělicí nálevky pro snadnější dávkování v průběhu srážení.

Poté byl připraven reaktor pro srážení HT. Tento reaktor se skládal z vnější kádiny a vnitřní kádiny, ve které probíhala samotná reakce. Vnitřní kádina byla rovněž opatřena výstupky na stěně pro zvýšení intenzity míchání. Dále zde bylo přítomno lopatkové míchadlo pro zajištění stálého míchání roztoku po dobu několika hodin. Rovněž byl připojen i pH-metr pro sledování hodnoty pH v průběhu srážení.

Po sestavení reaktoru bylo přistoupeno k samotnému srážení HT. Roztok dusičnanů byl dávkován do reaktoru pomocí peristaltického čerpadla, jehož průtok byl nastaven tak, aby bylo možné snadno korigovat hodnotu pH roztoku v reaktoru (10 - 15 ml · min<sup>-1</sup>). Oproti tomu roztok hydroxidu sodného byl dávkován manuálně pomocí dělicí nálevky tak, aby hodnota pH byla 9 ± 0,5 (tato hodnota byla udržována po celou dobu srážení). Srážení probíhalo za laboratorní teploty 25 °C. Po přidání veškerého roztoku dusičnanů bylo odpojeno čerpadlo i přívod hydroxidu sodného. Poté byla směs míchána (300 rpm) za nízkých otáček pro dokonalé vysrážení po několik hodin (přes noc).

Druhý den bylo přistoupeno k oddělení sraženiny ze směsi pomocí filtrace přes Büchnerovu nálevku. Následně po první filtraci byla změřena hodnota pH, která se stále pohybovala kolem původní hodnoty pro srážení pH 9. Sraženina proto byla promyta a znovu zfiltrována. Tato operace byla opakována, dokud hodnota pH neklesla na pH 7. Jakmile byla veškerá sraženina

dokonale promyta, byla převedena na hodinové sklíčko a vysušena v sušárně při 90°C. Po vysušení byl HT podroben kalcinaci a byl tak převeden do finální formy směšného oxidu.

Následovaly další dvě syntézy ovšem s odlišnými molárními poměry jednotlivých kovů. Nejprve v poměru 4 mol Mg : 0,25 mol Fe : 0,75 mol Al; následně další syntéza s poměrem jednotlivých kovů 4 mol Mg : 0,75 mol Fe : 0,25 mol Al. Pro obě tyto syntézy byl použit stejný postup, jenž byl použit pro syntézu prvního poměru a je uveden výše.

## 3.2 Katalýza

### Použité chemikálie

K výzkumu katalytických vlastností syntetizovaného HT byly použity následující chemikálie:

- řepkový olej
- methanol o čistotě p.a. (Lach-Ner, s.r.o. , Neratovice, Česká republika)
- ethanol o čistotě p.a. (Penta, Česká republika)
- n-Hexan o čistotě 99% p.a (Penta, Česká republika)
- n-Methyl-N-(trimethylsilyl) s čistotou 98 % (J&K GmbH, Německo).

#### 3.2.1 Transesterifikace

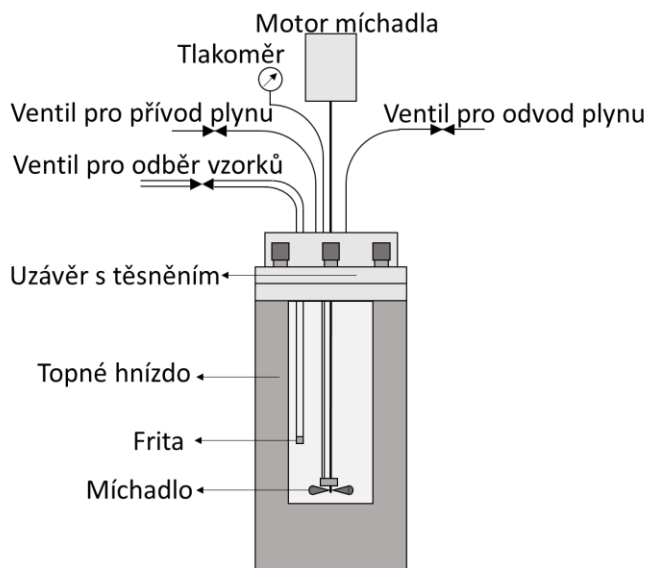
Pro tuto operaci bylo na laboratorních vahách do kádinky odváženo předem dané množství řepkového oleje (25 g), methanolu (25 g) a bylo přidáno katalytické množství HT (2 g). Tato směs byla převedena do kovové nádoby reaktoru. Po převedení byl reaktor sestaven a patřičně zajištěn pomocí kovové objímky. Následně byl spuštěn ovládací program, který udržoval reakční podmínky. Ty byly nastaveny na teplotu 120 °C, 300 rpm a tlak byl určen tenzí par methanolu.

Reakce poté běžela po dobu 5 hodin s tím, že pro molární poměr 4 mol Mg : 0,5 mol Fe : 0,5 mol Al byl odebrán k analýze až finální produkt. Ovšem pro zbývající poměry byly odebrány vzorky v průběhu reakce. Pro druhý poměr 4 : 0,25 : 0,75 byly vzorky odebrány po 1, 2 a 3 hodinách; rovněž i po ukončení reakce, tedy po 5 hodinách. Pro třetí poměr 4 : 0,75 : 0,25 byly vzorky odebrány ve stejném intervalu jako pro druhý poměr.

#### 3.2.2 Guerbetova reakce

K této reakci byly odváženy 2 g katalyzátoru s přesností na miligramy na analytických vahách. Odvážené množství bylo převedeno kvantitativně do reaktoru, a to pomocí 50 g ethanolu, které bylo odváženo na laboratorních vahách. Reaktor byl použit od firmy Parr Instrument Company

ze série 4560 (Obrázek 13). K nastavení podmínek v reaktoru a jejich následné kontrole podmínek byl použit 4848 Reactor Controller od stejnojmenné firmy.



Obrázek 13 Reaktor

Ještě před nastavením reakčních podmínek, byla provedena tlaková zkouška. K této zkoušce byl použit stlačený dusík, přičemž maximální tlak pro tuto zkoušku byl nastaven na 20 MPa (200 bar). Po dosažení maximální hodnoty tlaku byla úroveň tlaku sledována 10-15 minut. Pokud nedošlo k výraznému poklesu tlaku, bylo přistoupeno k proplachu reaktoru inertní atmosférou dusíku. Proplach byl proveden opětovným napuštěním a vypuštěním dusíku do reaktoru, a to celkem 3x. Po dobu proplachu bylo zapnuto míchadlo na 50 rpm, pro důkladnější vymytí zbylých plynů z vsádky reaktoru. Nakonec byl veškerý dusík vypuštěn a na reaktor bylo nasunuto topné hnízdo s nastavenou teplotou na 300 °C. Otáčky míchadla byly ponechány na hodnotě 50 rpm, kvůli vyhnutí se utajenému varu. Jakmile teplota dosáhla hodnoty 300 °C, byly otáčky míchadla zvýšeny na 300 rpm a od této chvíle započal odpočet 4 hodiny, po které probíhala reakce. Během této doby byl sledován tlak, který během reakce dosahoval hodnot až 16,2 MPa (162 barů), což mohlo být způsobeno tvorbou plynného vodíku a přechodem některých kapalných látek do plynného stavu. Jakmile uplynula stanovená doba 4 hodin, bylo vypnuto vyhřívání a otáčky míchadla byly sníženy opět na 50 rpm. Nejprve byl reaktor s topným hnízdem ponechán volně chladnout, aby nedošlo k poničení materiál topného hnízda teplotním skokem. Jakmile teplota klesla pod 220 °C, bylo sejmuto topné hnízdo a reaktor byl chlazen proudem vzduchu až na konečnou teplotu 30 °C. K chlazení sloužil přívod vzduchu, který byl nasměrován přímo na reaktor. Ještě před samotným rozebráním byly odebrány plyny, které vznikly během reakce. Až pak bylo přistoupeno k celkovému rozebrání reaktoru, po

kterém následoval odběr kapalného vzorku, a to pomocí pipety. Odebraný vzorek byl převeden do vzorkovnice, ve které byl i zvážen.

### 3.3 Analýza produktů

Pro analýzu vzorku transesterifikace byla vybrána metoda plynové chromatografie. Tato metoda slouží k určení obsahu volného glycerolu, monoglyceridů, diglycerid, triglyceridů. Z výsledného poměru jednotlivých složek lze poté vypočítat konverzi pro daný katalyzátor a ověřit tak tím jeho účinek.

Analýza byla provedena na plynovém chromatografu Shimadzu 2010 s FID detektorem. Teplota tohoto detektoru je 360°C, kde nosným plynem bylo hélium s průtokem 10 ml · min<sup>-1</sup>. Zápalná směs byla tvořena vodíkem s průtokem 40 ml · min<sup>-1</sup> a vodíkem s průtokem 400 ml · min<sup>-1</sup>. Kolona, kterou tato směs procházela, byla tvořena kapilárou a byla vyhřívána na 80°C. K dávkování pak sloužil autosampler.

Jednotlivé vzorky byly připraveny do 30 ml vialek odebráním 400 mg kapalného vzorku. Poté bylo přidáno 100 µl derivatizačního činidla (N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid), následně bylo nadávkováno 80 n-heptanu. Směs byla důkladně promíchána na třepačce po dobu 20 minut. Následně bylo odebráno mikropipetou menší množství směsi do malých vialek, které se pak umístí do autosampleru. Následně byl průběh zaznamenán pomocí programu GC solution, ve kterém byl i následně vyhodnocen.

Produkty Guerbetovy reakce byly analyzovány zaměstnanci firmy UniCRE během stáže.

## 4 Výsledky měření a diskuze

V následující části budou popsány výsledky syntetizovaných charakteristik HT a kalcinovaných hydrotalcitů (HTc) a výsledky katalytických testů. K popisu vlastností studovaných materiálů byly využity charakterizační techniky, jako rentgenová difrakční analýza (XRD), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP), termogravimetrická analýza (TGA), N<sub>2</sub> - fyzisorpce, Hg - porozimetrie. Pro posouzení katalytických účinků byly jednotlivé vzorky podrobeny dvěma reakcím, v podobě transesterifikace a Guerbertovy reakce.

### 4.1 Skutečné molární poměry

K určení skutečných molárních poměrů byla použita atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Poskytla údaje pro výpočet reálných molárních poměrů jednotlivých kovů (Mg, Al, Fe), ze kterých byly syntetizovány hydrotalcity. Tyto poměry byl shrnuty v následující tabulce:

Tabulka 3 Skutečné molární poměry

Vzorek	Molární poměry		
	Mg	Al	Fe
Mg-Al-Fe (1)	4	0,58	0,67
Mg-Al-Fe (2)	4	0,78	0,28
Mg-Al-Fe (3)	4	0,30	1,08

Tabulka 4 Předpokládané molární poměry

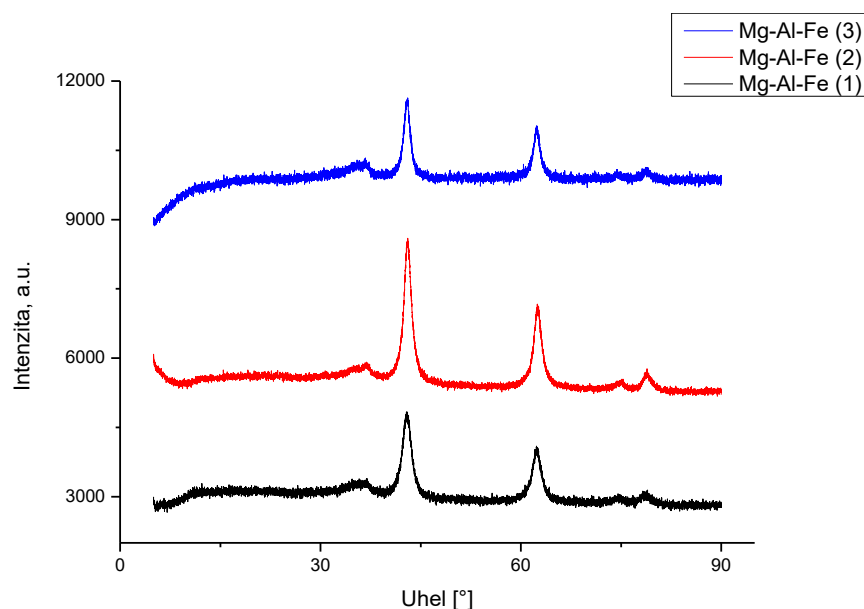
Vzorek	Molární poměry		
	Mg	Al	Fe
Mg-Al-Fe (1)	4	0,5	0,5
Mg-Al-Fe (2)	4	0,75	0,25
Mg-Al-Fe (3)	4	0,25	0,75

Ze získaných hodnot můžeme vidět, že reálné molární poměry syntetizovaných hydrotalcitů se ve směs blíží předpokládaným poměrům. Pro úplnost byla tato data shrnuta do tabulky 4, která zahrnuje skutečné molární poměry. Rovněž předpokládané molární poměry byly shrnuty do tabulky 5.

U vzorku Mg-Al-Fe (1) jsou nepatrně vyšší poměry Al a Fe. Vzorek Mg-Al-Fe (2) se nejvíce blíží předpokládanému složení, neboť hodnoty reálných poměrů se téměř shodují s předpokládanými poměry. Další vzorek Mg-Al-Fe (3) se reálnými molárními poměry nejvíce vzdaluje od předpokládaných poměrů, jelikož poměr Fe je velice vzdálený od předpokládané hodnoty.

## 4.2 XRD

Struktura jednotlivých vzorků HTc byla podrobena rentgenové difrakční analýze XRD. Během analýzy byla sledována intenzita na úhly jednotlivých difrakčních linií. U všech vzorků můžeme pozorovat velmi podobný průběh intenzity signálu.



Obrázek 14 XRD

Přesné údaje o poloze jednotlivých difrakčních liniích byly shrnuty v následující tabulce:

Tabulka 5 XRD

Vzorek	1. difrakční linie [°]	2. difrakční linie [°]	3. difrakční linie [°]
Mg-Al-Fe (1)	42,9	62,6	78,7
Mg-Al-Fe (2)	43,1	62,6	78,9
Mg-Al-Fe (3)	43,0	62,4	78,8

Přítomnost difrakčních linií při  $43^\circ$  a  $62,5^\circ$ , které jsou typické pro fázi MgO, potvrzují tak úspěšnou syntézu směsného oxidu. Vyšší intenzita jednotlivých linií značí vyšší krystalitovou fázi MgO jenž nebyla včleněna do struktury směsného oxidu. Z této skutečnosti lze usuzovat, že nejvíce nezačleněného MgO se vyskytuje u Mg-Al-Fe (2) a nejméně u Mg-Al-Fe (3). [24]

## 4.3 TGA

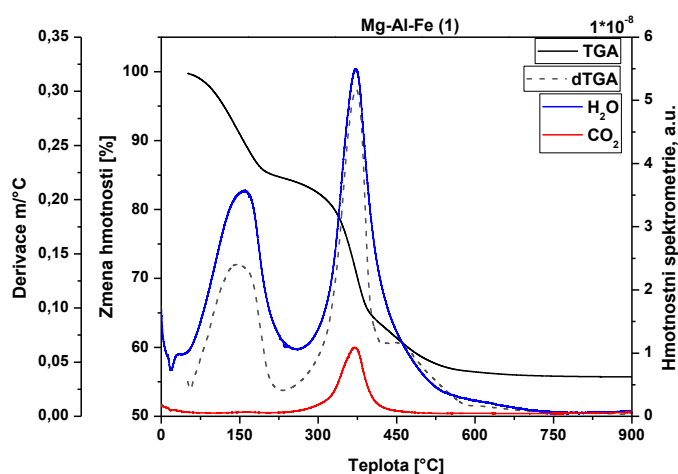
Proces kalcinace byl studován metodou TGA s identifikací unikajících látek pomocí hmotnostního spektrometru. U kalcinace HT lze pozorovat tři skoky reprezentující úbytky



hmotnosti. První skok lze nalézt v rozmezí teplot 40-200 °C, na který navazuje druhý skok 200-450 °C, který částečně překrývá třetí skok s rozmezím teplot 400-600 °C. Poslední skok v některých případech není přítomen. Během těchto skoků dochází k postupnému uvolňování v první řadě vody, která je adsorbována na povrchu, ale i mezi vrstvami HT. Následně pak desorbují další látky, jako CO<sub>2</sub>. Až dochází k rozpadu vrstevnaté struktury vzniku HTc, neboli směsného oxidu.[24]

### Mg-Al-Fe (1)

V případě tohoto vzorku (Obrázek 15) nejprve dochází k desorpci vody z povrchu, nachází se v rozmezí teplot 75-200 °C.

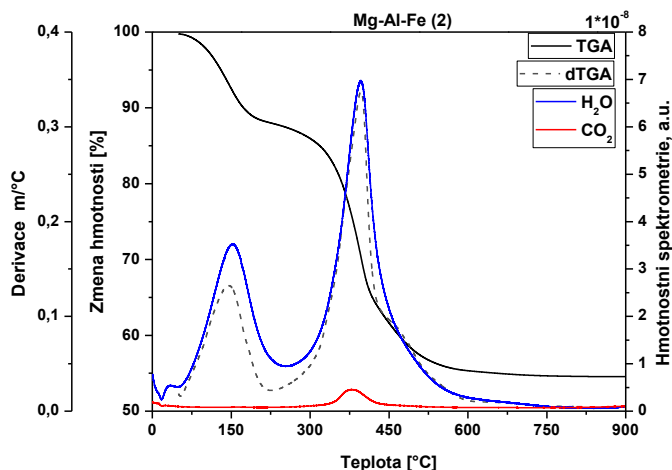


Obrázek 15 TGA (Mg-Al-Fe (1))

Tento úbytek lze pozorovat jako první pokles hmotnosti. Přičemž desorbovaná voda tvořila 15 % úbytku hmotnosti. Na tento pokles navazuje druhý, největší pokles hmotnosti, který lze pozorovat v rozmezí teplot 200-450 °C. Velikost tohoto poklesu je dána velkou ztrátou vody spolu s únikem CO<sub>2</sub>. Jednalo se o desorpci látek z mezivrstevného prostoru, kdy z 85 % původní hmotnosti nastal pokles až na 65 % původní hmotnosti. Jak již bylo zmíněno, tak ke třetímu skoku nemusí v některých případech dojít. V případě tohoto vzorku, je na změně hmotnosti vidět malý náznak třetího skoku, což potvrzuje přítomnost NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iontů. Dále dochází pouze už k mírnému úbytku hmotnosti za postupného zpomalování úniku vody a CO<sub>2</sub>. Tento pozvolný pokles pokračuje až do ustálení hmotnosti na 56 % původní hmotnosti.

### Mg-Al-Fe (2)

Průběh úbytku hmotnosti druhého vzorku (Obrázek 16) je až na dva rozdíly podobný úbytku hmotnosti prvního vzorku.

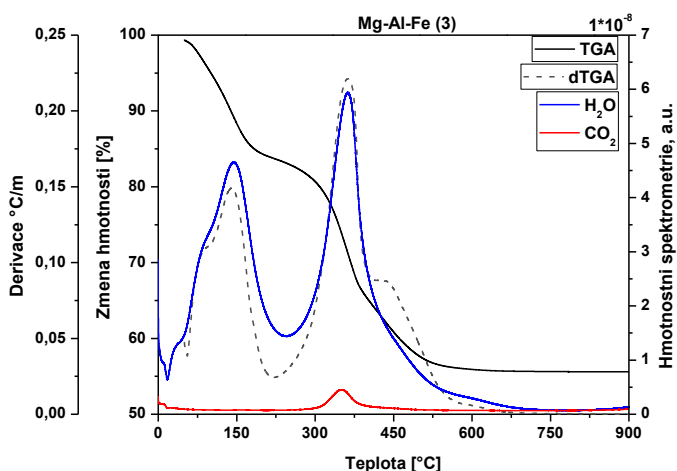


Obrázek 16 TGA (Mg-Al-Fe (2))

První rozdíl je ve velikosti prvního skoku, který je v porovnání s prvním vzorkem menší, došlo k úbytku hmotnosti pouze o 13 %. Druhým rozdílem pak je množství uvolněného CO<sub>2</sub> během druhého skoku, které je rovněž menší. Ovšem po ustálení se hmotnost zastavila na 56 % původní hodnoty.

### Mg-Al-Fe (3)

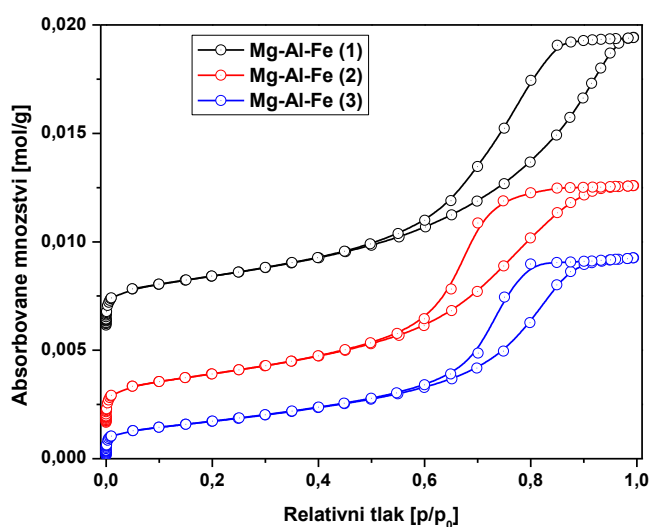
Kalcinace tohoto vzorku se opět odlišuje průběhem prvního skoku. Rozdíl je patrný v počáteční intenzitě úbytku hmotnosti, kdy hmotnost začala klesat rychleji, než tomu bylo v předchozích případech. Oproti druhému vzorku, byl první úbytek hmotnosti opět o 15 %. Druhý skok je opět stejný jako v předchozích případech, ale oproti Mg-Al-Fe (2) je zde opět náznak třetího skoku ve změně hmotnosti. Následný průběh kalcinace, až do ustálení na hodnotě 56 % původní hmotnosti, probíhal úbytek hmotnosti opět jako v předchozích případech.



Obrázek 17 TGA (Mg-Al-Fe (3))

#### 4.4 N<sub>2</sub>-Fyzisorpce

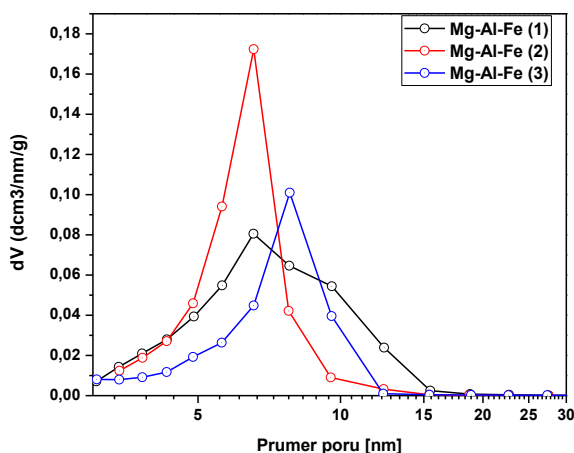
Pomocí sorpce molekul dusíku byla měřena distribuce velikosti pórů (morfologie) HTc. Kdy byla za konstantní teploty (77 K) prováděna adsorpce molekul dusíku na povrch vzorku. K této adsorpci docházelo po jednotlivých vrstvách molekul dusíku. Během adsorpce se na sebe tyto jednotlivé vrstvy skládaly tak, aby co nejpřesněji kopírovaly tvar jednotlivých pórů. Zatím co během desorpce se vždy oddělí svrchní vrstva molekul. Z toho lze posoudit morfologii vzorku. Přičemž na grafu níže (Obrázek 18) můžeme vidět, že začátek adsorpce a konec desorpce je stejný. Nejspíše se tedy jednalo o nejmenší a jednoduché póry. Ovšem konec adsorpce a začátek desorpce se liší, mezi těmito křivkami došlo v této oblasti k vytvoření hystereze, neboť pro plnění pórů bylo zapotřebí většího tlaku než pro jejich vyprázdnění. Hysterezní křivka, která je patrná na změřených izotermách jednotlivých vzorků potvrzuje přítomnost mezopórů. Z čehož lze usuzovat, že všechny 3 vzorky HTc mají složitější morfologii. Jedná se o izotermy typu H4, které jsou charakteristické pro mezoporézní materiály.



Obrázek 18 N<sub>2</sub> - Izoterma

Z výše uvedených izoterm (Obrázek 18) byla vypočtena distribuce a velikosti pórů. Z grafu můžeme vyčíst, že všechny vzorky vykazují jistou podobnost, a to v poměrně podobné distribuci pórů se stejným průměrem. Nejvíce jsou zastoupeny póry s průměrem 5-10 nm. Rozdíl je ale patrný v jejich celkovém objemu, kdy u Mg-Al-Fe (1) mají největší celkový objem pórů největší a nejvíce přispívají póry s průměrem 6,54 nm. Dále Mg-Al-Fe (2) vykazuje podobnost, kdy největší objem zaujímají póry s průměrem 6,55 nm, ale celkový objem pórů není tak velký. Mg-Al-Fe (3) se od předchozích vzorků odlišuje, jelikož největší objem u

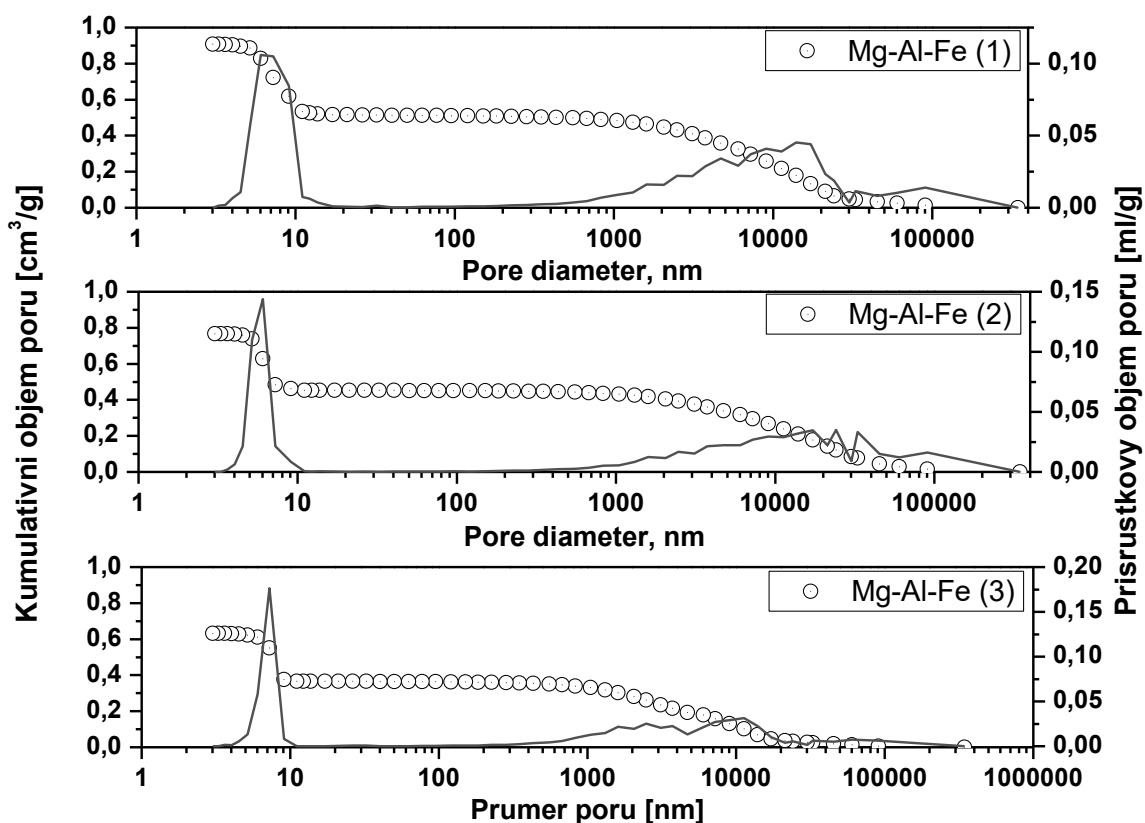
zabírají póry o průměru 7,82 nm, ale naopak celkový objem je podobný Mg-Al-Fe (1), který obsahuje přibližně stejná obsah hliníku a železa.



Obrázek 19 N<sub>2</sub> - distribuce pórů

#### 4.5 Hg–Porozimetrie

Obdobně, jako v případě N<sub>2</sub> fyzisorpce byl měřen průměr spolu s objemem pórů. Sledovaným údajem byl úbytek rtuti v nádobce v závislosti na zvyšujícím se tlaku. Z těchto údajů byl zjištěn průměr pórů, které se v HTc vyskytují. Rovněž byl zjištěn kumulativní a přírůstkový objem pórů. Všechny tři vzorky vykazují podobnost v průběhu kumulativního objemu, který je tvarem křivky u těchto vzorků stejný. Ovšem přírůstkový objem již takovou podobnost nevykazuje, neboť u vzorků 1 a 2 můžeme vidět značný příspěvek pórů o velikosti 1 000 až 100 000 nm, tak u vzorku 3 není tento příspěvek tak značný. Dokonce příspěvek pórů v rozmezí 10 000 až 100 000 nm je minimální. Z tohoto zjištění lze usuzovat, že vzorek 3 bude kompaktnější s méně póry, které mají i menší objem, než je tomu u vzorku 1 a 2.



Obrázek 20 Hg - porozimetrie

#### 4.6 Transesterifikace

Jak již bylo zmíněno v úvodu kapitoly, tak tato reakce slouží k posouzení katalytických účinků HTc. Sledované údaje byly hmotnostní procenta methylesteru vyšších mastných kyseliny a vedlejšího produktu glycerolu. Reakční podmínky byly stejné: 120 °C, 300 otáček za minutu, tlak byl dán tenzí par methanolu. Navážky do vsádkového reaktoru byly 25 g řepkového oleje, 25 g methanolu a 2 g katalyzátorů. Průběh reakce byl po 5 hodinách ukončen.

##### Mg-Al-Fe (1)

Byl odebrán vzorek k analýze pomocí plynové chromatografie. Pro tuto analýzu byl upraven a analyzován, jak již bylo popsáno v kapitole 3.3 Analýza produktů transesterifikace. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce 6.

Tabulka 6 Transesterifikace Mg-Al-Fe (1)

Čas [hod]	Methylester [Hm. %]	Glycerol [Hm. %]
5	73	0,206

(Methlyester – Methylester vyšších mastných kyseliny)

### Mg-Al-Fe (2)

Druhý vzorek byl zvolen stejný postup, jen s tím rozdílem, že byl zařazen odběr vzorků po 1, 2, 3 a 5 hodinách. Všechny odebrané vzorky byly podrobeny analýze. Získané hodnoty jsou shrnuty v tabulce 7 níže.

Tabulka 7 Transesterifikace Mg-Al-Fe (2)

Čas [hod]	Methylester [Hm. %]	Glycerol [Hm. %]
1	13	0,034
2	33	0,047
3	52	0,122
5	80	0,262

### Mg-Al-Fe (3)

Proces transesterifikace tohoto vzorku je shodný s postupem u Mg-Al-Fe (2). Hodnoty byly opět převedeny do formy tabulky 8:

Tabulka 8 Transesterifikace Mg-Al-Fe (3)

Čas [hod]	Methylester [Hm. %]	Glycerol [Hm. %]
2	18	0,029
3	53	0,173
5	79	0,371

Z naměřených hodnot transesterifikace jednotlivých vzorků lze usuzovat, že nejlepší z těchto katalyzátorů je Mg-Al-Fe (2). A to z toho důvodu, že ze začátku reakce rychleji přibývá methylester vyšších mastných kyselin. Ale po ukončení reakce, je s tímto vzorek srovnatelný Mg-Al-Fe (3), který se liší výtěžkem methylesteru vyšších mastných kyselin o pouhé 1 %.

## 4.7 Guerbetova reakce

Stejně, jako transesterifikace, sloužila tato reakce k posouzení katalytických účinků HTc. Oproti transesterifikaci byl u této reakce použit srovnávací HTc Mg-Fe, který byl dodatečně dodán pro tuto reakci. Dalším rozdílem od transesterifikace spočíval v analýze, kdy bylo sledováno složení plynné fáze a kapalně fáze, přičemž požadovaným produktem byl butanol. Po ukončení reakce bylo analyzováno složení plynné a kapalně fáze.

### Kapalná fáze

Složení kapalně fáze bylo analyzováno pomocí plynové chromatografie, pro kterou byl použit chromatograf Shimadzu 2010 s FID detektorem, kolonou Zebron ZB-624plus GC Cap.

Column (30 m x 0,25 mm x 1,4µm). Byl tak výpočtem z plochy píků zjištěn podíl ethanolu (výchozí látka) a butanolu (produkt) ve směsi. Výsledky byly shrnuty do tabulky 9 níže.

Tabulka 9 Guebertova reakce

Vzorek	Ethanol		Butanol	
	m [g]	n [mol]	m [g]	n [mol]
Mg-Al-Fe (1)	40,13	0,8711	$7,23 \cdot 10^{-3}$	$9,75 \cdot 10^{-5}$
Mg-Al-Fe (2)	42,09	0,9136	$4,60 \cdot 10^{-3}$	$6,21 \cdot 10^{-5}$
Mg-Al-Fe (3)	41,37	0,8981	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-5}$
Mg-Fe	42,93	0,9318	$4,69 \cdot 10^{-3}$	$6,33 \cdot 10^{-5}$

Tyto vypočtené hodnoty byly použity v dalších výpočtech, a to k zjištění konverze a selektivity reakce. Pro úplnost jsou uvedeny vzorové výpočty konverze a selektivity reakce:

- Moly ethanolu

$$n = \frac{m}{M} = \frac{50}{46,07} = 1,0853 \text{ mol}$$

- Konverze ethanolu

$$X_{Mg-Al-Fe (1)} = \frac{n_{EtOH}^A - n_{EtOH}^B}{n_{EtOH}^A} = \frac{1,0853 - 0,8711}{1,0853} = 0,1973$$

$$X_{Mg-Al-Fe (2)} = 0,1973 \cdot 100 = 19,73 \%$$

- Selektivita butanolu

$$S_{Mg-Al-Fe (1)} = \frac{n_{ButOH}}{n_{EtOH}^A - n_{EtOH}^B} \cdot \frac{v_{EtOH}}{v_{ButOH}} = \frac{9,75 \cdot 10^{-5}}{1,0853 - 0,8711} \cdot \frac{2}{1} = 9 \cdot 10^{-4}$$

Následně byly hodnoty shrnuty do tabulky 10.

Tabulka 10 Konverze a selektivita

Vzorek	Konverze ethanolu [%]	Selektivita butanolu [%]
Mg-Al-Fe (1)	19,73	9
Mg-Al-Fe (2)	15,82	7
Mg-Al-Fe (3)	17,25	6
Mg-Fe	14,14	8

U všech vzorků bylo dosaženo nižší konverze, nejvyšší konverze bylo dosaženo u Mg-Al-Fe (1), kdy  $X = 19,73 \%$ . Stejnak tomu bylo i u selektivity, jen hodnoty se pohybovaly v daleko nižších řádech.

### **Plynná fáze**

Z analýzy plynné fáze lze vidět, jak je reakce neselektivní, vzniká řada vedlejších produktů. Tyto vedlejší produkty jsou u všech vzorků stejné, až tedy na vzorek Mg-Al-Fe (1), kde je spektrum těchto látek pestřejší. Kromě vedlejších produktů se v plynné fázi vyskytují i meziproducty Guerbetovy reakce jako ethan, ethen a vodík. Tyto tři meziproducty tvoří podstatnou část plynné fáze, pokud opomeneme, že dusík se v plynné fázi nacházel z důvodu proplachu. Jejich přítomnost naznačuje, že reakce byla ukončena příliš brzy. Pro úplnost byla tato data shrnuta do tabulek v příloze (Tabulka P 1 - Tabulka P 4).

### **Mg-Al-Fe (1)**

Jak již bylo zmíněno, tak tento vzorek je bohatší na vedlejší produkty v plynné fázi. Oproti ostatním vzorkům zde můžeme nalézt trans-2-penten a cis-5-penten. Z této skutečnosti lze usuzovat, že tento katalyzátor je více reaktivní, ale naopak méně selektivní.

Největší objem tvořil vodík s 67,46 % objemu, vznikající v prvním kroku reakce, následně pak dusík s 23,34 % objemu. Za těmito látkami následovaly už jen organické sloučeniny, jako ethan, ethen, methan, atd. V případě hmotnosti naopak největší podíl tvořil dusík s 59,26 % celkové váhy vzorku. Vodík naopak tvořil jen 12,31 % celkové hmotnosti. Opět následovali ethan 7,45 hm. %, ethen 5,93 hm. %, propen 3,01 hm. %, atd.

### **Mg-Al-Fe (2)**

Obdobně, jako u vzorku Mg-Al-Fe (1) největší objem zaujímá vodík (56,22 obj. %) a dusík (38,45 obj. %). Největší podíl na hmotnosti tvoří opět dusík s 78,8 hm. %, pak vodík 8,28 hm. %, ethan 3,94 hm. %, ethen 2,44 hm. % a cis-2-buten 1,18 hm. %.

### **Mg-Al-Fe (3)**

Složením plynné fáze se tento vzorek podobá předchozímu vzorku Mg-Al-Fe (2), jelikož se velice blíží hodnotami obj. % a hm. %. Jen s jedním rozdílem, a to obsahem ethanu a ethenu. Tento rozdíl je znatelný na hm. %, kde ethan tvoří 1,67 % celkové hmotnosti a ethen 3,77 % celkové hmotnosti.



## **Mg-Fe**

Oproti předchozím vzorkům je u tohoto srovnávacího vzorku větší obsah vodíku. Podíl ostatních látek je zhruba stejný jako v minulých případech. Výrazný obsah dusíku je způsoben proplachem reaktoru dusíkem, pro vytvoření inertní atmosféry.

## 5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo syntetizovat směsné oxidy složené z Mg, Al a Fe. V první části se práce věnuje teoretickému popisu hydrotalcitů, směsných oxidů, transesterifikace, Guebertovi reakce a analytických metod (použitých v této práci). Druhá část práce popisuje experimenty, jsou v ní rozepsány postupy syntézy, transesterifikace a Guebertovi reakce. Poslední třetí část pojednává o výsledcích charakterizace směsných oxidů, transesterifikace a Guebertovi reakce.

Celkem byly syntetizovány HT ve 3 molárních poměrech, a to 4 : 0,5 : 0,5; druhý 4 : 0,75 : 0,25 a poslední poměr 4 : 0,25 : 0,75. Tato syntéza byla provedena srážením dusičnanů jednotlivých kovů ve vodném roztoku, vzniklé HT byly kalcinovány za vzniku směsných oxidů. Poté byla provedena jejich charakterizace výzkumu jejich katalytických vlastností.

Charakterizace byla provedena řadou metod. Nejprve pomocí XRD, kdy na základě této analýzy bylo zjištěno, že se podařilo syntetizovat požadované směsné oxidy. Další metodou zabývající se složením byla ICP, kdy byly změřeny skutečné molární poměry jednotlivých kovů ve vzorku a byly porovnány s předpokládanými. Při tomto porovnání bylo zjištěno, že odchylky od předpokládaného složení nebyly nikterak veliké.

Přechod HT na směsný oxid byl studován metodou TGA, za sledování úbytku hmotnosti. Současně byly sledovány látky, které ze vzorku unikaly. Těmito látkami byly voda a oxid uhličitý, které se nacházely na povrchu, v pórech a v prostoru mezi vrstvami HT. Dále byly podrobeny charakterizaci póry ve struktuře HTc za použití dvou metod, a to N<sub>2</sub>-fyzisorpce a Hg-porozimetrie. Pomocí obou metod bylo zjištěno, že všechny tři vzorky obsahují nejvíce pórů o průměru 5-10 nm.

Po charakterizacích následovala zkouška katalytických vlastností, a to v podobě transesterifikace a Guerbetovi reakce. V případě transesterifikace byla sledována výtěžnost methylesteru vyšších mastných kyselin a glycerolu. V této reakci se ukázal být nejlepší směsný oxid Mg-Al-Fe (3), neboť dosahoval vysokých výtěžků nejen u methylesteru, ale i glycerolu. Pro druhou zkoušku katalytických vlastností byla vybrána Guerbetova reakce, kdy byla sledována reakce ethanolu na butanol za katalýzy směsnými oxidy. U všech vzorků bylo dosaženo nižší konverze, většina ethanolu zůstala nezreagovaná. Ale i přesto vznikla, kromě požadovaného produktu butanolu, řada vedlejších produktů. Tato skutečnost poukazuje na nízkou selektivitu reakce.

## 6 Použitá literatura a obrázky

- [1] MISHRA, Geetanjali, Barsha DASH a Sony PANDEY. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science* [online]. 2018, **153**(October 2017), 172–186. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2017.12.021
- [2] SHARMA, Mahendra Kumar a Sileshi Fanta MELESSE. Optimal block designs for CDC experiments method (2). *Metron* [online]. 2011, **69**(3), 297–307. ISSN 00261424. Dostupné z: doi:10.1007/BF03263563
- [3] RODRIGUEZ-CHIANG, Lourdes Maria, Jordi LLORCA a Olli Pekka DAHL. Effect of Fe-Zn-Mg-Al hydrotalcites on the methane potential of synthetic sulfate-containing wastewater. *Journal of Water Process Engineering* [online]. 2016, **10**, 120–127. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2016.03.001
- [4] KOCÍK, Jaroslav. *UNIVERZITA PARDUBICE FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ Dizertační práce UNIVERZITA PARDUBICE FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE Využití směsných oxidů pro transesterifikaci a aldolovou kondenzaci*. B.m., 2018. Univerzita Pardubice.
- [5] TAKEHIRA, Katsuomi. Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application –. *Applied Clay Science* [online]. 2017, **136**, 112–141. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2016.11.012
- [6] THEISS, Frederick L., Godwin A. AYOKO a Ray 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 coprecipitation methods - A review. *Applied Surface Science* [online]. 2016, **383**, 200–213. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.150
- [7] LAYERED DOUBLE HYDROXIDE-BASED NANOCARRIERS FOR DRUG DELIVERY - SCIENTIFIC FIGURE ON RESEARCHGATE. *Schema of Layered Double Hydroxides* [online]. 2019. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-structure-of-layered-double-hydroxides-LDHs\\_fig1\\_263208481](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-the-structure-of-layered-double-hydroxides-LDHs_fig1_263208481)
- [8] BARAKET, L a A GHORBEL. Sol Gel Process Learn more about Sol Gel Process of nanoparticles Preparation of Catalysts VII Polymer – Ceramic Nanocomposites : Sol-Gel Synthesis of Metal Nanoparticle. 2019, 2019.
- [9] PERKOVÁ, Ilona. *Mg-Fe směsné oxidy na bázi hydrotalcitů: vliv složení materiálu na acidobazické vlastnosti*. B.m., 2018. Univerzita Pardubice.
- [10] LENNTECH, About a International INTERNSHIPS. *Calcination Calcination* [online]. 2018. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/chemistry/calcination.htm>
- [11] THERMCRAFT, Incorporated. *HOW DOES A CALCINING FURNACE WORK ? Ceramic Insulation for Box Furnaces* [online]. 2018. Dostupné z: <https://thermcraftinc.com/calcining-furnace-work/>
- [12] OTERA, Junzo. Transesterification. *Chemical Reviews* [online]. 1993, **93**(4), 1449–1470. ISSN 15206890. Dostupné z: doi:10.1021/cr00020a004

- [13] CLARK, Jim a Former HEAD. Mechanism in basic conditions. 2019, 1–3.
- [14] VEIBEL, S. a J. I. NIELSEN. On the mechanism of the Guerbet reaction. *Tetrahedron* [online]. 1967, **23**(4), 1723–1733. ISSN 00404020. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-4020(01)82571-0
- [15] KLOUDA, Pavel. Separační analytické metody – základy chromatografie Studijní literatura Chromatografie Historie chromatografie. 2014, 1–21.
- [16] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [17] ŠVANCARA, Ivan. *9. Plynová Chromatografie*. 2018.
- [18] RTG, Zdroje a Typy RTG. Rentgenové záření Článek byl zkontrolován učitelem. 2019, 1–6.
- [19] PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA, Univerzita Karlova. *ICP-OES* [online]. 2019. Dostupné z: <https://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratore/laboratore-a-metody/laborator-plazmove-spektrometrie-laps-icp-ms-icp-oes/icp-oes>
- [20] SHIRAISHI, Kouichi. *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* [online]. 2019. Dostupné z: doi:10.2745/dds.29.83
- [21] VŠCHT, Ústav anorganické technologie. *Rtuťová porozimetrie*. 2019.
- [22] PECHOUŠEK, J. Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu - cyklus přednášek [online]. 2010, 1–19. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>
- [23] PINKAS, Jiří a Zdeněk MORAVEC. *Úloha 7. Stanovení měrného povrchu metodou BET*. 2019.
- [24] FROLICH, Karel, Aleš VÁVRA, Jaroslav KOCÍK, Martin HÁJEK a Alena JÍLKOVÁ. The long-term catalytic performance of mixed oxides in fixed-bed reactors in transesterification. *Renewable Energy* [online]. 2019, **143**, 1259–1267. ISSN 09601481. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2019.05.083

## Příloha

- Mg-Al-Fe (1)

Tabulka P 1 Plynná fáze - Mg-Al-Fe (1)

Sloučenina	Mol. %	Obj. %	Hm. %
Vodík	67,38	67,46	12,31
Methan	0,82	0,82	1,19
Ethan	2,73	2,71	7,45
Ethen	2,33	2,32	5,93
Propan	0,02	0,02	0,08
Propen	0,79	0,78	3,01
Butan	0,02	0,02	0,11
Oxid uhličitý	0,51	0,51	2,04
trans-2-buten	0,42	0,4	2,12
But-1-en	0,28	0,27	1,42
cis-2-buten	0,48	0,46	2,43
Buta-1,3-dien	0,09	0,08	0,42
trans-2-penten	0	0	0,02
Pent-1-en	0	0	0,03
cis-2-penten	0	0	0,01
C5	0	0	0,02
C5+C6	0,02	0,02	0,16
Kyslík	0,1	0,1	0,29
Dusík	23,33	23,34	59,26
Oxid uhelnatý	0,67	0,67	1,7

- Mg-Al-Fe (2)

Tabulka P 2 Plynná fáze - Mg-Al-Fe (2)

Sloučenina	Mol. %	Obj. %	Hm. %
Vodík	56,17	56,22	8,28
Methan	0,6	0,6	0,71
Ethan	1,79	1,78	3,94
Ethen	1,19	1,18	2,44

<b>Sloučenina</b>	<b>Mol. %</b>	<b>Obj. %</b>	<b>Hm. %</b>
Propan	0,01	0,01	0,02
Propen	0,38	0,38	1,17
Butan	0,01	0,01	0,02
Oxid uhličitý	0,22	0,22	0,72
trans-2-buten	0,21	0,21	0,88
but-1-en	0,15	0,15	0,62
cis-2-buten	0,29	0,28	1,18
Buta-1,3-dien	0,05	0,05	0,22
Pent-1-en	0	0	0,01
C5+C6	0,01	0,01	0,05
Kyslík	0,02	0,02	0,05
Dusík	38,45	38,45	78,8
Oxid uhelnatý	0,44	0,44	0,91

- Mg-Al-Fe (3)

*Tabulka P 3 Plynná fáze - Mg-Al-Fe (3)*

<b>Sloučenina</b>	<b>Mol. %</b>	<b>Obj. %</b>	<b>Hm. %</b>
Vodík	60,77	60,81	9,92
Methan	0,39	0,39	0,5
Ethan	0,69	0,68	1,67
Ethen	1,66	1,65	3,77
Propan	0,01	0,01	0,02
Propen	0,34	0,33	1,15
Butan	0	0	0,02
Oxid uhličitý	0,13	0,13	0,47
trans-2-buten	0,09	0,08	0,4
but-1-en	0,06	0,06	0,28
cis-2-buten	0,1	0,09	0,44
Buta-1,3-dien	0,08	0,08	0,34
Pent-1-en	0	0	0,01
C5+C6	0,01	0,01	0,05
Kyslík	0,05	0,05	0,13

<b>Sloučenina</b>	<b>Mol. %</b>	<b>Obj. %</b>	<b>Hm. %</b>
Dusík	35,23	35,22	79,9
Oxid uhelnatý	0,41	0,41	0,92

- Mg-Fe

Tabulka P 4 Plynná fáze - Mg-Fe

<b>Sloučenina</b>	<b>Mol. %</b>	<b>Obj. %</b>	<b>Hm. %</b>
Vodík	75,44	75,48	17,84
Methan	0,96	0,96	1,81
Ethan	0,8	0,79	2,81
Ethen	0,77	0,76	2,53
Propan	0,01	0,01	0,03
Propen	0,29	0,28	1,41
Butan	0	0	0,02
Oxid uhličitý	0,38	0,38	1,96
trans-2-buten	0,12	0,12	0,8
but-1-en	0,09	0,08	0,57
cis-2-buten	0,16	0,16	1,05
Buta-1,3-dien	0,03	0,03	0,18
Pent-1-en	0	0	0,01
C5+C6	0,01	0,01	0,08
Kyslík	0,01	0,01	0,04
Dusík	20,3	20,29	66,71
Oxid uhelnatý	0,65	0,65	2,15