

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Cu(Co)-Mg-Al oxidy na bázi hydrotalcitů pro konverzi etanolu na butanol

Bc. Jan Malina

Diplomová práce

2021

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

Hydrotalcite-based Cu(Co)-Mg-Al oxides for conversion of ethanol to
butanol

Bc. Jan Malina

Diploma thesis

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Malina**
Osobní číslo: **C19560**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Téma práce: **Cu(Co)-Mg-Al oxidy na bázi hydrotalcitů pro konverzi etanolu na butanol**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte odbornou rešerši na téma valorizace etanolu na produkty s vyšší přidanou hodnotou. Soustřeďte se na možnosti využití oxidových materiálů na bázi hydrotalcitů jako heterogenních katalyzátorů pro konverzi etanolu na butanol Guerbetovou reakcí.
2. Syntetizujte řady Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al hydrotalcitů lišící se molárním poměrem kovů.
3. Připravené oxidické formy podrobte charakterizaci pomocí vybraných metod – analyzujte jejich redoxní a acidobazické vlastnosti.
4. Katalytická data v průtokovém reaktoru, jmenovitě konverzi etanolu a selektivitu na butanol, diskutujte v souvislosti s daty charakterizující složení a povrchové vlastnosti Cu(Co)-Mg-Al oxidových katalyzátorů.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Karel Frolich, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

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

V Pardubicích dne 26. února 2021

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:

Bc. Jan Malina

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Karlu Frolichovi, PhD. za odborné vedení, rady, trpělivost a čas věnovaný zpracování této diplomové práci. Rovněž bych za pomoc, odborné rady a vynaložený čas rád poděkoval Ing. Jáchymu Mückovi. Dále Ing. Aleši Vávrovi, PhD. za pomoc při práci v laboratoři. V neposlední řadě bych rád poděkoval rodině a přátelům za povzbuzení během této diplomové práce.

Diplomová práce byla zpracována s podporou 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.

ANOTACE

Diplomová práce je zaměřena na směsné oxidy Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al odvozené z příslušných analogů podvojných vrstevnatých hydroxidů. Rozebírá především jejich redukční, acidobazické vlastnosti a katalytickou aktivitu při konverzi ethanolu na butan-1-ol (Guerbetova reakce). Byly studovány směsné oxidy o různých molárních poměrech přechodového kovu ve struktuře.

Výše uvedené vlastnosti směsných oxidů byly studovány pomocí experimentálních technik teplotně programovaných metod, jako je teplotně programované redukce, CO₂ a NH₃ desorpce. Byl tak získán kompletní popis o množství redoxních, bazických a kyselých center na povrchu směsného oxidu, která se uplatňují při katalýze Guerbetovy reakce. Údaje o množství aktivních center byly doplněny o další dostupné strukturní informace, z technik rentgenové difrakční analýzy, termogravimetrie a N₂-fyzisorpce. Pomocí těchto technik byla ověřena struktura materiálů, prostudována textura a teplotní stabilita. Data z charakterizace byla korelována s daty konverze ethanolu a selektivity na butanol z Guerbetovy reakce.

KLÍČOVÁ SLOVA

podvojně vrstevnaté hydroxidy, směsné oxidy kovů, Cu-Mg-Al, Co-Mg-Al, charakterizace, katalýza, Guerbetova reakce

ANNOTATION

Diploma thesis is focused on mixed oxides of Cu-Mg-Al and Co-Mg-Al derived from appropriate analogs of double layered hydroxides. It mainly discusses their reducing, acid-base properties and catalytic activity in the conversion of ethanol to butan-1-ol (Guerbet reaction). Mixed oxides with different molar ratios of the transition metal in the structure were studied.

Properties of mixed oxides mentioned above were studied using by temperature-programmed methods such as temperature programmed reduction, CO₂ and NH₃ desorption. A complete description of the number of redox, basic and acidic centers on the surface of the mixed oxide was obtained. These centers are used in the catalysis of the Guerbet reaction. Data on the number of active centers were supported by other available structural information, from techniques of X-ray diffraction analysis, thermogravimetry and N₂-physisorption. Using these techniques, the structure of the materials was verified, texture and temperature stability were studied. Characterization data were correlated with ethanol conversion and selectivity to butanol data from the Guerbet reaction.

KEY WORDS

layered double hydroxides, metal-mixed oxide, Cu-Mg-Al, Co-Mg-Al, characteristics, catalysis, Guerbet reaction

Obsah

1	Úvod	1
2	Teorie.....	3
2.1	Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH).....	3
2.2	Směsné oxidy (MMO).....	5
2.3	Přípravy hydrotalcitových materiálů a směsných oxidů	6
2.4	Použití hydrotalcitových materiálů a směsných oxidů.....	9
2.5	Katalýza.....	10
2.5.1	Homogenní katalýza	11
2.5.2	Heterogenní katalýza	12
2.6	Guerbetova reakce.....	13
2.7	Analytické metody	17
2.7.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	17
2.7.2	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES)	18
2.7.3	Chromatografie	19
2.7.4	N ₂ -Fyzisorpce	20
2.7.5	Termogravimetrická analýza (TGA)	23
2.7.6	Hmotnostní spektrometrie (MS).....	24
2.7.7	Teplotně programované metody	25
3	Experimentální část	29
3.1	Syntéza	29
3.2	Chemická analýza syntetizovaných materiálů pomocí (ICP-OES)	31
3.3	Teplotně programované techniky.....	32
3.3.1	Teplotně programovaná redukce (H ₂ -TPR).....	32
3.3.2	Teplotně programovaná desorpce (TPD).....	33
3.4	Katalytické testy směsných oxidů Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al	35
4	Výsledky měření a diskuze.....	37

4.1	Molární poměr kationtů.....	37
4.2	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	38
4.2.1	Difraktogramy LDH forem	38
4.2.2	Difraktogramy MMO forem	38
4.3	Termogravimetrická analýza (TG).....	40
4.4	N ₂ -fyzisorpce.....	42
4.5	Teplotně programované techniky	45
4.5.1	Teplotně programová redukce (H ₂ -TPR).....	45
4.5.2	Množství bazických center (CO ₂ -TPD).....	53
4.5.3	Množství kyselých center (NH ₃ -TPD).....	57
4.6	Souhrn vlastností aktivovaných forem MMO	61
4.7	Katalytické testy – konverze ethanolu na butanol.....	63
4.7.1	Katalyzátory série Cu-Mg-Al	63
4.7.2	Katalyzátory série Co-Mg-Al	64
4.7.3	Srovnání katalyzátorů sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al.....	66
4.7.4	Korelace katalýzy a charakterizace MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al	68
5	Závěr.....	72
6	Použitá literatura a obrázky	74

Seznam ilustrací

Obrázek 1 Struktura LDH.....	4
Obrázek 2 Heterogenní katalýza – princip (pro reakci $A + B \rightarrow P$).....	12
Obrázek 3 Princip XRD.....	18
Obrázek 4 Typický záznam N_2 – fyzisorpce	23
Obrázek 5 Hmotnostní spektrometrie – Kvadrupólový analyzátor	25
Obrázek 6 Syntéza – Aparatura	31
Obrázek 7 Schéma měřicího přístroje Autochem II 2920	32
Obrázek 8 Schéma experimentální aparatury pro katalytické testy.....	36
Obrázek 9 Struktury povrchových komplexů CO_2	56

Seznam grafů

Graf 1 Katalýza; A) Průběh reakce bez, B) Průběh katalyzované reakce; (E_A představuje Gibbsovu aktivační energii reakce; E_{A1} a E_{A2} představují Gibbsovu aktivační energii jednotlivých kroků katalyzované reakce; AB^* , AK^* a AKB^* – aktivované komplexy; G – Gibbsova energie; ΔG_R – Změna Gibbsovy energie reakce).....	10
Graf 2 Typický záznam plynové chromatografie	20
Graf 3 Typický TGA a DTGA záznam	23
Graf 4 Typický záznam TPD	26
Graf 5 Typický záznam TPR	28
Graf 6 XRD záznam pro LDH série A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al	38
Graf 7 XRD záznam MMO série A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al.....	39
Graf 8 (D)TGA, MS záznamy pro LDH série Cu-Mg-Al	41
Graf 9 (D)TGA, MS záznamy pro LDH série Co-Mg-Al	41
Graf 10 Adsorpční izotermy N_2 , A) kalcinované formy MMO série Cu-Mg-Al, B) aktivované formy MMO série Cu-Mg-Al, C) kalcinované formy MMO série Co-Mg-Al, D) aktivované formy MMO série Co-Mg-Al	43
Graf 11 Distribuce pórů, A) kalcinovaná forma MMO série Cu-Mg-Al, B) aktivovaná forma MMO série Cu-Mg-Al, C) kalcinovaná forma MMO série Co-Mg-Al, D) aktivovaná forma MMO série Co-Mg-Al	44
Graf 12 H_2 -TPR pro kalcinované MMO série Cu-Mg-Al	47
Graf 13 H_2 -TPR pro kalcinované MMO série Co-Mg-Al A) Záznam TCD signálu v původním rozlišení, B) Zvětšená oblast nízkých intenzit TCD signálu	47
Graf 14 H_2 -TPR pro kontrolní vzorek směsi oxidů CuO a MgO (10,15 hm.% CuO)....	50

Graf 15 H ₂ -TPR pro aktivované MMO série Cu-Mg-Al, A) Záznam TCD signálu v původním rozlišení, B) Zvětšená oblast nízkých intenzit TCD signálu	51
Graf 16 H ₂ -TPR pro aktivované MMO série Co-Mg-Al, A) Záznam TCD signálu v původním rozlišení, B) Zvětšená oblast nízkých intenzit TCD signálu	52
Graf 17 CO ₂ -TPD desorpční křivky pro kalcinované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al.....	53
Graf 18 CO ₂ -TPD desorpční křivky pro aktivované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al.....	54
Graf 19 CO ₂ -TPD normované desorpční křivky pro kalcinované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al.....	55
Graf 20 CO ₂ -TPD normované desorpční křivky pro aktivované MMO série, A) CuMgAl, B) CoMgAl	55
Graf 21 Porovnání distribuce bazických center na povrchu MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al, A) kalcinované MMO – molární poměr 0,05:2:1, B) kalcinované MMO – molární poměr 0,75:2:1, C) aktivované MMO molární poměr 0,05:2:1, D) aktivované MMO – molární poměr 0,75:2:1.....	57
Graf 22 NH ₃ – TPD desorpční křivky pro kalcinované MMO série A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al.....	58
Graf 23 NH ₃ – TPD desorpční křivky pro aktivované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al.....	58
Graf 24 NH ₃ -TPD normované desorpční křivky pro kalcinované MMO série A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al.....	59
Graf 25 NH ₃ -TPD normované desorpční křivky pro aktivované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al.....	60
Graf 26 Porovnání distribuce kyselých center na povrchu MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al, A) kalcinované MMO – molární poměr 0,05:2:1, B) kalcinované MMO – molární poměr 0,75:2:1, C) aktivované MMO molární poměr 0,05:2:1, D) aktivované MMO – molární poměr 0,75:2:1.....	61
Graf 27 Vlastnosti aktivovaných forem MMO série Cu-Mg-Al	62
Graf 28 Vlastnosti aktivovaných forem MMO série Co-Mg-Al	62
Graf 29 A) Závislost konverze ethanolu aktivovaných MMO Cu-Mg-Al, B) Závislost selektivity na butanol na konverzi ethanolu směsných oxidů Cu-Mg-Al.....	64
Graf 30 A) Závislost konverze ethanolu MMO série Co-Mg-Al, B) Závislost selektivity na butanol na konverzi ethanolu MMO série Co-Mg-Al.....	66

Graf 31 Srovnání katalyzátorů sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al, A) molární poměr 0,05:2:1, B) molární poměr 0,25:2:1, C) molární poměr 0,75:2:1	67
Graf 32 Korelace katalýzy a charakterizace MMO série Cu-Mg-Al, A) závislost konverze ethanolu na spotřebě H ₂ , B) závislost selektivity na butanol na spotřebě H ₂ , C) závislost konverze ethanolu na množství bazických center, D) závislost selektivity na butanol na množství bazických center, E) závislost konverze ethanolu na množství kyselých center, F) závislost selektivity na butanol na množství kyselých center	70
Graf 33 Korelace katalýzy a charakterizace MMO série Co-Mg-Al, A) závislost konverze ethanolu na spotřebě H ₂ , B) závislost selektivity na butanol na spotřebě H ₂ , C) závislost konverze ethanolu na množství bazických center, D) závislost selektivity na butanol na množství bazických center, E) závislost konverze ethanolu na množství kyselých center, F) závislost selektivity na butanol na množství kyselých center	71

Seznam tabulek

Tabulka 1 Označení vzorků	29
Tabulka 2 Navážky pro syntézu HT Cu(Co)-Mg-Al	30
Tabulka 3 Skutečné molární poměry	37
Tabulka 4 Rozdíl mezi skutečnými a očekávanými molárními poměry	37
Tabulka 5 Výsledky TGA	42
Tabulka 6 Specifický povrch a objem pórů MMO sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al	44
Tabulka 7 Teplotní intervaly a teploty v maximu redukce kalcinovaných MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al	48
Tabulka 8 Experimentální spotřeba H ₂ pro kalcinované MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al	49
Tabulka 9 Teplotní intervaly a teploty v maximu redukce aktivovaných MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al	52
Tabulka 10 Experimentální spotřeby H ₂ pro aktivované směsné oxidy Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al	53
Tabulka 11 CO ₂ -TPD Množství bazických center pro MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al	55
Tabulka 12 NH ₃ – TPD množství kyselých center pro MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al	59
Tabulka 14 Konverze ethanolu a selektivity na butanol MMO série Cu-Mg-Al	63
Tabulka 15 Konverze ethanolu a selektivity na butanol MMO série Co-Mg-Al	65

Seznam rovnic

Rovnice 1 Guerbetova reakce – Dehydrogenace	14
Rovnice 2 Guerbetova reakce – Aldolová kondenzace	15
Rovnice 3 Guerbetova reakce – Dehydratace	15
Rovnice 4 Guerbetova reakce – Hydrogenace	15
Rovnice 5 Příklad bočné reakce – disproportionace aldehydu	15
Rovnice 6 Braggův zákon	17
Rovnice 7 Kelvinova rovnice	21
Rovnice 8 BET izoterma (kde n_a – adsorbované množství molů, n_m – maximální množství molů v monovrstvě, p – aktuální tlak, p_0 – standardní tlak, C – konstanta)	22
Rovnice 9 BET izoterma v lineárním tvaru (kde n_a – adsorbované množství molů, n_m – maximální množství molů v monovrstvě, p – aktuální tlak, p_0 – standardní tlak, C – konstanta)	22
Rovnice 10 Princip TPR	27
Rovnice 11 Jednokrokový mechanismus redukce CuO	45
Rovnice 12 Dvoukrokový mechanismus redukce CuO	46
Rovnice 13 Dvoukrokový mechanismus redukce Co_3O_4	46

Seznam schémat

Schéma 1 Obecný vzorec LDH	3
Schéma 2 Hydrolyza močoviny	7
Schéma 3 Princip Sol-gel metody přípravy HT a směsných oxidů	8
Schéma 4 Obecné schéma Guerbetovy reakce (kde R_1 může být H, nebo pokračující uhlíkový řetězec)	14
Schéma 5 Příklady možných bočných reakcí	16
Schéma 6 Princip ICP-OES	19

Seznam zkratk

BJH – Barret-Joyner-Halenda method (Metoda Barreta, Joynera a Halendy)

ECD – Electron capture detector (Detektor elektronového záchytu)

FID – Flame ionization detector (Plamenový ionizační detektor)

FPD – Flame photometric detector (Plameno-fotometrický detektor)

GC – Gass chromatography (Plynová chromatografie)

ICP-OES – Inductively coupled plasma optical emission (Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)

LDH – Layered double hydroxide (podvojný vrstevnatý hydroxid)

MMO – Mixed metal oxide (Směsný oxid kovů)

MS – Mass spektrometry (Hmotnostní spektrometrie)

NLDFT – Non local density functional theory (Teorie nelokalizovaného hustotního funkcionálu)

TCD – Thermal conductivity detector (Tepelně vodivostní)

TGA – Thermogravimetric analysis (Termogravimetrická analýza)

DTGA – Differential thermogravimetric analysis (Diferenciální termogravimetrická analýza)

TPD – Temperature programmed desorption (Teplotně programovaná desorpce)

TPR – Temperature programmed reduction (Teplotně programovaná redukce)

TPO – Temperature programmed oxidation (Teplotně programovaná oxidace)

TPSR – Temperature programmed surface reaction (Tepelně programovaná povrchová reakce)

XRD – X-Ray diffraction (Rentgenová difrakční analýza)

1 Úvod

Pod pojmem podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH) jsou rovněž známy materiály hydrotalcitového typu, které spadají do skupiny aniontových jíílů obsahující vyměnitelné anionty. Jak již název předznamenává, jsou tyto materiály vystavěny z vrstev obsahující kationty, které lze kombinovat. Kde v mezivrstevnatém prostoru jsou kompenzující anionty. Díky této vlastnosti lze připravit širokou škálu těchto LDH a směsných oxidů z nich odvozených, což předznamenává velký potenciál pro využití v heterogenní katalýze a dalších průmyslových odvětvích. Kromě možnosti přípravy velkého množství druhů těchto směsných oxidů odvozených z LDH mají vliv na využití v praxi i fyzikální a chemické vlastnosti těchto materiálů, jako například molární poměr M^{2+}/M^{3+} , velký specifický povrch, krystalinita (podíl krystalické fáze), acidobazické vlastnosti a paměťový efekt. [1][2][3]

Konkrétně tato práce je zaměřena na využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v heterogenní katalýze, respektive směsných oxidů odvozených od těchto LDH, jako bifunkční acidobazické a redoxní katalyzátory v Guerbetově reakci. Kdy v této reakci byly studovány katalytické účinky na konverzi ethanolu na butanol. Výběr této reakce není náhodný díky dobré dostupnosti ethanolu. Ten lze získat například alkoholovým kvašením z cukerného roztoku, nebo přímo z přírodních surovin obsahující sacharidy.[4][5] Navíc butan-1-ol (dále jen butanol) je cenný produkt, jehož využití lze nalézt v palivech, dále jako surový materiál pro další výroby složitějších organických látek, nebo jako nekorozivní rozpouštědlo nemísitelné s vodou.[6] Pro výzkum těchto katalytických účinků byly pro tuto práci vybrány již zmíněné LDH, respektive směsné oxidy z nich odvozené. Ty byly modifikovány pomocí příměsí hliníku, mědi a kobaltu. Výběr mědi a kobaltu není náhodný, neboť tyto dva kovy jsou dobrými kandidáty pro katalýzu Guerbetovy reakce, a to díky jejich dobré katalytické aktivitě a vlastnostem, mezi něž patří zejména dehydrogenační a hydrogenační vlastnosti.[7] Konkrétně měď prokázala velkou selektivitu na butanol.[8] Od každé modifikace (Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al) byly připraveny 4 vzorky HT o různých molárních poměrech, přičemž hořčík byl vždy v poměru 2, hliník v poměru 1, ale poměr mědi byl měněn od 0,05 přes 0,1; 0,25; po 0,75. Rovněž tak molární poměr kobaltu byl měněn, stejným způsobem jako u mědi. Při syntéze HT dochází k modifikaci $Mg(OH)_2$ pomocí Al, Cu a Co, a to částečnou substitucí Mg^{2+} za Al^{3+} a Cu^{2+}/Co^{2+} , což vede ke vzniku pozitivně nabitých kationtových vrstev. Od těchto materiálů byly následně odvozeny jejich směsné oxidy (MO), které byly použity pro studium katalytického vlivu na Guerbetovu

reakci. Konkrétní důvody pro výběr těchto prvků budou blíže rozebrány v teoretické části ohledně LDH.

Jak je v předchozím odstavci zmíněno, tak butanol je cenou surovinou. Zejména v palivech, kde je využíván jako aditivum. Nahrává tomu výhoda oproti ethanolu v podobě vyšší hustoty energie, nižšímu tlaku nasycených par, menší rozpustnost vody oproti ethanolu.[5] Dále je využíván jako výchozí látka při syntéze dalších látek, rozpouštědlo (ředidlo) barev, nátěrů, laků, tuků, oleje, vosků, gumy a změkčovadel. Další využití našel butanol jako čisticí, leštidlo, součást kosmetických produktů, v textilním průmyslu k ochraně textilií. Z čehož vyplývá, že hlavními spotřebiteli butanolu je chemický, petrochemický, textilní a kosmetický průmysl.[6]

2 Teorie

2.1 Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH)

Podvojně vrstevnaté hydroxidy bývají rovněž označovány jako materiály hydrotalcitového typu. Obecný vzorec LDH lze zapsat následovně:

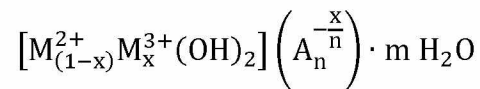
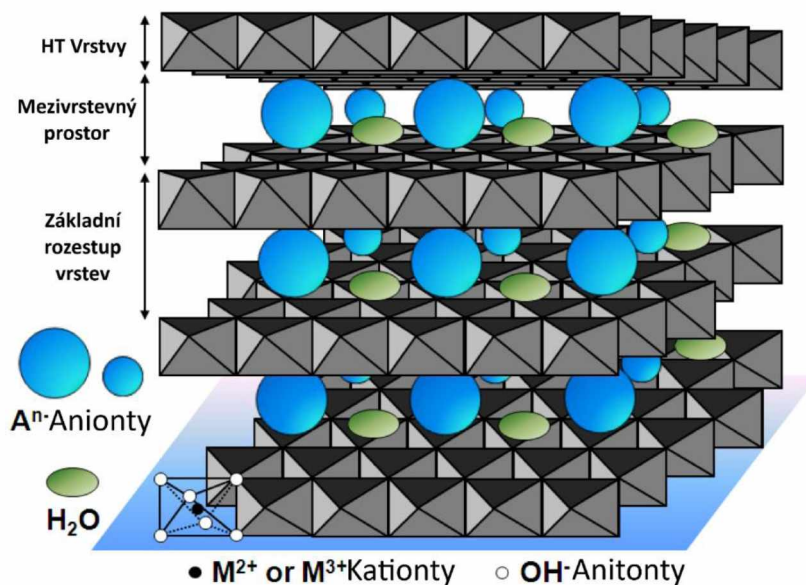


Schéma 1 Obecný vzorec LDH

(kde M^{2+} a M^{3+} značí kationty s dvojnou a trojnou vazbou, A značí anionty)

Hořčík je nejčastější zástupce dvojjazného kationtu (M^{2+}) ve struktuře LDH, ale jeho místo může být nahrazeno jiným dvojjazným kovem, jako například Co, Cu, Ni, Ca, Zn. Zatímco místo trojjazného kationtu může zaujmout například Fe, Cr, Al. Jak již bylo zmíněno, tak hydrotalcity tvoří vrstvenou strukturu, ve které se nachází vrstvy tvořené kationty, vzniklý prostor mezi těmito vrstvami vyplňují anionty. Vrstvy tvořené kationty M^{2+} a M^{3+} v různém poměru mají kladný náboj, který je kompenzovaný anionty v prostoru mezi vrstvami. Těmito anionty mohou být například CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- a OH^- . x ve vzorci je rovno molárnímu poměru $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$, čistí LDH fáze velmi často nabývá hodnot od 0,2 do 0,33. n představuje valenci A (aniontu). Vrstevnatou strukturu LDH propůjčuje brucit (chemicky $\text{Mg}(\text{OH})_2$), díky majoritnímu zastoupení hořčíku v LDH. Brucit krystalizuje v oktaedrálním uspořádání, v tomto tvaru následně krystalizují i vrstvy LDH. Kationty hořčíku jsou tedy umístěny ve vrcholech oktaedru, kde jsou koordinovány se 6 hydroxylovými anionty $[\text{Mg}(\text{OH})]^{6-}$. Pokud je část těchto hořečnatých kationtů nahrazena trojmocným kationtem, dojde k zisku kladného náboje, tím bývá často hlinitý kationt. [1–3, 9, 10]



Obrázek 1 Struktura LDH [11]

LDH obsahují dva typy OH^- iontů, první typ je zabudovaný v mezivrstvě LDH a představuje Brønstedova bazická centra. Oproti tomu druhý typ je součástí kationtové vrstvy a představuje slabá bazická Lewis centra. [12, 13] Obecně je uváděno, že čím větší je krystalinita, tím má materiál silnější zásadité vlastnosti. [14] Velikost aniontu a jeho náboje ovlivňuje mezivrstevaný prostor. Lze říci, že platí čím větší aniont a vyšší náboj tím jsou větší mezery mezi vrstvami. Z čehož vyplývá, že materiály pak mohou adsorbovat více molekul do mezivrstevného prostoru. [15]

Historie výše popisovaných LDH se začala psát okolo roku 1842 ve Švédsku, kdy byl objeven minerál, který bylo možno snadno rozdrtit na jemný, bílý prášek. Ve stejné době byl nalezen další LDH na bázi hořčíku a železa pyroaurit, u kterého byla pozorována podobná struktura s dalšími minerály podobné hydrotalcitu, ale obsahující jiné kovy. První exaktní vzorec byl prezentován profesorem minearologie E. Manassem z Florentské Univerzity. Roku 1942 připadlo další prvenství W. Feitknechtovi za syntézu sloučenin LDH typu, které pojmenoval podvojně vrstevnaté struktury.

První texty dostupné v otevřené literatuře zmiňující sloučeniny LDH typu byly publikovány v roce 1971, autorem byl Miyata, který se zabýval bazickou katalýzou. V roce 1975 autory Bröcherem a Kaempferem, kteří ve své práci popisovali hydrogenní katalýzu. [16]

Paměťový efekt

Jedná se o schopnost směsných oxidů obnovovat původní LDH strukturu. Tato schopnost se projeví při kontaktu s vodou (vzdušnou vlhkostí) a anionty. Začne tak docházet k adsorpci vody a dalších iontů, čímž je obnovena vrstevnatá struktura LDH materiálu.

Touto vlastností ale nedisponují všechny LDH materiály, resp. z nich odvozené směsné oxidy. Rovněž je tu limit v podobě teploty kalcinace, neboť od určité teploty vznikají spinely. Což jsou podvojně oxidy s obecným vzorcem $M^{2+}M_2^{3+}O_4$. Tuto formu oxidu nelze rehydratovat a směsný oxid tak ztrácí paměťový efekt.[3, 17]

2.2 Směsné oxidy (MMO)

Jedná se o oxidy obsahující dva nebo více druhů kationtů kovů, výjimečně mohou obsahovat jeden kov v různých oxidačních stavech.[18]

Jsou spjaty s LDH, neboť kalcinací při středně vysokých teplotách (350-600 °C) LDH lze relativně snadno získat směsné oxidy. Ta probíhá ve čtyřech krocích:

1. Do teploty 100 °C dochází k odpařování vody adsorbované na povrchu HT.
2. Dále pokračuje odpařování vody z prostoru mezi vrstvami kationtů, a to až do teploty 200 °C.
3. Při dalším zvyšování teplot, až do 350 °C, začne docházet k dehydroxylaci a uvolnění aniontů z aniontové vrstvy a LDH začnou ztrácet svoji strukturu (přehází na MMO).
4. Dekarbonizace probíhá až do teploty 450 °C. Rovněž LDH stále přechází na MMO, až do teploty 600 °C.

LDH tak ztrácejí svoji strukturu a přecházejí na oxidovou formu. Může dojít k nežádoucímu vzniku spinelové struktury, které se začínají formovat při teplotách nad 700 °C až 800 °C a je typická pro dvojmocné a trojmocné kationty. Nejprve při nižších teplotách vzniká nestechiometrická spinelová fáze, zatímco přebytečný kation se nachází mimo krystalovou mřížku, kde během kalcinace přechází na směsný oxid. Rovněž nestechiometrická spinelová struktura mění svoje uspořádání s vyšší teplotou, a to přechodem na stechiometrickou formu. Tvorba spinelové struktury byla potvrzena pro Zn-Al, Mg-Al a Mg-Fe, zatímco Ca-Al tuto strukturu netvoří. Tyto struktury brání opětovné rehydrataci MMO na LDH formu. Proto je teplota kalcinace plánována tak, aby docházelo ke vzniku aktivní formy, v případě této práce se jedná o směsný oxid kovů. [19–21]

MMO obsahují Lewisova bazická a kyselá centra, v tomto případě ale Lewisovská. Bazická centra lze rozdělit na 3 druhy, a to slabá bazická centra (OH^-), středně bazická ($\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ a $\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-}$ páry) a silně bazická (izolované O^{2-}). Distribuce těchto center je dána molárním poměrem dvoj- a troj-mocných kationtů. [13, 17] Kyselá centra představují nenasycené kationty kovů na povrchu oxidu. [22]

Vliv složení

MMO o složení Mg-Al obsahují pouze acidobazická centra, která se uplatňují v Guerbetově reakci. V této práci budou studovány katalytické účinky MMO o složení sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al. V případě první série dochází k substituci Mg^{2+} pomocí Cu^{2+} . Touto substitucí dojde k vytvoření redoxních center, které snižují aktivační energii dehydrogenace a hydrogenace. Rovněž substitucí Co^{2+} za Mg^{2+} u série Co-Mg-Al dojde k vytvoření redoxních center. Kromě vytvoření redoxních center může Cu a Co upravovat i acidobazické vlastnosti. [5, 7, 23]

2.3 Přípravy hydrotalcitových materiálů a směsných oxidů

Pro získání LDH a MMO lze využít tři hlavní způsoby přípravy, a to jsou koprecipitace, sol-gel a hydrotermální syntéza.

➤ Koprecipitace

Koprecipitace probíhá z anorganických solí v alkalické prostředí, za konstantního pH. To musí být pečlivě zvoleno, aby došlo k vysrážení všech druhů kationtů v reakčním roztoku. Pro srážení jednotlivých hydroxidů se nejčastěji využívá rozmezí pH 8-10, toto rozmezí může být rovněž využito pro syntézu většiny LDH. Dalším vlivem na výsledný produkt je nasycenost roztoku anorganickými solemi, ve kterém probíhá srážení. Nasycení roztoku ovlivňuje velikost a morfologii částic precipitátu. Syntéza hydrotalcitů z málo nasycených roztoků vede k více krystalickým produktům než u hodně nasycených roztoků.

V případě LDH příprava končí po separaci produktu z reakčního roztoku. Jakožto izolační metoda se používá filtrace. Pokud chceme získat směsný oxid je po izolaci zařazena kalcinace, kdy dojde ke kompletní dehydrataci hydrotalcitové formy, které tak přejde na finální oxidovou formu. [24, 25]

Do koprecipitace můžeme kromě základní metody, kdy ke srážení slouží například NaOH, zahrnout i homogenní srážení močovinou, kde je již zmíněná báze nahrazená právě močovinou.

➤ Srážení pomocí močoviny

Jak je v předchozím odstavci předesláno, tak při této přípravě hydrotalcitových materiálů je nahrazena báze alkalických kovů, jako např. NaOH, KOH, za močovinu. Jedna z výhod použití močoviny je její vysoká rozpustnost ve vodě a kontrolovaná (postupná) hydrolyza, která udržuje stabilní pH po celou dobu srážení. Hydrolyza probíhá dle následujícího Schéma 2.

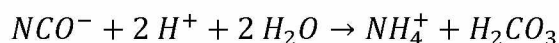
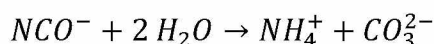
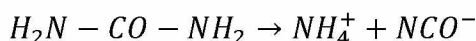


Schéma 2 Hydrolyza močoviny

Další výhodou použití močoviny je snadné promytí získané sraženiny od zbytků močoviny. Zatímco při použití bází alkalických kovů nemusí dojít k dokonalému promytí sraženiny, ta může obsahovat zbytky alkalických kovů, které by mohly negativně ovlivňovat využití syntetizovaného materiálů. Dále umožňuje přípravu čisté HT fáze, které není možné připravit pomocí jiných metod syntézy, jako Mg-Al v poměru 1:1 a Ni-Al v poměru 2:1 a 3:1. Rovněž umožňuje přípravu LDH s vysokou hustotou náboje, které nelze jinými metodami docílit. [25]

➤ Hydrotermální metoda

Princip této metody spočívá v reakci za vysoké teploty a tlaku ve vodném roztoku. Teploty se pohybují nad bodem varu vody a teplotou rozkladu daného HT. Zatímco tlak může dosahovat hodnoty až 15 MPa. Tyto podmínky předurčují použití autoklávu. Touto metodou lze dosáhnout lepší krystalinity, uniformity a homogenity částic. Další výhodou je možnost použití levných surovin.[25–27]

➤ Sol-gel

Další metoda přípravy LDH a směsných oxidů je sol-gel metoda sestávající se ze syntézy amorfního gelu, jeho následné dehydratace při relativně nízkých teplotách. Prekurzor se volí dle požadovaného produktu, nejlepšími jsou alkoxidy, které snadno podléhají hydrolyze a kondenzaci na produkt. Což má za následek vysokou čistotu a kontrolu nad formou syntetizovaného podvojného vrstevnatého hydroxidu nebo směsného oxidu.[24, 25]

Pro sol-gel metodu lze využít alkoxidy kovů, které jsou zároveň nejlepší výchozí surovinou pro tuto metodu, a to díky tomu, že nejsou stabilní v protických rozpouštědlech a snadno podléhají hydrolyze. Tímto rozpouštědlem je nejčastěji voda, vodné roztoky. Snadno tak dochází ke

kondenzaci hydroxidů nebo oxidů. Další výhodou je jejich těkavost, kterou lze využít k přípravě velmi čistých výchozích alkoksidů pomocí destilace. Naopak nevýhodou může být skupenství, ve kterém se alkoksidy nacházejí. Některé alkoksidy mohou mít vysoké teploty tání (přes 100 °C), jako například ethoxid hlinitý s teplotou tání 130 °C, ethoxid železitý, jehož teplota tání je 120 °C a isopropoxid hlinitý o teplotě tání 118,5°C. Zatímco další alkoksidy mohou mít při těchto teplotách již přecházet do plynného skupenství, jako například alkoksid boritý a antimonitý s teplotami varu 117,4 a 95 °C.[26] Nebo i vysokou cenu výchozích surovin lze považovat za nevýhodu. [28] Proto se místo alkoksidů těchto kovů využívají jejich soli nebo i hydroxidy. Postup přípravy je obdobný klasické sol-gel metodě. Do alkoholového, nebo vodného roztoku jsou přidány alkoksidy, soli nebo hydroxidy kovů a je provedena hydrolyza. [24, 25]

Reakci lze zapsat následovně:

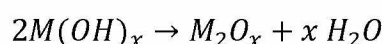
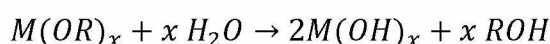


Schéma 3 Princip Sol-gel metody přípravy HT a směsných oxidů

Jak lze vidět na reakčním schématu, tak vedlejším produktem této syntézy je alifatický alkohol, který lze relativně snadno odstranit pomocí destilace.

Další modifikace sol-gel metody může být například citrátový způsob. Ten vyžaduje přípravu roztoku, který obsahuje kationty daných kovů a polyfunkční organické kyseliny, jako např. kyselina citrónová, jablečná, vinná, atd. [24, 25]

➤ **Další možnosti příprav LDH a MMO**

Přípravy mletím jsou nejjednodušší způsob přípravy LDH a smíšených oxidů (směs několika oxidů, např. CuO a MgO). Spočívá v míchání, mletí a kalcinaci oxidů, podvojných vrstevnatých hydroxidů nebo jejich solí. V případě smíšených oxidů se míchají jednotlivé oxidy. Jedná se však o mechanickou směs o různém poměru již zmíněných surovin. To ale znamená, že výsledné LDH a smíšené oxidy se svými vlastnostmi a čistotou liší od čistých LDH a MMO syntetizovaných jednou z výše uvedených metod. Jednoduchost metody má řadu nevýhod, například mletí částic s průměrem pod 1 μm je technicky obtížné, dále homogenita a čistota produktu není na vysoké úrovni v porovnání s ostatními metodami přípravy. Avšak mletím lze získat směs částic s širokou distribucí průměru. Dalším úskalím je kalcinace, která může být

v některých případech energeticky i finančně náročná, jako v případě směsného oxidu hořčíku a hliníku.[24]

Z dalších metod lze zmínit například syntézu pomocí mikrovlnného záření a vymrazovací metodu. [24]

2.4 Použití hydrotalcitových materiálů a směsných oxidů

Jak je v úvodu předznamenáno, tak LDH a z nich odvozené MMO mají široké použití. Jde o využití průmysl, od dekontaminace vody, separační a membránové technologie, filtrace, čištění až k syntéze chemických látek. V chemického průmyslu se široce využívají jako katalyzátory, nosiče a prekurzory katalyzátorů, adsorbenty.

LDH našly široké uplatnění v chemickém průmyslu díky svým specifickým vlastnostem. Hlavními jsou flexibilita brucitových vrstev, aniontová výměna. Což je umožněno díky již zmiňované snadné modifikaci složení LDH a MMO z nich odvozených. Z využití LDH lze uvést např. výrobu polymerů, kde slouží jako aditiva/plniva snižující kyselost výsledného polymeru, nebo jako stabilizátor, např. u výrobků z PVC.[1, 10, 29] Ve farmacii se využívají jako nosiče aktivních komponent, které jsou zabudovány do struktury LDH pomocí iontové výměny. Jako například některá antibiotika, nebo ibuprofen.[1, 30] Používají se i k řízenému uvolňování léčiv. [31]

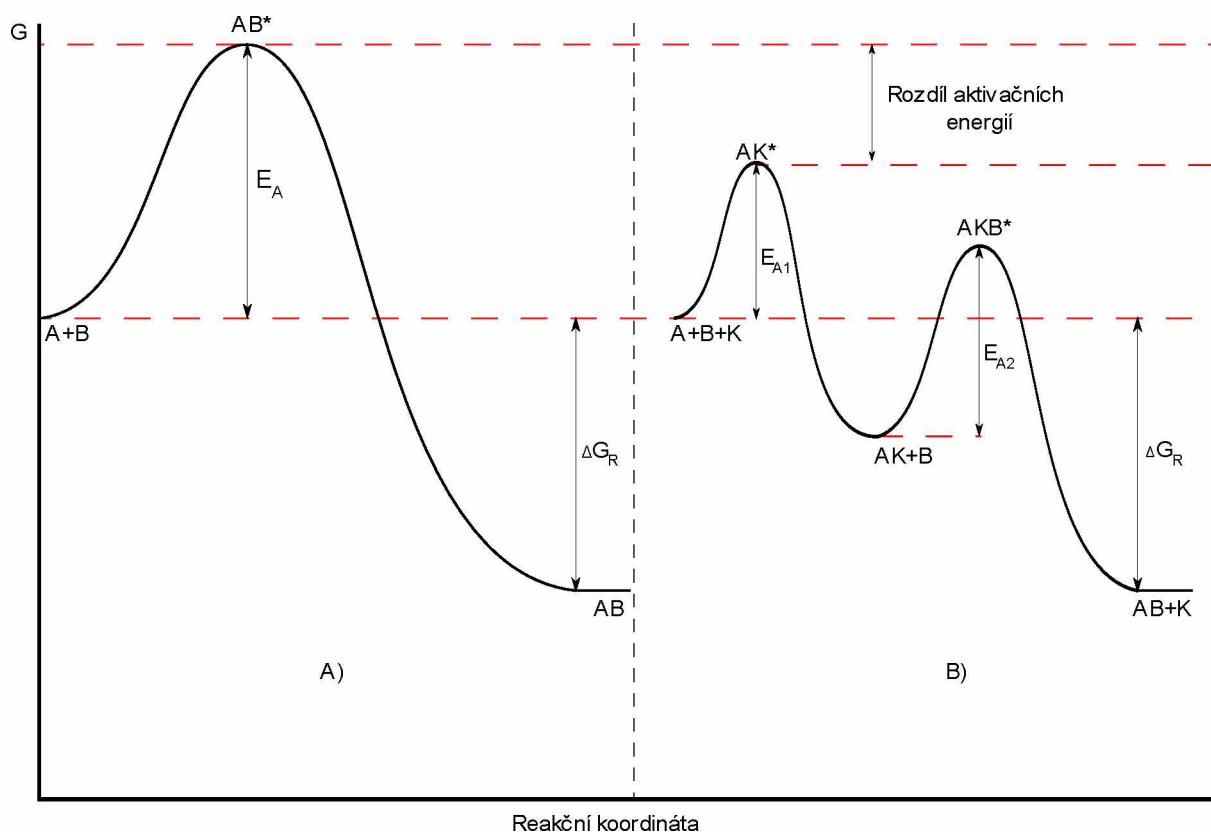
Využití MMO je úzce spjato s použitím LDH. Díky velkému měrnému povrchu (desítky až stovky $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), s tím spojenou vysokou adsorpční kapacitu, široké distribuci pórů s maximem v oblasti mezopórů, dobře dispergované kationty kovů v mřížce. Dále díky acidobazickým vlastnostem a paměťovému efekt. Dále i velké množství strukturálních defektů/zlomů, které dávají vznik silným bazickým centrům, která představují nenasycené anionty kyslíku. [32] MMO rovněž lze kombinovat s dalšími materiály, např. impregnací kovů. Nejrozšířenějším použitím je čištění spalin a ovzduší. [33] Dalším možné využití se jeví ve fotokatalýze, kde ale efektivita MMO je alespoň prozatím nízká. Nicméně u MMO modifikovaných titanem došlo ke značnému zvýšení fotokatalytických vlastností, což lze ještě zvýšit kalcinací při vysokých teplotách (400°C). Tehdy může dojít k disperzi dopovaného kovu ve směsném oxidu. [34, 35]

Z vlastností výše popsaných vyplývá, že LDH a MMO mají velký potenciál pro využití v syntéze chemických látek. Jedná se o reakce, jako například aldolová kondenzace, Guerbetova reakce, Knoevenagelova kondenzace, Claisen-Schmidtova kondenzace, Michaelova adice, transesterifikace triglyceridů.[19, 25]

2.5 Katalýza

V chemii lze pod pojmem katalýza chápat zvýšení rychlosti chemické reakce přidáním chemické látky, nebo-li katalyzátoru, do reakční směsi. Ale rovnováha reakce zůstane nezměněna. Další specifikem katalýzy je, že katalyzátor v ideálním případě vstupuje do reakce a vystupuje z reakce v nezměněné formě.

Během nekatalyzované reakce například látky A a B dochází k vytvoření aktivovaného komplexu AB^* , který má relativně vysokou aktivační energii. Tento aktivovaný komplex dále přechází na finální produkty P. Oproti tomu u katalyzovaných reakcí dochází nejprve ke vzniku aktivovaného komplexu látky A a katalyzátoru K (AK^*), aktivační energie potřebná ke vzniku tohoto aktivovaného komplexu je podstatně nižší, než tomu bylo v případě nekatalyzované reakce. Následuje reakce komplexu AK s látkou B, kdy dochází ke vzniku produktů a zároveň uvolnění katalyzátoru v nezměněné formě. Katalyzátor tak může znovu vstoupit do reakce a katalyzovat ji.



Graf 1 Katalýza; A) Průběh reakce bez, B) Průběh katalyzované reakce;
(E_A představuje Gibbsovu aktivační energii reakce; E_{A1} a E_{A2} představují Gibbsovu aktivační energii jednotlivých kroků katalyzované reakce; AB^* , AK^* a AKB^* – aktivované komplexy; G – Gibbsova energie; ΔG_R – Změna Gibbsovy energie reakce)

Katalýzu lze rozdělit z několika hledisek. Dle skupenství katalyzátoru a reakční směsi, na homogenní, kdy se katalyzátor nachází ve stejné fázi jako reakční směs, nebo heterogenní katalýzu, kdy se katalyzátor nachází v rozdílné fázi oproti reakční směsi. Dále lze rozdělit katalýzu dle mechanismu katalýz, například lze uvést:

- Acidobazické
- Redoxní
- Koordinační

Speciálním případem je enzymatická katalýza.

Další dělení katalyzátorů z pohledu katalyzovaných reakcí (např.):

- (De)hydrogenační
- Adiční
- Esterifikační
- Izomerizační
- Krakovací

Díky tomuto výše popsanému vlivu katalyzátoru na průběh reakce našla katalýza široké uplatnění v chemické, rafinérském průmyslu, nebo při výrobě polymerů, 85 % – 90 % výrob má zařazený alespoň jeden krok, který zahrnuje katalýzu. V současné době má katalýza velký význam i v environmentální chemii. LDH a odvozené MMO lze využít např. jako sorbenty plynů (např. SO₂, NO₂, H₂S, NH₃ a merkaptátů), nebo organických látek (např. oleje, barviva, fenoly, aminy), a to především díky jejich velké sorpční kapacitě a již zmiňovanému paměťovému efektu. [36–38]

2.5.1 Homogenní katalýza

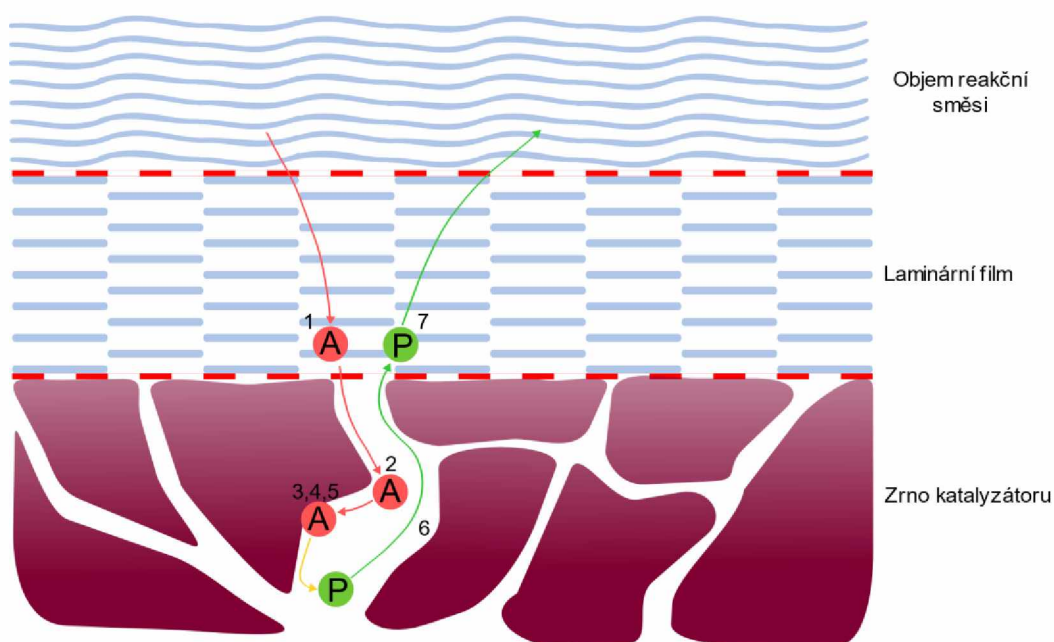
Homogenní katalýza se vyznačuje tím, že katalyzátor a reakční směs tvoří jednu fázi. Každá molekula katalyzátoru může tedy tvořit aktivní centrum, kde může docházet k tvorbě aktivovaných komplexů. Což je jedna z výhod homogenní katalýzy. Další výhodou je vyšší aktivita a selektivita ve srovnání s heterogenní katalýzou. Homogenní katalýza má rovněž i nevýhody. Například lze uvést nevhodnost využívaných materiálů, náročná separace a recyklace katalyzátoru, koroze aparatury. [4, 37, 39, 40]

2.5.2 Heterogenní katalýza

Jak je v rozdělení katalýzy uvedeno, u heterogenní katalýzy katalyzátor a reakční směs se nacházejí ve dvou rozdílných fázích. Katalyzátor se nejčastěji vyskytuje jako pevná fáze, zatímco reakční směs ve fázi kapalné nebo plyné. Jelikož se katalyzátor a reakční směs nachází v rozdílných fázích předznamenává, že k vlastní reakci dochází na povrchu katalyzátoru (fázovém rozhraní). Proto lze proces heterogenní katalýzy rozdělit do sedmi elementárních kroků:

1. Transport hmoty – Nejprve musí dojít k transportu hmoty z objemu plyné (kapalné) fáze ke vnějšímu povrchu katalyzátoru.
2. Difuze – Reakční složky difundují skrz póry na povrchu katalyzátoru.
3. Adsorpce – Po difuzi dochází k adsorpci jedné reakční složky na aktivní centrum katalyzátoru.
4. Chemická reakce – Jakmile dosedne chemická látka na katalyzátor může dojít k reakci mezi katalyzátorem a danou látkou.
5. Desorpce – Po proběhnutí reakce dojde k desorpci plyných (kapalných) produktů.
6. Difuze – Vzniklé produkty musí opustit póry katalyzátoru, zde se uplatní rovněž difuze.
7. Transport hmoty – Produkty difuzí dopravené na povrch katalyzátoru přechází z povrchu katalyzátoru do objemu reakční směsi. [36]

Tyto kroky jsou shrnuty v následujícím Obrázek 2.



Obrázek 2 Heterogenní katalýza – princip (pro reakci $A + B \rightarrow P$) [36]

Hlavní výhodou heterogenní katalýzy je snadná separace katalyzátoru z reakční směsi, která může být realizována např. filtrací. Což přispívá k ekologičtější chemii. S rostoucí teplotou jsou stabilní a lze je použít pro katalýzu reakcí za vysokých teplot (až stovky °C, např. výroba amoniaku[41]). Nejsou korozivní vůči aparatuře, ve které probíhá reakce. Naopak nevýhodou je omezení katalýzy pouze na povrch heterogenního katalyzátoru. Může tak docházet k zahlcení povrchu katalyzátoru reakčními komponentami, a tím pak dochází k poklesu reakční rychlosti. [4, 42]

Jedním z nejrozšířenějších použití heterogenní katalýzy je čištění spalin vypouštěných do ovzduší od CO, SO₂, NO_x, které jsou produkovány dopravou, elektrárnami a výrobními podniky. Pro tyto účely se používají heterogenní katalyzátory obsahující např. Pt, Pd, Ru, Ir, MnO₂, CuO, Fe₂O₃, které mohou být kombinovány s dalšími prvky nebo sloučeninami, jako např. Al₂O₃. [33]

Dále v chemickém průmyslu k výrobě již zmíněného NH₃, který je výchozí surovinou mnoha dalších výrob. Pro katalýzu této výroby se používá katalyzátor na bázi houbovitého železa, které je doplněno o různé promotory. [43] Dalšími kovy využívanými v chemickém průmyslu je např. Ni, který se využívá k výrobě syntézního plynu (CO + H₂). Pt a Rh pro výrobu HNO₃, Ag na alumině k výrobě ethylenoxidu. Podobně se využívá V₂O₅ na alumině k výrobě H₂SO₄. A zeolity ke krakování sloučenin nacházejících se v ropě. Toto je jen několik málo příkladů heterogenní katalýzy v chemickém průmyslu. [44] Další využití jsou předmětem výzkumu, jako v případě této práce je studováno využití podvojných vrstevnatých hydroxidů, respektive směsných oxidů z nich odvozených pro valorizaci ethanolu na cenné produkty.

2.6 Guerbetova reakce

Tato reakce je pojmenována po svém objeviteli Marcelu Guerbetovi, který v roce 1890 studoval kondenzaci dvou molekul butan-1-olu na 2-ethylhexan-1-ol. Přičemž poprvé se objevila ve francouzském časopisu Comptes Rendus. Jedná se o relativně složitou reakci, u které je zapotřebí katalyzátoru pro dosažení lepších hodnot konverze ethanolu a selektivity na butanol. U těchto katalyzátorů je žádoucí přítomnost kyselých a bazických center, dále pak redoxních center spojených s hydrogenačními/dehydrogenačními vlastnostmi. Široké rozpětí užitých podmínek (teplota, tlak), při zkoumání vlivu na katalýzu Guerbetovy reakce, však ztěžuje vzájemné porovnání publikovaných katalyzátorů. [5, 45, 46]

Pro výzkum optimalizace Guerbetovy reakce bylo využito poměrně široké spektrum zkoumaných katalyzátorů, jako např. směsné oxidy kovů (zejména směsné oxidy hořčíku a

hliníku), [47, 48] fosfáty kovů, hydroxyapatit,[5] které bývají modifikované přechodovými (často ušlechtilými) kovy. V případě této diplomové práce se jedná o směsné oxidy odvozené z hydrotalcitových materiálů modifikovaných mědí a kobaltem. Modifikování směsných oxidů Mg:Al pomocí mědi s sebou přináší zlepšení hydrogenačních a dehydrogenačních vlastností. Lze tak zlepšit dehydrogenaci ethanolu v prvním kroku reakce, ale i hydrogenaci krotonaldehydu na butanol v posledním kroku Guerbetovy reakce. Doposud však nebyl prozkoumán celkový potenciál modifikování Mg:Al hydrotalcitových materiálů mědí. Rovněž byly pozorovány i příznivé účinky kobaltu na katalýzu Guerbetovy reakce. Jeho přidání do hydrotalcitových materiálů by mohlo zlepšit již tak dobrou katalytickou aktivitu těchto materiálů.

Obecně Guerbetova reakce spočívá v katalytické konverzi primárního alkoholu na beta-alkylovaný dimerní alkohol za současného uvolnění molekuly vody. To se jeví jako relativně přímá cesta, ale vzhledem k tomu, že se velmi často používají teploty v teplotním intervalu 200 – 300 °C [49–51] a vysoké tlaky (např. 16 MPa), naskýtá se během reakce prostor pro vznik velkého množství vedlejších produktů, které tak snižují selektivitu na žádaný vyšší alkohol.[52]

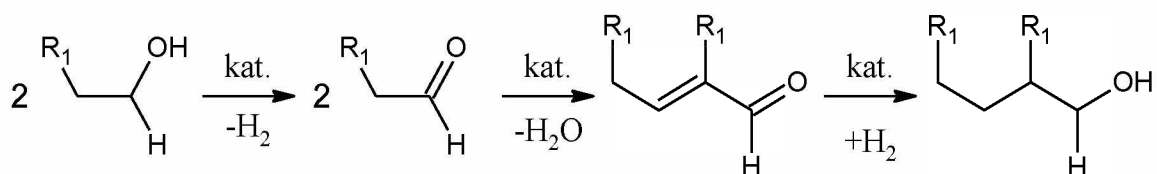
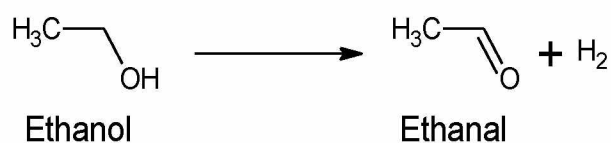


Schéma 4 Obecné schéma Guerbetovy reakce (kde R₁ může být H, nebo pokračující uhlíkový řetězec)

V případě této diplomové práce se jedná konkrétně o konverzi ethanolu na butan-1-ol. Celkový průběh reakce lze rozdělit do po 4 sobě jdoucích kroků.

1. Krok – Dehydrogenace

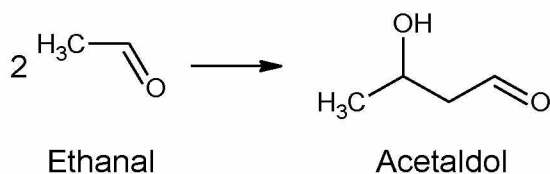
V prvním kroku dochází k dehydrogenaci výchozího nižšího alkoholu na aldehyd za uvolnění molekuly vodíku (Rovnice 1), která se ve čtvrtém kroku spotřebuje k hydrogenaci ketolátky vzniklé aldolovou kondenzací. Na katalýze tohoto kroku se podílejí redoxní centra, ale za vysokých teplot (nad 250 °C) se mohou podílet i bazická centra. [23, 53]



Rovnice 1 Guerbetova reakce – Dehydrogenace

2. Krok – Aldolová kondenzace

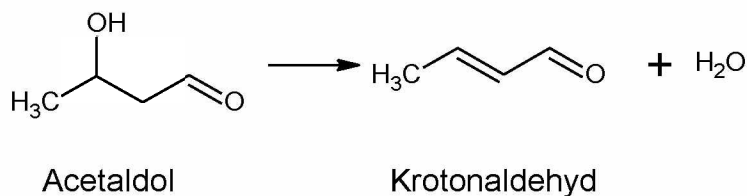
Druhý krok spočívá v reakci dvou molekul aldehydu (Rovnice 2). Tento reakční krok je katalyzován bazickými centry. [53]



Rovnice 2 Guerbetova reakce – Aldolová kondenzace

3. Krok – Dehydratace

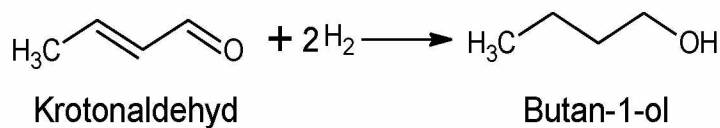
V tomto kroku dochází k odštěpení molekuly vody z ketolátky vzniklé ve druhém kroku (Rovnice 3). Toto odštěpení vody rovněž posouvá rovnováhu směrem k požadovaným produktům. Dehydrataci katalyzují kyselá centra. [23, 53]



Rovnice 3 Guerbetova reakce – Dehydratace

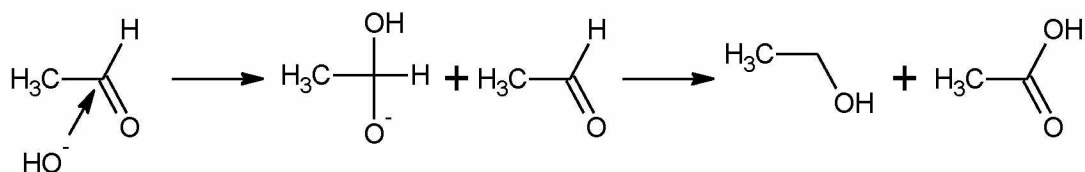
4. Krok – Hydrogenace

Jak již bylo zmíněno výše, v tomto kroku dochází k využití v prvním kroku uvolněného vodíku k hydrogenaci ketolátky vzniklé v prvním kroku (Rovnice 4). Na opětovné hydrogenaci se opět podílejí redoxní centra. [23, 53]



Rovnice 4 Guerbetova reakce – Hydrogenace

Kromě Guerbetovy reakce, která je popsána výše, běží i řada jiných reakcí (bočné, následné). Příkladem je disproportionace aldehydu na výchozí produkt a příslušnou kyselinu.



Rovnice 5 Příklad bočné reakce – disproportionace aldehydu

Dalším příkladem mohou být následné/bočné reakce během hydrogenace ketolátky.

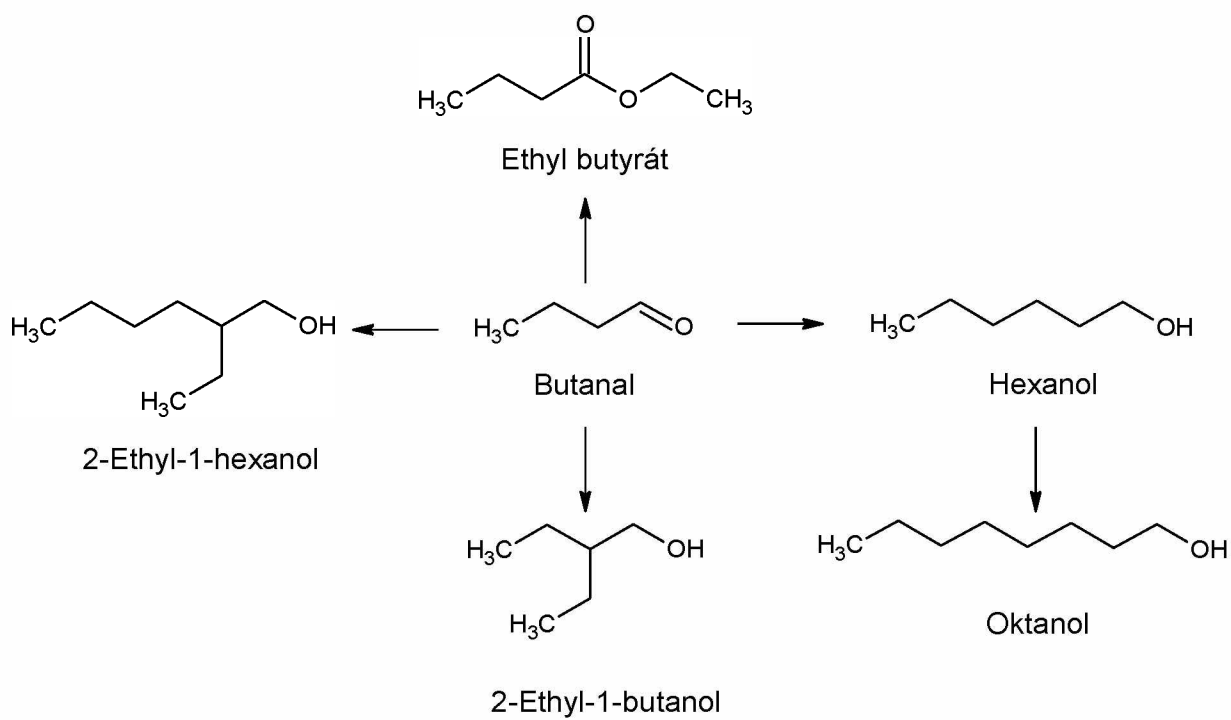


Schéma 5 Příklady možný bočných reakcí

2.7 Analytické metody

Pro analýzu/charakterizaci připravených hydrotalcitových materiálů byly vybrány následující analytické metody: rentgenová difrakční analýza (XRD), emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), termogravimetrie (TG), teplotně programovaná desorpce (TPD) a pro analýzu produktů reakce plynová chromatografie (GC).

2.7.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Jedná se o metodu určení atomové a molekulové struktury. Může být využita ke kvalitativnímu i kvantitativnímu stanovení složení látek.

Princip této metody spočívá v difrakci rentgenového paprsku, který obsahuje několik spektrálních linií o přesně měřitelných vlnových délkách. Tyto vlnové délky jsou dány materiálem anody. Nejprve tedy dojde k emitaci elektronů z katody, které jsou následně urychleny vysokým napětím (50-60 kV). Pak dopadají na anodu, kde dojde nárazem k emitaci spojitého a charakteristického záření. Charakteristické záření vzniká dopadem vysokoenergetických elektronů na atomy anody, kde dochází k vyražení elektronů z vnitřních elektronových slupek elektronového obalu. Vzniklou mezeru přeskokem zaplňují elektrony z vyšších energetických hladin nebo elektrony volné. Těmito přeskoky vzniká rentgenové záření s přesně danou vlnovou délkou, typickou pro daný materiál. Oproti tomu brzdné záření vzniká zpomalováním nabitých částic, v tomto případě elektronu, když je vychýlena jinou nabitou částicí, tou může být jádro atomu. Následně je pomocí filtrů vybráno monochromatické záření pro difrakci na vzorku. Při dopadu tohoto záření dochází k difrakci záření na atomech, které tvoří krystalickou mřížku. Ty se tak stávají zdrojem rentgenového záření o stejné vlnové délce jako záření ze zdroje, ale šíří se jiným směrem. Dochází tedy k odrazení rentgenových paprsků na úrovni krystalické mřížky. Tento děj je popsán Braggovým zákonem, který je shrnut v následující Rovnice 6.

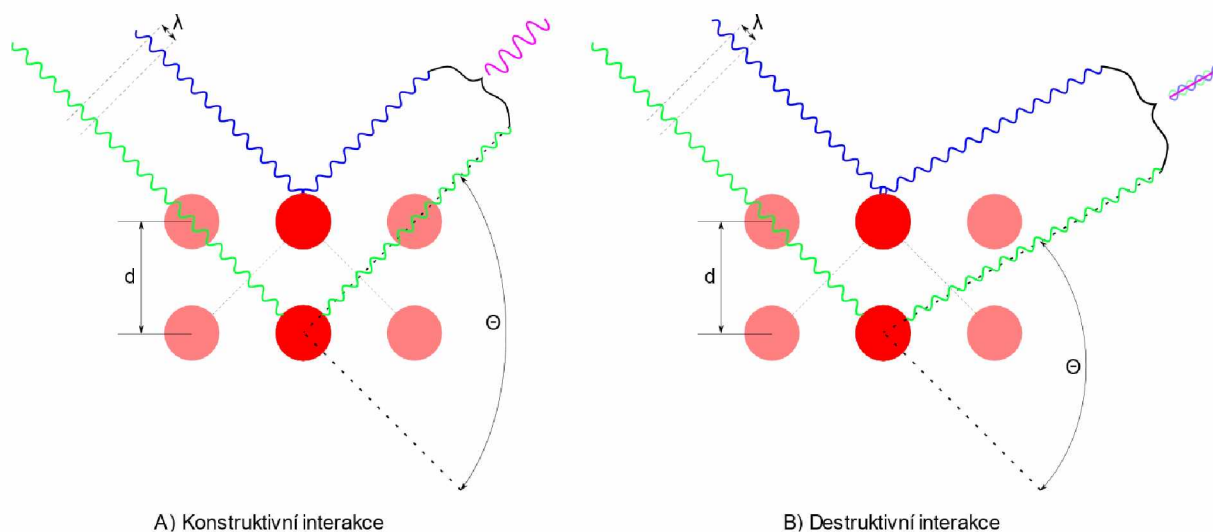
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Rovnice 6 Braggův zákon

(n – násobek vlnové délky; λ – vlnová délka; d – mezivířinná mřížková vzdálenost; θ – difrakční úhel)

Tyto paprsky mezi sebou rovněž interagují a dochází ke konstruktivní interferenci, kdy dochází ke skládání jednotlivých vln, neboť jednotlivé vlny se nachází ve stejné fázi. Rovněž může docházet i k destruktivní interferenci, což je přesný opak konstruktivní interference a dochází k vynulování výsledné amplitudy, jak je znázorněno na Obrázek 3. Tudiž lze zaznamenávat

intenzitu tohoto difraktovaného záření v závislosti na úhlu, pod kterým se nachází zdroj záření a detektor. [37, 54, 55]



Obrázek 3 Princip XRD

(λ – vlnová délka; d – mezivrstevná mřížková vzdálenost; θ – difrakční úhel)

Samotný přístroj se skládá ze zdroje rentgenového záření, kterým je rentgenka, kde dochází k emisi elektronů, jak je popsáno výše. Dále filtru (monochromátoru), přes který dopadá paprsek rentgenového záření na vzorek. Ze vzorku pak putuje paprsek až na detektor, který zaznamenává intenzitu záření. [56]

Využití našla tato metoda v identifikaci neznámých krystalických materiálů, jako například minerály, anorganické sloučeniny. Toho lze využít například v geologii, pro studium nových materiálů, dále v průmyslu a při ochraně životního prostředí.[54] Pro ověření struktury materiálu lze využít tzv. práškové XRD metody.

2.7.2 Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES)

Jedná se o analytickou metodu využívající indukčně vázané plazma, odtud název emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. V současnosti se jedná o jednu z nejvšestrannějších analytických metod, neboť umožňuje analyzovat téměř všechny doposud známé prvky periodické tabulky, které mohou být převedeny do roztoku. Díky nízké mezí detekce lze tuto metodu využít pro stopovou analýzu prvků. Tato nízká mez je způsobena vysokou teplotou plazmatu, která může být až 10 000 K.

Vznik plazmatu probíhá v plazmovém hořáku. Do tohoto hořáku je přiváděn argon, jakožto snadno ionizovatelný plyn. Jakmile začne procházet plazmovou hlavici, je na cívku, okolo této hlavice, aplikována radiofrekvenční energie, což vede ke vzniku vysokofrekvenčního

střídavého proudu. Tento střídavý proud zapříčiní vznik silného elektromagnetického pole, kde dojde k aplikaci vysokonapěťového pulzu z Teslova generátoru na argon. Pulz způsobí odtržení elektronů z některých atomů plazmatu. Tyto elektrony jsou urychleny magnetickým polem a následně předají svoji energii srážkami s dalšími molekulami argonu, které pak uvolňují další elektrony. Tyto srážky pokračují řetězovou reakcí a tvoří prstencové plazma, které je složeno z neutrálních atomů, kladně nabitých iontů argonu a elektronů.

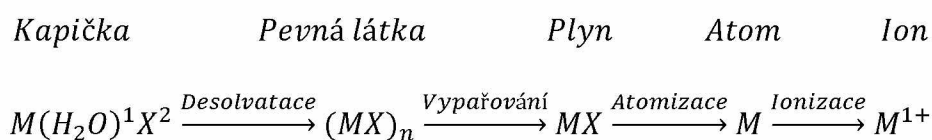


Schéma 6 Princip ICP-OES

Aby bylo možné prvek ionizovat v plazmovém hořáku, musí být vzorek upraven pro analýzu pomocí ICP. Příprava spočívá v převedení vzorku do roztoku, který pak lze snadno dopravit do zmlžovače a převést na aerosol. [57–60]

2.7.3 Chromatografie

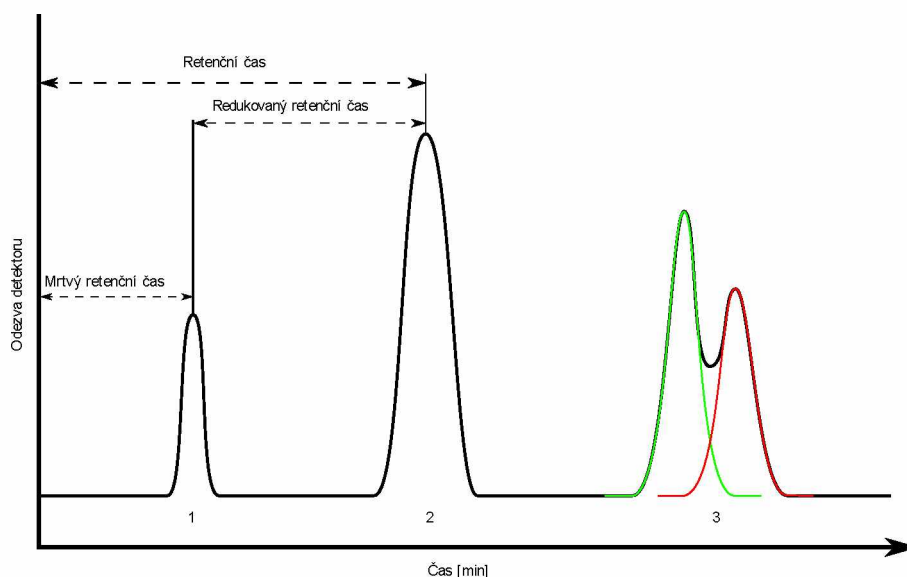
Jedná se o separační analytickou metodu sloužící k rozdělení složek, ze kterých je vzorek složen. Základním principem metody je interakce mobilní fáze, obsahující vzorek, se stacionární fází. Rozdělení jednotlivých složek je možné díky jejich rozdílné afinitě vůči stacionární fázi, a umožňuje jejich samostatnou detekci na detektoru umístěném za stacionární fází. Jelikož v této práci je využívána pouze plynová chromatografie, bude detailněji rozebrána pouze tato technika.

Plynová chromatografie (GC)

Tento druh chromatografie je specifický přítomností nosného plynu, jakožto mobilní fáze. Aby bylo možné dělení vzorku, tak musí být rovněž v plynném skupenství. Což ale neomezuje použití této chromatografie pouze na plynné vzorky, lze analyzovat i vzorky v kapalném skupenství. V jejich případě dojde před vstupem do kolony se stacionární fází k zplynění vzorku. Toho je dosaženo vyhřátím komory umístěné před separační kolonou na vhodnou teplotu. V obou případech pak dochází k unášení vzorku nosným plynem na kolonu, kde dojde k jeho rozdělení na jednotlivé složky. Samotná kolona je umístěna v termostatu, jehož teplota je nastavena na teplotu v blízkosti středního bodu varu měřených látek. Jakmile se vzorek ocitne v blízkosti náplně kolony, začne se dělit na jednotlivé složky, a to na základě jejich rozdílné interakce se stacionární fází. Složky se pak postupně uvolňují a putují v ideálním případě jednotlivě na detektor. Existují látky, které nemusí se stacionární fází interagovat, této vlastnosti

se využívá ke stanovení tzv. mrtvého retenčního času. Tímto pojmem je označován čas potřebný k překonání vzdálenosti od místa nástřiku přes kolonu až na detektor. Detektorem může být např. plamenový ionizační detektor (FID), tepelně vodivostní (TCD), detektor elektronového záchytu (ECD) a plameno-fotometrický detektor (FPD).[61]

Finální záznam z chromatografického měření se nazývá chromatogram, kde je přítomnost jednotlivých složek zachycena v podobě píků.



Graf 2 Typický záznam plynové chromatografie

Na Graf 2 jsou znázorněny tři případy, kdy případ 1 je odezva pro látku, která neinteraguje se stacionární fází a slouží k určení již zmiňovaného mrtvého retenčního času. V případě 2 se jedná o ideální odezvu látky na detektoru, která se projeví jakožto jednoduchý píček. Nakonec v případě 3 je naznačeno, že záznam nemusí být vždy ideální a píčky se mohou překrývat. V reálném světě je to velmi častý úkaz, proto se pak používají rozličné metody pro rozlišení překrývajících se píků. Pro všechny případy platí, že poloha píků udává kvalitu a plocha píků kvantitu.[62, 63]

2.7.4 N₂-Fyzisorpce

Adsorpce je proces, při kterém volné molekuly (adsorbát) interagují s povrchem pevné fáze (adsorbent) a vytvářejí vazby. Na základě interakce adsorbátu s adsorbentem lze rozdělit adsorpci na fyzikální (fyzisorpce) a chemickou (chemisorpce). V případě fyzisorpce interaguje adsorbát s adsorbentem nekovalentními silami, mezi které patří van der Waalovy síly (např. dipol – dipol, Londonovy disperzní síly) a vodíkový můstek. Naopak u chemisorpce dochází mezi adsorbátem a adsorbentem k vytváření kovalentních vazeb.[64]

K fyzisorpci dochází v dalekém dosahu, oproti chemisorpci, která se projevuje na krátké vzdálenosti. Fyzisorpce je spojena s rychlým ustanovením rovnováhy mezi volnými a adsorbovanými molekulami, což spolu s dalekým dosahem van der Waalsových sil umožňuje adsorpci i do dalších vrstev, tudíž na vrstvu molekul adsorbovanou na povrchu adsorbentu může docházet k adsorpci i několika dalších vrstev. Nejprve tedy dochází k utvoření monovrstvy pokrývající povrch adsorbentu, ale již během tvorby této monovrstvy může docházet k adsorpci do dalších vrstev. Až po pokrytí celého povrchu adsorbátu monovrstvou lze označit adsorpci do dalších vrstev za tvorbu multivrstvy. S tvorbou multivrstev je spojen jev zvaný kapilární kondenzace. Jedná se o zaplnění pórů, které mohou být přítomny ve struktuře adsorbentu, molekulami adsorbátu. Tento děj je popsán Kelvinovou rovnicí (Rovnice 7).[64, 65]

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r}$$

Rovnice 7 Kelvinova rovnice

(kde R – Univerzální plynová konstanta, T – teplota [K], p_r^s – tlak nasycené páry nad zakřiveným rozhraním, p_∞^s – tlak nasycené páry nad rovinným rozhraním, V_m – molární objem kapaliny, r – poloměr, „+“ – pro konvexní povrch, „-“ pro konkávní povrch)[66]

Pro sledování a popis adsorpce lze využít dvě základní izotermy, a to Langmuirovu a BET izotermy. Langmuirova izoterma je jednodušší popis adsorpce, která vyhovuje některým případům jednovrstvé adsorpce. Jelikož Langmuir předpokládal utvoření jediné vrstvy a homogenitu adsorpčních míst, lze předpokládat, že se po dosažení rovnováhy rychlosti adsorpce a desorpce rovnají. Langmuirova izoterma je empirická rovnice, která vychází ze čtyř předpokladů:

1. Povrch adsorbentu je stejnorodý a veškerá adsorpční centra jsou si rovnocenná.
2. Molekuly adsorbátu spolu navzájem neinteragují.
3. Všechny molekuly adsorbátu se adsorbují stejným mechanismem.
4. Při dosažení úplného pokrytí povrchu (všech adsorpčních center) dochází k zformování jedné monovrstvy.

V reálných systémech se však velmi často na povrchu vyskytují nepravidelnosti (defekty), molekuly adsorbátu nejsou zcela inertní, mechanismus nemusí být vždy totožný a jak bylo již zmíněno, nedochází k adsorpci pouze do monovrstvy.

Brunauer, Emmet a Teller odvodili pro izotermální adsorpci rovnici o dvou parametrech, rovněž známou pod zkratkou BET izoterma (Rovnice 8 a Rovnice 9). Oproti Langmuirově již

rozšiřuje předpoklady, molekuly se adsorbují ve vrstvách (multivrstvě) a molekuly adsorbátu v různých adsorpčních vrstvách mezi sebou neinteragují.

$$n_a = n_m \cdot \frac{C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0}\right]}$$

Rovnice 8 BET izoterma
(kde n_a – adsorbované množství molů, n_m – maximální množství molů v monovrstvě, p – aktuální tlak, p_0 – standardní tlak, C – konstanta)

BET izotermu lze zapsat i v lineárním tvaru.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

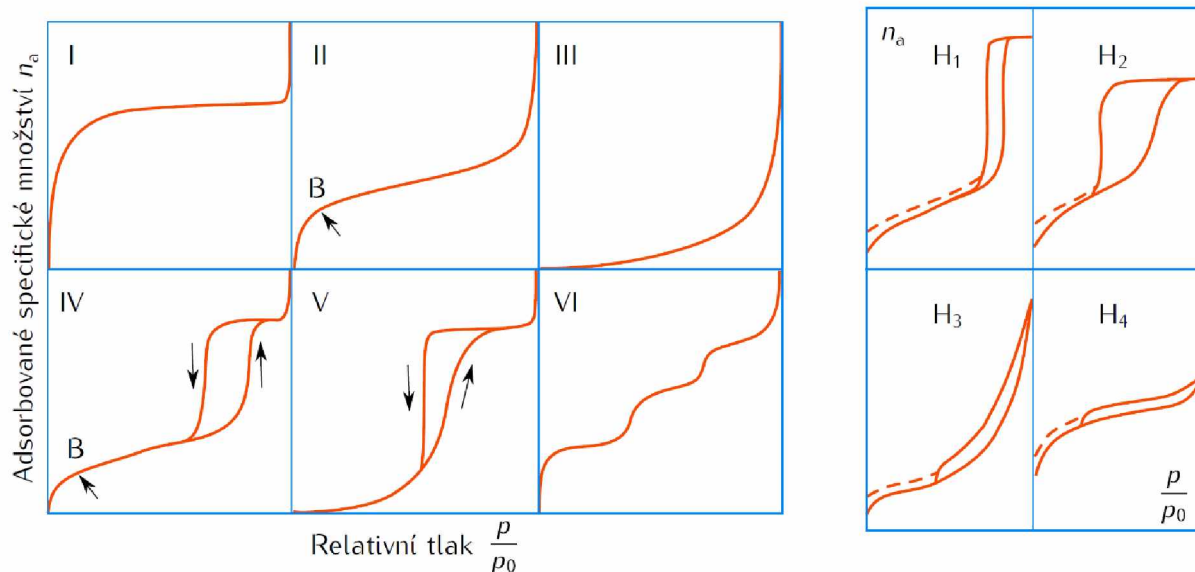
Rovnice 9 BET izoterma v lineárním tvaru
(kde n_a – adsorbované množství molů, n_m – maximální množství molů v monovrstvě, p – aktuální tlak, p_0 – standardní tlak, C – konstanta)

Izotermy lze rozdělit dle šesti základních typů (Obrázek 4).

- I. Typický pro chemisorpční izotermy.
- II. Pro neporézní nebo makroporézní materiály (makropóry nejde touto metodou analyzovat) umožňující adsorpci při vysokých tlacích.
- III. Tento průběh izotermy nastává při slabé interakci plynu se vzorkem.
- IV. Velice častý typ izotermy, charakteristický pro jemně rozdělené neporézní vzorky, u kterých nastává kapilární kondenzace v mezičásticovém prostoru. Přítomné hysterezní smyčky se rovněž analyzují.
- V. Konvexní začátek izotermy opět naznačuje slabou interakci mezi plynem a vzorkem.
- VI. Typický pro vrstvo-vrstvovou adsorpci na velice uniformních površích.

Současně lze hysterezní smyčky, které se vyskytují u typu IV a V, do čtyř kategorií (Obrázek 4).

- H1 Typická pro úzkou distribuci pórů.
- H2 Komplexní porézní struktura, propojené porézní sítě o různé šíři a tvaru pórů.
- H3 Kategorie spojována s agregáty plochých částic, nebo adsorbenty s úzkými štěrbinovými póry.
- H4 Tato kategorie je spojována s existencí škvírovitých pór, které jsou distribuovány i v oblasti mikropórů. [65]

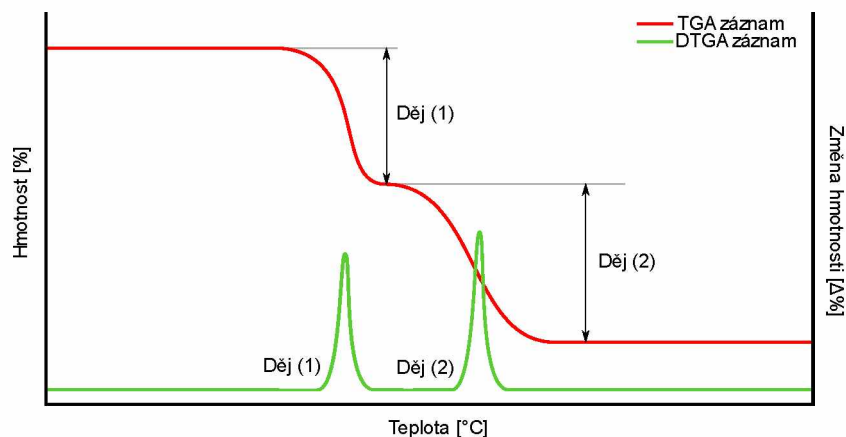


Obrázek 4 Typický záznam N_2 – fyzisorpce [65]

2.7.5 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrickou analýzu řadíme mezi termoanalytické metody, kam spadají další metody jako například diferenciální skenovací kalorimetrie, termochemická analýza a další. Jednotlivé metody lze mezi sebou kombinovat v závislosti na pozorovaných dějích a jejich popisu.

TGA je založeno na sledování hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Teplota se může s časem programově měnit, nebo je konstantní. TGA lze tak rozdělit na dynamickou a statickou. Při statické TGA je zaznamenávána časová závislost hmotnosti vzorku. Dalším druhem je derivační termogravimetrie (DTGA), která je odvozená z původní TGA. To spočívá ve sledování změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě místo sledování absolutní hmotnosti. Záznamem měření je tedy závislost hmotnosti nebo její změny na teplotě, výsledný záznam má podobu termografické křivky v Graf 3.



Graf 3 Typický TGA a DTGA záznam

Aparatura pro TGA se sestává z elektrické pece, analytických vah, nosičů vzorků, zařízení pro měření a řízení teploty, registračního zařízení. Váhy využívané v TGA mohou pracovat na dvou principech, a to sledováním výchylky vahadla nebo kompenzováním této výchylky.

Pomocí TGA lze pozorovat celou řadu dějů. Od prosté dehydratace, kdy se určuje vlhkost materiálu a podíl vázané vody. Dále reakce pevného vzorku s plynem, což mohou být redukce nebo oxidace. Rovněž lze pozorovat tepelný rozklad pevného vzorku (pyrolýza), nebo jeho spalování. [19, 67–69]

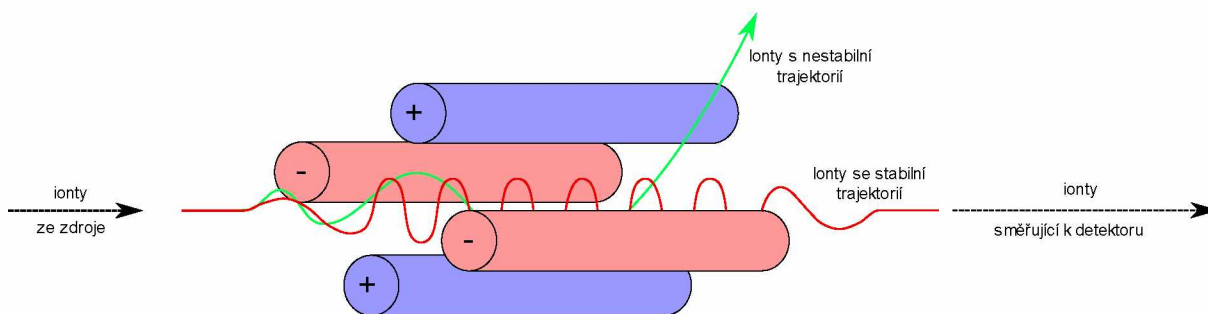
2.7.6 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Princip hmotnostní spektrometrie spočívá v ionizaci vzorku a následné fragmentaci těchto iontů. A v následném rozdělení těchto fragmentů podle poměru molekulové hmotnosti a náboje (m/z).

Prvním krokem je tedy ionizace vzorku. K tomu se využívá řada technik, které lze rozdělit na tvrdé a měkké. Při tvrdé ionizaci molekula získá nadbytek vnitřní energie, což vede k fragmentaci molekulového iontu na menší části, mezi tyto techniky lze řadit elektronovou ionizaci. Měkká ionizace dodá molekule energii postačující k ionizaci, mnohem menší než u tvrdých technik, mezi tyto techniky řadíme chemickou ionizaci. Jak je naznačeno, dále lze rozdělit ionizaci na elektronovou a chemickou. U elektronové dochází k tvorbě nabitých částic pomocí proudu elektronů, proto se pracuje za vakua (10^{-3} až 10^{-5} Pa). V případě chemické ionizace je navíc přítomen reakční plyn, nejprve jsou ionizovány molekuly reakčního plynu, které následně pomocí ion-molekulárních reakcí ionizují molekuly vzorku. Přítomnost reakčního plynu předznamenává, že se nepracuje za vakua, jako u elektronové ionizace, ale za tlaku 50-100 Pa a vysokém nadbytku reakčního plynu vůči vzorku.

Druhým krokem je akcelerace nabitých částic a jejich analýza. To probíhá pomocí hmotnostních analyzátorů, které rozlišujeme podle způsobů dělení iontů, a to na skenující, průletové, analyzátor pohyblivosti iontů. Všechny analyzátor pracují se statickým nebo dynamickým elektrickým a magnetickým polem, buďto se využívá jednoho z těchto polí, nebo se tyto pole kombinují. Jako konkrétní případ lze uvést kvadrupólový analyzátor (Obrázek 5), neboť se jedná o jeden z nejrozšířenějších analyzátorů v hmotnostní spektrometrii. Jak název napovídá, jedná se o 4 paralelní kovové tyče (20-30 cm). Jak je vidět na Obrázek 5 na dvě protilehlé tyče je vloženo kladné stejnosměrné napětí a na druhé dvě protilehlé tyče je vloženo záporné stejnosměrné napětí. Zároveň je na všechny tyče superponováno vysokofrekvenční střídavé napětí. Dojde tak k vytvoření elektromagnetického pole, které umožní průchod/filtraci

daným iontům. Neboť iont, který je přiveden do tohoto pole, začne oscilovat. Vzhledem k tomu, že napětí stejnosměrného proudu a frekvenci střídavého proudu můžeme měnit, lze tyto hodnoty nastavit tak, aby byly oscilace stabilní pro iont s určitou hodnotou m/z , a ten tak prošel skrz kvadrupólový analyzátor na detektor. Zatímco ostatní ionty s nevyhovujícím m/z jsou zachyceny analyzátozem.



Obrázek 5 Hmotnostní spektrometrie – Kvadrupólový analyzátor

Třetím krokem je detekce prošlých iontů a jejich převedení na signál, který může být dále zpracován. Možnost detekce se odvíjí od vlastností iontů, detekce je tak založena na náboji, hmotnosti a rychlosti iontů. Vzhledem k tomu, že množství iontů opouštějící analyzátor je velmi malé, je součástí detektoru i elektronový násobič, který zesiluje odezvu a umožňuje tak získat kvalitnějšího signálu ve finálním výstupu.[70, 71]

2.7.7 Teplotně programované metody

Jedná se o skupinu metod, které sledují rychlosti fyzikálně-chemických dějů v závislosti na teplotě. Přičemž teplota se nejčastěji mění lineárně s časem. Lze tedy považovat tyto metody za nerovnovážné, ovšem v některých případech je možné považovat tyto metody za pseudo-rovnovážné, neboť v daném okamžiku lze předpokládat ustálení rovnováhy. Nicméně podmínky pro tuto rovnováhu se kontinuálně mění, systém se rychlými procesy snaží reagovat a rovnováhu ustalovat.

Mezi tyto metody lze zařadit teplotně programovanou redukci (TPR), desorpci (TPD), oxidaci (TPO) a povrchovou reakci (TPSR). Jedná se o užitečné metody k studiu kovových katalyzátorů ve formě oxidů nebo směsných oxidů.

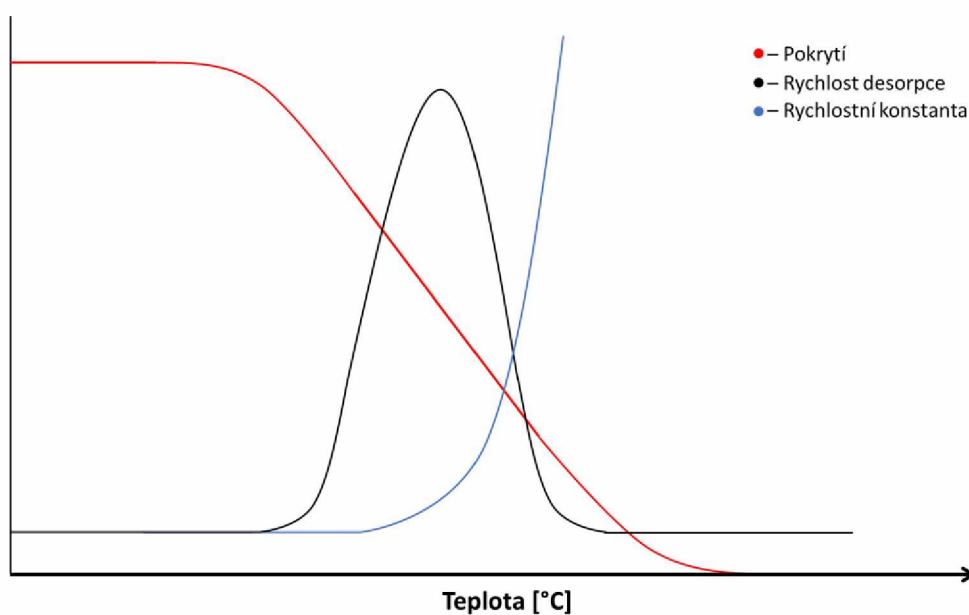
- **Teplotně programovaná desorpce (TPD)**

Měření pomocí TPD lze provést dvěma způsoby. Prvním způsobem je staticky za použití vakua, druhým způsobem je použití průtoku plynu za atmosférického tlaku. První způsob je výhodný pro látky s nízkým specifickým povrchem, zatímco druhý způsob je rozšířenější a lepší pro

práškové materiály, které vykazují vyšší specifický povrch s více či méně definovanou texturou.

Princip této metody vychází z adsorpce vhodných (testovacích) molekul na vzorek za dané teploty, nejčastěji teploty pokojové, ale může být i nižší/vyšší. Následuje odstranění nežádoucích slabě vázaných (fyzikálně vázaných) molekul a vody za dané teploty, nejčastěji za teploty, při které probíhá adsorpce. Toto odstranění probíhá evakuací (statická metoda) nebo proplachem pomocí průtoku inertního plynu, kterým je velmi často dusík nebo helium. Pak je přistoupeno k provedení vlastního TPD experimentu, kdy vzrůstá teplota, a to nejčastěji lineárně v čase. Zároveň je udržována stálá evakuace (statická metoda), nebo stálý průtok inertního plynu. Desorpci je tak možné pozorovat pomocí měření koncentrace molekul adsorbátu v proudu inertního plynu, k tomu lze využít řadu detektorů, například tepelně vodivostní, plazmově ionizační detektory. Dále lze k pozorování desorpce využít analýzy směsi za pomoci hmotnostního spektrometru. Rovněž lze pozorovat hmotnost vzorku (změnu hmotnosti), a to v případě spojení TPD metody a gravimetrie.

Výsledný záznam se může skládat ze tří druhů křivek, a to křivky pokrytí vzorku adsorbentem, rychlosti desorpce (desorpční píky) a rychlostní konstanty (Graf 4). Při popisu povrchu pevné fáze se analyzují detailně desorpční píky. Plocha pod křivkou píky vypovídá o množství desorpčních center. Počet a pozice desorpčních píků značí charakter a různorodost desorpčních center. Tvar desorpčních píků pak souvisí s kinetikou desorpčního procesu.



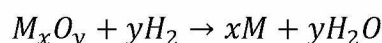
Graf 4 Typický záznam TPD [72]

Na začátku měření jsou molekuly plynu adsorbované na povrchu tuhé fáze. Neboť atomy na povrchu tuhé fáze jsou na rozdíl od atomů v objemu tuhé fáze často koordinačně nenasycené. Vazbou s atomy plynu snižují svoji energii, nebo-li dojde k minimalizaci energie na fázovém rozhraní pevného vzorku a plynu. Tato vazebná energie je charakteristická pro danou kombinaci adsorbátu a adsorbentu. Když tento systém začneme zahřívat, dojde k přenosu energie adsorbovaným molekulám, které se tak desorbují z povrchu pevné fáze. Teplotě maxima píku příslušného děje říkáme teplota desorpce.

- **Teplotně programovaná redukce (TPR)**

Měření TPR probíhá za průtoku inertního a redukčního plynu. Jakožto redukční plyn je velmi často volen vodík o koncentraci 3-17 % a inertní plyn argon nebo dusík. Tato směs proudí přes vzorek a změny v této směsi jsou sledovány nejčastěji pomocí tepelně vodivostního detektoru TCD (nosný plyn musí mít odlišnou tepelnou vodivost). Přičemž signál z detektoru je převeden na koncentraci plynu, a to pomocí kalibrace obsahu vodíku ve směsi.

Reakce během analýzy probíhá dle následujícího schématu.

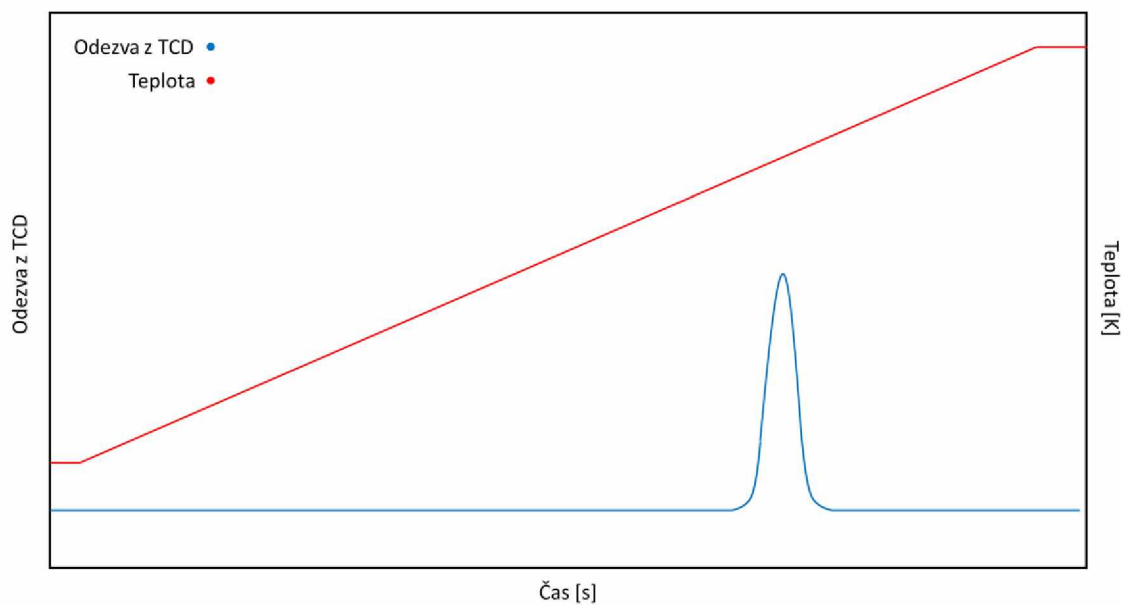


Rovnice 10 Princip TPR

(M_xO_y – oxid, nebo směsný oxid; xM – produkt redukce (často kov))

Studium katalyzátoru TPR metodou nám dává kvalitativní i kvantitativní zprávu o povrchu katalyzátoru, vypovídá o redukovatelnosti a množství redukčních center. Dále lze sledovat změny v chování při změně složení, přidáním promotorů dochází k snižování redukčního maxima. Čehož můžeme využít ke sledování reprodukovatelnosti výroby katalyzátoru.

Výsledným výstupem je závislost odezvy TCD detektoru a průběh teploty v závislosti na čase (Graf 5). Přičemž závislost teploty je nejčastěji lineární, zatímco u TCD detektoru dostaneme v ideálním případě závislost v podobě píku. Plocha pod tímto píkem odpovídá celkovému množství spotřebovaného vodíku.[72, 73]



Graf 5 Typický záznam TPR [73]

3 Experimentální část

3.1 Syntéza

Použité chemikálie

Pro syntézu jednotlivých tří-kovových LDH série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al byly jako výchozí chemikálie použity dusičnany příslušných kovů.

- $\text{MgNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Lach-ner, s.r.o., čistota 99 %)
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Lach-ner, s.r.o., čistota 98 %)
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Lach-ner, s.r.o., čistota 97 %)
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (LACHEMA n.p. Brno, čistota 99,8 %)

Označení vzorků

Dále budou jednotlivým vzorkům přiřazena označení, pro snadnější a přehlednější popis výsledků experimentů a jejich interpretaci a diskuzi, které jsou uvedeny v Tabulka 1. Charakterizaci budou podrobeny vzorky MMO v kalcinované formě a aktivované (redukováno) formě. Pro odlišení těchto forem bude u kalcinovaných forem uvedeno „(kalc)“ za příslušným označením vzorku.

Tabulka 1 Označení vzorků

Cu-Mg-Al	Označení	Co-Mg-Al	Označení
0,05:2:1	Cu-0,05	0,05:2:1	Co-0,05
0,1:2:1	Cu-0,1	0,1:2:1	Co-0,1
0,25:2:1	Cu-0,25	0,25:2:1	Co-0,25
0,75:2:1	Cu-0,75	0,75:2:1	Co-0,75

Postup syntézy

Od obou typů HT byly syntetizovány 4 vzorky lišící se molárním poměrem mědi a kobaltu, dle následující sekvence: 0,05; 0,1; 0,25; 0,75. Molární poměr hořčíku a hliníku byl neměnný (2:1).

Pro výpočet byla stanovena základní navážka dusičnanu hořečnatého na 45 g, jelikož tvoří majoritní část katalyzátoru, tudíž se od tohoto množství odvíjí navážky zbylých kovů.

Přepočet molů na hmotnost dusičnanů:

2:1:0,05 (Cu-Mg-Al)

$$n_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O} = \frac{m_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}}{M_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}} = \frac{45}{256,41} = 1,7550 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

Tato hodnota byla použita pro výpočet zbylých navážek.

$$n_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = \frac{n_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}}{2} \cdot 1 = \frac{0,1755}{2} \cdot 1 = 8,7750 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = n_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} \cdot M_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = 8,7750 \cdot 10^{-2} \cdot 375,134 = 32,918 \text{ g}$$

$$n_{Cu(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O} = \frac{n_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O}}{2} \cdot 0,05 = \frac{0,1755}{2} \cdot 0,05 = 4,3875 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O} = n_{Cu(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O} \cdot M_{Cu(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O} = 4,3875 \cdot 10^{-3} \cdot 295,648 \\ = 1,2972 \text{ g}$$

Stejným způsobem byly vypočteny navážky u zbývajících vzorků HT.

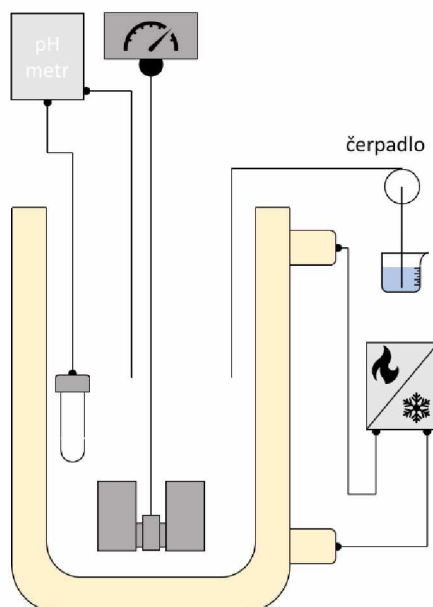
Tabulka 2 Navážky pro syntézu HT Cu(Co)-Mg-Al.

Dusičnan	Navážka [g]			
Série Cu-Mg-Al	Cu-0,05	Cu-0,1	Cu-0,25	Cu-0,75
Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	45,0	45,0	45,0	45,0
Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	29,7	29,7	29,7	29,7
Cu(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	1,3	2,1	5,3	15,9
Série Co-Mg-Al	Co-0,05	Co-0,1	Co-0,25	Co-0,75
Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	50,0	50,0	50,0	50,0
Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	33,0	33,0	33,0	33,0
Co(NO ₃) ₂ · 10 H ₂ O	1,4	2,8	7,1	21,3

Vypočtená množství pro přípravu jednotlivých LDH byla rozpuštěna v redestilované vodě, jejíž objem byl vypočten tak, aby po nadávkování roztoku dusičnanů byla koncentrace kationtů kovů v reakční směsi 1 mol/l. Pro srážení byl vybrán roztok KOH o koncentraci 2 mol/l, tento roztok byl připraven ve větším množství do zásoby.

Následně byla sestavena aparatura sestávající se z dvouplášťového reaktoru, kterým proudila směs glycerolu a vody, která temperovala reaktor na teplotu 60 °C. Reaktor byl vybaven pH metrem s integrovaným čerpadlem, míchadlem a peristaltickým čerpadlem. Do takto

připravené aparatury bylo předloženo 250 ml redestilované vody za kontinuálního míchání 360 ot./min. Poté byl roztok dusičnanů dávkován peristaltickým čerpadlem (10 ml/min) za současného udržování pH na hodnotě 9 pomocí automatického titrátoru. Po nadávkování celého objemu roztoku dusičnanů, byla utvořená sraženina v reakční směsi ponechána zrát jednu hodinu za stálého míchání. Pak byla zfiltrována přes kalolis a ponechána schnout 24 hodin při laboratorní teplotě a nakonec umístěna do sušárny na 10 hodiny, kde byla vysušena při 65 °C, poté zvážena a uskladněna.



Obrázek 6 Syntéza – Aparatura

3.2 Chemická analýza syntetizovaných materiálů pomocí (ICP-OES)

Analýza obsahu jednotlivých kovů v syntetizovaných materiálech byla provedena v laboratoři na Katedře analytické chemie pod vedením [doc. Ing. Lenky Husákové, Ph.D.](#), a to pomocí metody ICP-OES. Bylo zkoumáno, zda se podařilo syntetizovat LDH s molárními poměry jednotlivých kovů dle teorie.

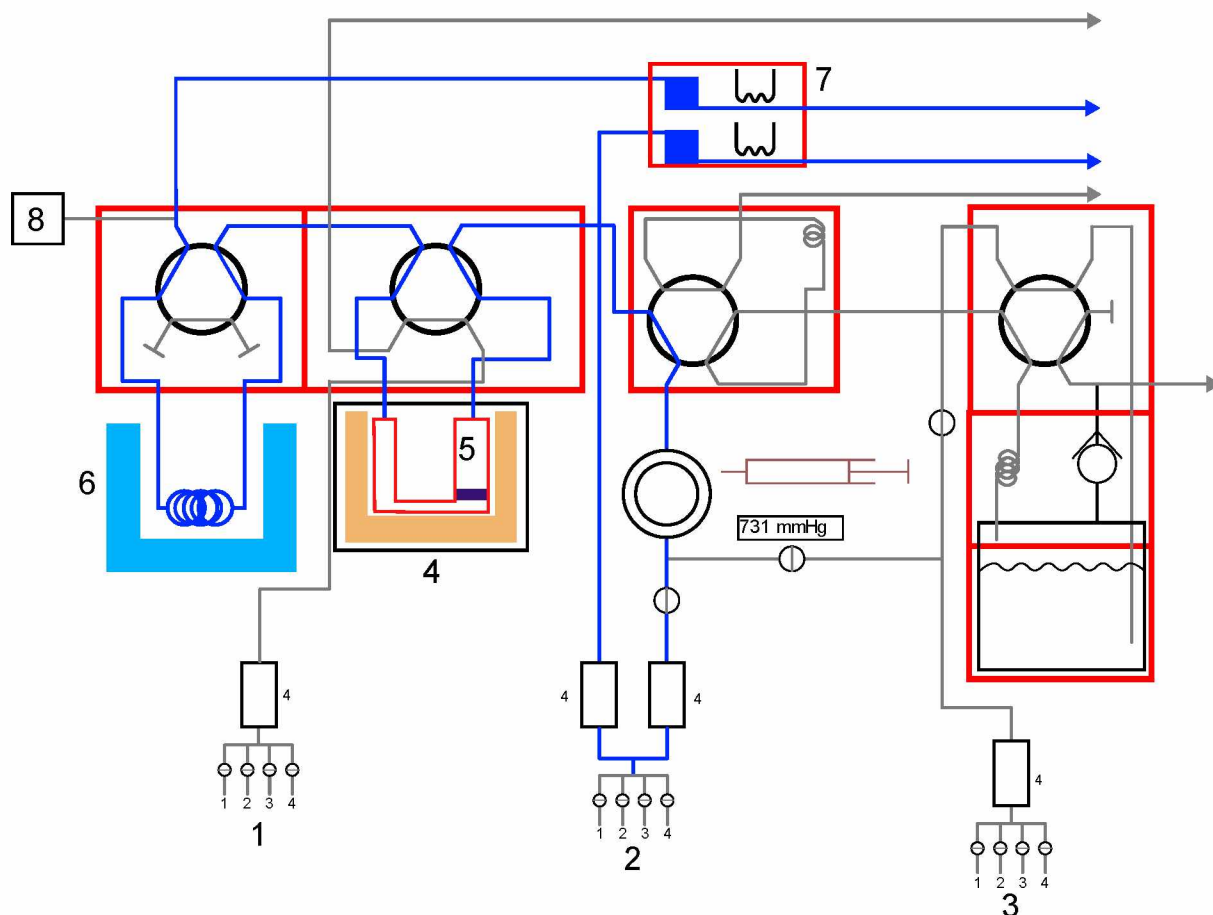
Postup analýzy

Od každého LDH bylo naváženo mezi 50 a 100 mg, a to pro 3 vzorky od každého molárního poměru LDH. Tyto navážky byly rozpuštěny ve 2 ml podvarové¹ HNO₃ a doplněny na 25 ml redestilovanou vodou. Následně bylo přistoupeno k vlastní analýze připravených vzorků, ta probíhala pomocí přístroje 7900 ICP-MS (Aglinet Technologies).

¹ Ultračistá kyselina pro analýzu stopového množství.

3.3 Teplotně programované techniky

Měření teplotně programované redukce H_2 , desorpce CO_2 a desorpce NH_3 probíhalo na Katedře fyzikální chemie na Univerzitě Pardubice pomocí přístroje s označením Autochem II 2920 (Micromeritics Instruments Corp., Obrázek 7) a hmotnostního spektrometru OmniStar™ GSD320 MS Instrument (Pfeiffer Vacuum).



1. Přívod plynu - větev pro přeúpravu vzorku
2. Přívod plynu - větev pro měření
3. Přívod plynu - větev pro kalibraci nebo sycení těkavým látkami
4. Pec
5. Vzorek v minireaktoru
6. Vymrazovací lázeň
7. Tepelně vodivostní detektor
8. Hmotnostní spektrometr

Obrázek 7 Schéma měřicího přístroje Autochem II 2920

3.3.1 Teplotně programovaná redukce (H_2 -TPR)

Před vlastním měřením byl připraven reaktor, a to umístěním křemenné vaty do zúžení reaktoru, aby nedošlo k unášení vzorku proudem plynu do měřicího přístroje. Pro měření redukčních vlastností byly vybrány aktivované (redukované) a kalcinované formy směsných oxidů, od každého z nich bylo naváženo přibližně 100 mg.

Navážky byly převedeny do reaktoru a ten byl umístěn do pece přístroje. Souběžně s přípravou vzorku byly otevřeny přívody plynů do přístroje, a to přívod O₂, He, H₂. Čistota O₂ byla 2.5 (99,5 %), He a H₂ měly vyšší čistotu 5.0 (99,999 %). Po připojení plynů byl manuálně nastaven proplach přístroje pomocí He, jako prevence proti případným nečistotám, které by mohly ovlivnit měření. Následně byl zvolen program pro měření redukčních vlastností. Tento program se skládal z následujících kroků:

1. Ohřev z 30 °C na 450 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min, teplota při 450 °C po dobu 5 minut. Po celou dobu tohoto kroku proudil přes vzorek O₂ s rychlostí 25 cm³/min. Následovalo chlazení na 120 °C.
2. Změna proudícího plynu z O₂ na He s rychlostí průtoku 25 cm³/min. Chlazení na 30 °C.
3. Změna proudícího plynu z He na redukční směs 5 % H₂ v Ar s průtokem 25 cm³/min. a proplach vzorku po dobu 10 min.
4. Začátek vlastního měření.
5. Ohřev z 30 °C na 550 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min v proudě redukční směsi 5 % H₂ v Ar s rychlostí průtoku 25 cm³/min. Vznikající voda při redukci byla vymrazena v trapu. Jako chladicí směs byl použit bezvodý ethanol ochlazený kapalným dusíkem na teplotu blízkou bodu tání ethanolu (-114,1 °C).
6. Ukončení měření.
7. Změna proudícího plynu na He s rychlostí průtoku 10 cm³/min.
8. Chlazení na 30 °C s následným proplachem reaktoru pomocí He po dobu pěti minut.
9. Ukončení programu

Během měření byl zaznamenáván signál TCD detektoru, který je součástí měřícího přístroje Autochem II 2920. Díky přednastavené kalibraci bylo možné v reálném čase sledovat vývoj koncentrace vodíku a spotřeba vodíku při redukci vzorku.

3.3.2 Teplotně programovaná desorpce (TPD)

CO₂ – TPD

Příprava reaktoru spolu se vzorkem byla stejná jako v případě H₂-TPR. Měření probíhalo opět primárně na aktivovaných formách MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al, pro srovnání byly zařazeny kalcinované formy MMO s okrajovými molárními poměry přechodového kovu (0,05:2:1 a 0,75:2:1). Teplota během sycení vzorku směsného oxidu byla nastavena na 35 °C. Pro odstranění fyzisorbovaného CO₂ byl zařazen proplach pomocí He, jak je uvedeno ve výčtu kroků měřícího programu níže.[74]

Stejně jako u TPR měření byl nejprve proveden proplach měřícího přístroje pomocí hélia. Po proplachu byla uzavřena pec s reaktorem a byl spuštěn měřící program s následujícími kroky.

1. Ohřev z 30 °C na 450 °C o rychlosti ohřevu 10 °C/min za současného proudění He s rychlostí průtoku 25 cm³/min. Teplota držena při 450 °C po dobu 5 minut
2. Chlazení z 450 °C na 35 °C.
3. Změna proudu plynu z He na 10 % CO₂ v He, s rychlostí průtoku 25 cm³/min.
4. Sycení vzorku při teplotě 35 °C po dobu 30 min.
5. Změna proudu plynu na čisté He, s rychlostí průtoku 25 cm³/min. Proplach vzorku.
6. Teplota 35 °C po dobu 60 min.
7. Spuštění záznamu hmotnostního spektrometru.
8. Začátek měření
9. Ohřev z 35 °C na 550 °C, s rychlostí ohřevu 10 °C/min, v proudu He s rychlostí průtoku 25 cm³/min.
10. Ukončení měření
11. Chlazení na 25 °C.
12. Ukončení programu.

Během měření byla zaznamenávána hmota m/z 44 (CO₂) a hmota m/z 4 (He). Pro analýzu množství a distribuce bazických center byla vypočtena redukovaná hmota 44/4. Kalibrace odezvy MS 44/4 byla provedena s využitím smyčky o známém objemu, která je součástí vybavení přístroje Autochem II 2920.

NH₃ – TPD

Příprava vzorku a reaktoru byla opět stejná, jako v případě TPR a TPD – CO₂. Stejně jako u TPR a TPD – CO₂ měření byl nejprve proveden proplach měřícího přístroje pomocí hélia. U NH₃ – TPD byla nastavena teplota sycení vzorku na 70 °C z důvodu potlačení množství fyzisorbovaného plynu. Rovněž proplach pomocí He byl realizován za teploty 70 °C pro rychlejší odstranění fyzisorbovaných molekul. [74, 75]

Kroky programu se shodují s CO₂ – TPD, rozdíl je pouze v teplotě sycení a proplachu vzorku pomocí He. Kdy byla použita teplota 70 °C místo 35 °C.

Během měření byla zaznamenávána hmota m/z 16 (NH₃) a hmota m/z 4 (He). Pro analýzu množství a distribuce kyselých center byla vypočtena redukovaná hmota 16/4. Kalibrace

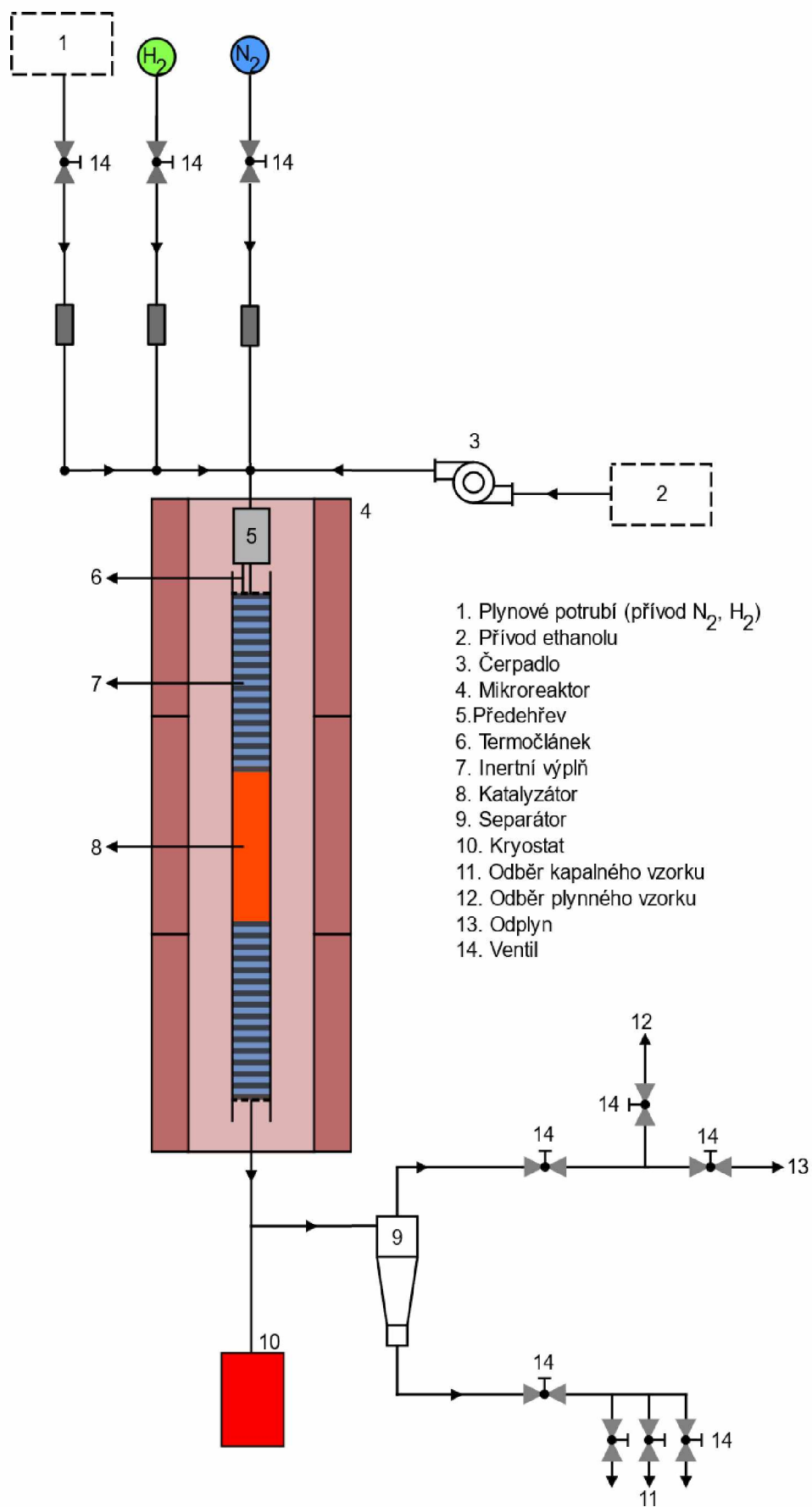
odezvy MS 16/4 byla provedena s využitím smyčky o známém objemu, která je součástí vybavení přístroje Autochem II 2920.

3.4 Katalytické testy směsných oxidů Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

Katalytické testy MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al byly prováděny ve spolupráci s ORLEN UniCRE a.s. pod vedením Ing. Jáchyma Mücka, který se podílel i na vyhodnocení dat z katalytických testů.

Pro katalytické testy aktivovaných (redukovaných) směsných oxidů v konverzi ethanolu na butanol, byly odváženo 2 g syntetizovaného katalyzátoru Cu(Co)-Mg-Al. Samotnému katalytickému testu předchází tlaková zkouška pokusné jednotky. Ta probíhala následovně. Jednotka (Obrázek 8) byla natlakována na 11 MPa pomocí N₂ po dobu jedné hodiny. Po tlakové zkoušce byla jednotka odtlakována rychlostí 2 bar/min a průtok N₂ byl nastaven na 8 l/h a vytápění bylo nastaveno na 400 °C s rychlostí ohřevu 100 °C/h a od 400 °C do 450 °C byla rychlost ohřevu snížena na 30 °C/h. Po dosažení 450 °C byla tato teplota udržována tři hodiny. Jakmile uplynula doba tří hodin, byl uzavřen přívod N₂ a otevřen H₂ přívod s průtokem nastaveným na 10 l/h. Tyto podmínky byly udržovány pět hodin. Pak byl průtok H₂ snížen na 8 l/h, jednotka byla ochlazena na 300 °C a tlak zvýšen na 10 MPa. Poté byl zahájen nástřik ethanolu 9g/h (0,19 ml/ml) při teplotě 300 °C.

Testování katalyzátoru probíhalo při třech rozdílných teplotách 280 °C, 300 °C a 350 °C. Přičemž tyto teploty byly seřazeny do následující sekvence: 300 °C, 350 °C, 280 °C, 300 °C. Každá teplota byla udržována po 32 hodin a nárůst/pokles mezi teplotami byl 30 °C/h.



Obrázek 8 Schéma experimentální aparatury pro katalytické testy

4 Výsledky měření a diskuze

V této části diplomové práce budou popsána získaná data, proběhne jejich analýza a budou diskutována ve srovnání s odbornou literaturou.

4.1 Molární poměr kationtů

Analýza skutečných molárních poměrů byla provedena pomocí metody ICP-OES, získaná data z tohoto měření jsou spolu s teoretickými molárními poměry uvedena v Tabulka 3 a teoretické molární poměry jsou uvedeny v Tabulka 1.

Tabulka 3 Skutečné molární poměry

Vzorek	Molární poměr	Vzorek	Molární poměr
Cu-0,05	0,05:2:1,06	Co-0,05	0,05:2:1,05
Cu-0,1	0,09:2:1,06	Co-0,1	0,11:2:1,06
Cu-0,25	0,23:2:1,06	Co-0,25	0,28:2:1,04
Cu-0,75	0,73:2:1,07	Co-0,75	0,90:2:1,16

Relativní odchylky mezi skutečnými a teoretickým molárními poměry jednotlivých kovů vyjádřené v % jsou uvedeny v Tabulka 4. Jak lze vidět, skoro všechny syntetizované vzorky se svými molárními poměry velmi blíží očekávaným poměrům. Výjimku představuje směsný oxid Co-0,75, kdy odchylka obsahu hořčíku přesáhla -5 % a u kobaltu dosáhla téměř 4 %.

Tabulka 4 Rozdíl mezi skutečnými a očekávanými molárními poměry

Vzorek	Cu [%]	Mg [%]	Al [%]	Vzorek	Co [%]	Mg [%]	Al [%]
Cu-0,05	0	-1,4	1,4	Co-0,05	0,01	-1,3	1,1
Cu-0,1	-0,3	-1,1	1,4	Co-0,1	0,2	-1,4	1,2
Cu-0,25	-0,7	-0,8	1,6	Co-0,25	0,6	-1,2	0,6
Cu-0,75	-0,9	-0,6	1,5	Co-0,75	3,9	-5,6	1,8

Jelikož způsob přípravy všech vzorků byl naprosto stejný, je zřejmé, že v případě vzorku Co-0,75 došlo k odchylkám v obsahu kovů na základě specifické změny při srážení. Případají tedy v úvahu odlišné podmínky při srážení, jako hodnota pH, otáčky míchadla, teplota reakční směsi. Přičemž je nejpravděpodobnější neudržení hodnoty pH ze začátku srážení na hodnotě 9. Na počátku srážení je reakční směs velmi citlivá, proto se i malý přírůstek může projevit velkou změnou pH. Zatímco ostatní vlivy lze relativně snadno kontrolovat.

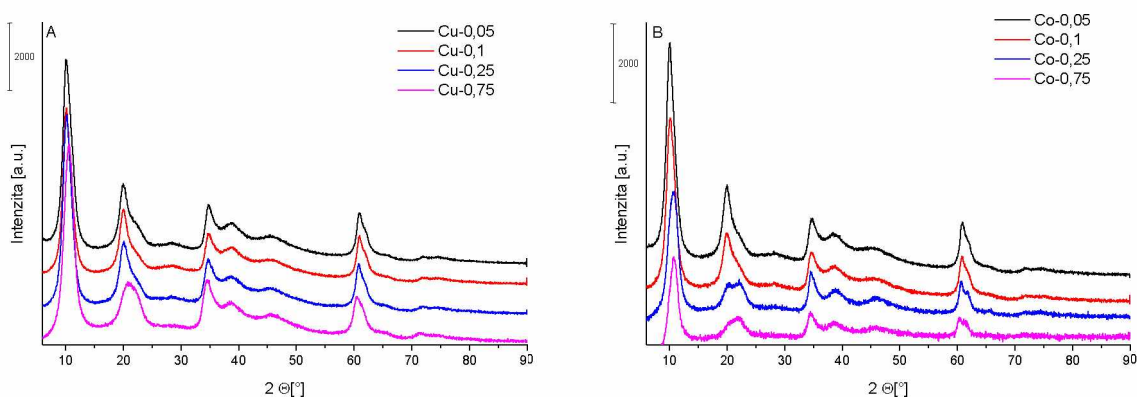
4.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Pro potvrzení úspěšnosti syntézy LDH sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al a MMO z nich odvozených bylo přistoupeno ke studiu struktury materiálů pomocí práškové XRD analýzy.

Analýza byla provedena doc. Ing. Ludvíkem Benešem, CSc. (Univerzita Pardubice) na difraktometru D8 Advance (Bruker AXS GmbH), který je vybavený Cu K_{α} sekundárním grafitovým monochromátorem. Měření probíhalo s kroky 2° v intervalu $1-90^{\circ}$.

4.2.1 Difraktogramy LDH forem

Příslušné difraktogramy pro LDH sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al jsou předloženy v Graf 6. Na záznamech se vyskytují difrakční linie při $2\theta \approx 10,1^{\circ}$; $20,8^{\circ}$; $34,9^{\circ}$; $39,0^{\circ}$; $45,6^{\circ}$; $61,0^{\circ}$. Tyto linie jsou typické pro materiály hydrotalcitového typu s majoritním zastoupením Mg-Al fáze (hydrotalcitu).[8, 76]Všechny materiály vykazují poměrně intenzivní a úzkou odezvu při $2\theta \approx 10,1^{\circ}$. Intenzita (ostrost) odezvy signálů s rostoucím obsahem mědi nebo kobaltu ve vzorku klesá, což lze demonstrovat na signálu při $2\theta \approx 20,8^{\circ}$. Lze vyvodit závěr, že s vyšším obsahem přechodového kovu ve struktuře se snižuje podíl krystalické fáze.



Graf 6 XRD záznam pro LDH sérii A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al

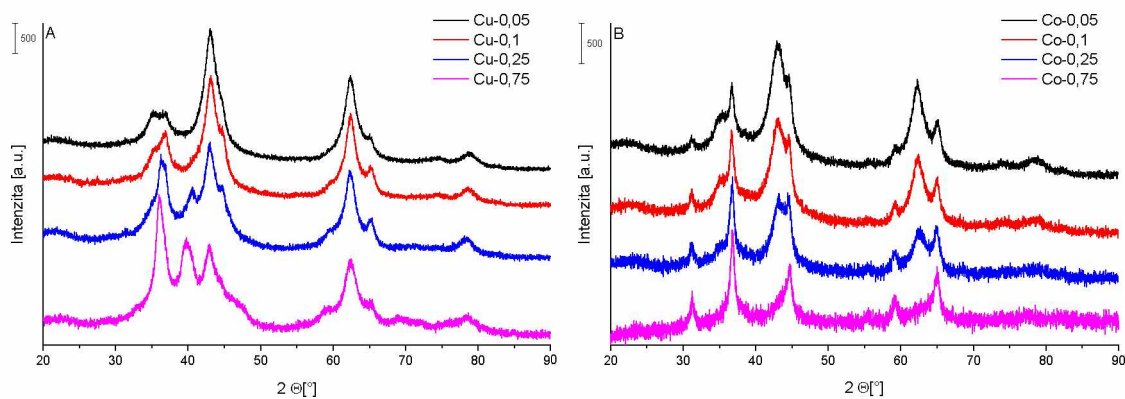
4.2.2 Difraktogramy MMO forem

Pro kalcinované formy (MMO) obou sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al jsou příslušné difraktogramy předloženy v Graf 7. Pro obě série s mědí i kobaltem lze pozorovat difrakční linie při $2\theta \approx 43,0^{\circ}$ a $2\theta \approx 62,4^{\circ}$, které jsou spojovány s MgO fází.[77, 78] Tyto linie jsou dobře pozorovatelné především u vzorků s nízkou koncentrací přechodového kovu. Přítomnost MgO dokazuje, že se během kalcinace rozložila vrstevnatá struktura původních LDH a došlo k vytvoření MMO u obou sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al. S rostoucím obsahem dalších kovů, vedle Mg, jsou pozorovány méně ostré linie MgO. Vedle difrakčních linií příslušejících MgO jsou

v záznamech patrné další linie, ukazující na přítomnost jiných krystalických fází. Intenzita linií jiných fází narůstá s obsahem přechodového kovu ve vzorku, přičemž linie MgO postupně klesají. Již při nízkých molárních poměrech přechodového kovu (Cu-0,05 a Co-0,05) jsou linie jiných fází přítomny, byť v případě Cu-0,05 jsou málo intenzivní. Je možné psát, že Cu-0,05 je nejvíce homogenní směsný oxid.

V případě série Cu-Mg-Al jsou přítomny další linie při $2\theta \approx 36,5^\circ$ a $61,5^\circ$, což jsou difrakční linie, na kterých přispívá Cu_2O . Příspevek Cu_2O při $2\theta \approx 42,4^\circ$ se patrně překrývá s difrakční linií MgO. V oblasti linie $2\theta \approx 62,39^\circ$ již patrně nedochází k úplnému překryvu a přítomný Cu_2O je tak jednou z příčin asymetrie v této oblasti difrakčních linií.[79, 80] Ten je kromě Cu_2O způsobený překryvem příspěvků dalších oxidů, jako Cu_4O_3 , Cu_2MgO_3 a MgAl_2O_4 . Poslední zmíněný oxid (MgAl_2O_4) je pravděpodobně příčinou asymetrií linií $2\theta \approx 44,5^\circ$ a $65,1^\circ$. [81] Z překryvu, neostrého profilu a relativně nízké intenzity difrakčních linií lze usuzovat, že mohlo dojít i ke vzniku nestechiometrických směsných oxidů.

XRD záznam MMO série Co-Mg-Al vykazuje v porovnání se sérií Cu-Mg-Al relativně méně ostré linie MgO. U kalcinovaných vzorků Co-Mg-Al můžeme kromě difrakčních linií MgO pozorovat dále linie při $2\theta \approx 31,3^\circ$; $36,7^\circ$; $59,2^\circ$; $65,1^\circ$, které mohou potvrzovat přítomnost CoAl_2O_4 fáze.[82, 83] Dále jsou to linie $2\theta \approx 44,6^\circ$; $65,1^\circ$, které jsou typické pro MgAl_2O_4 . Asymetrie v okolí difrakční linie $2\theta \approx 36,7^\circ$ je pravděpodobně způsobena přítomností malého množství Co_3O_4 , který má podobné difrakční linie, jako CoAl_2O_4 . [84] Difrakční linie těchto oxidů ve vzorku Co-0,25 mají velmi podobnou intenzitu, jako intenzita fáze MgO. Vzorek Co-0,75 ve svém XRD záznamu má téměř nulové odezvy při $2\theta \approx 43,0^\circ$; $61,5^\circ$. Jejich přítomnost způsobuje pouze asymetrii sousedních difrakčních linií $44,6^\circ$ a $65,1^\circ$. [81]



Graf 7 XRD záznam MMO série A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al

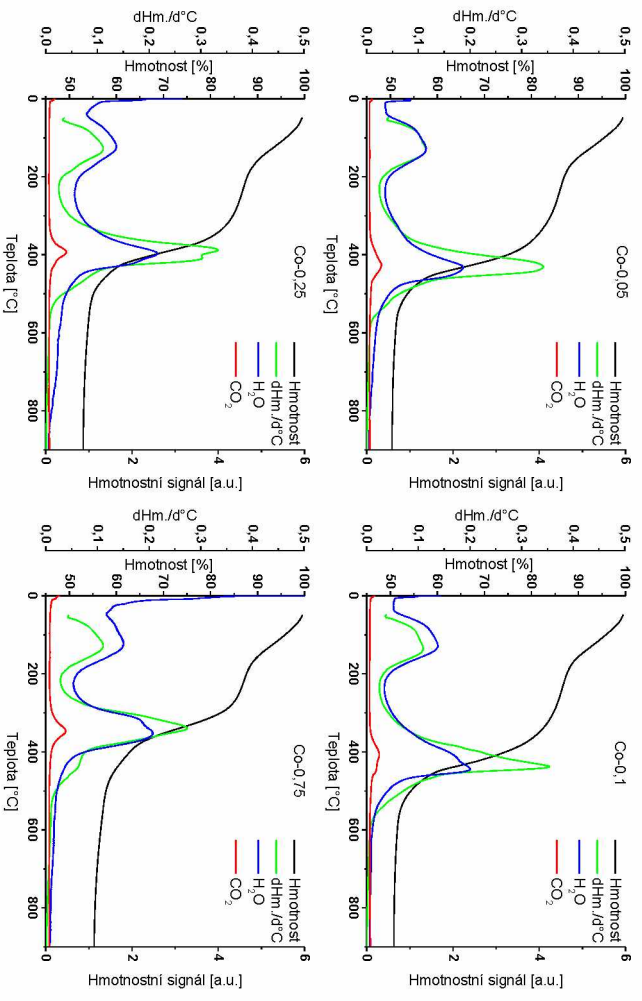
4.3 Termogravimetrická analýza (TG)

Termogravimetrická analýza byla provedena ve spolupráci s ORLEN UniCRE a.s. pod vedení Ing. Romany Velvarské.

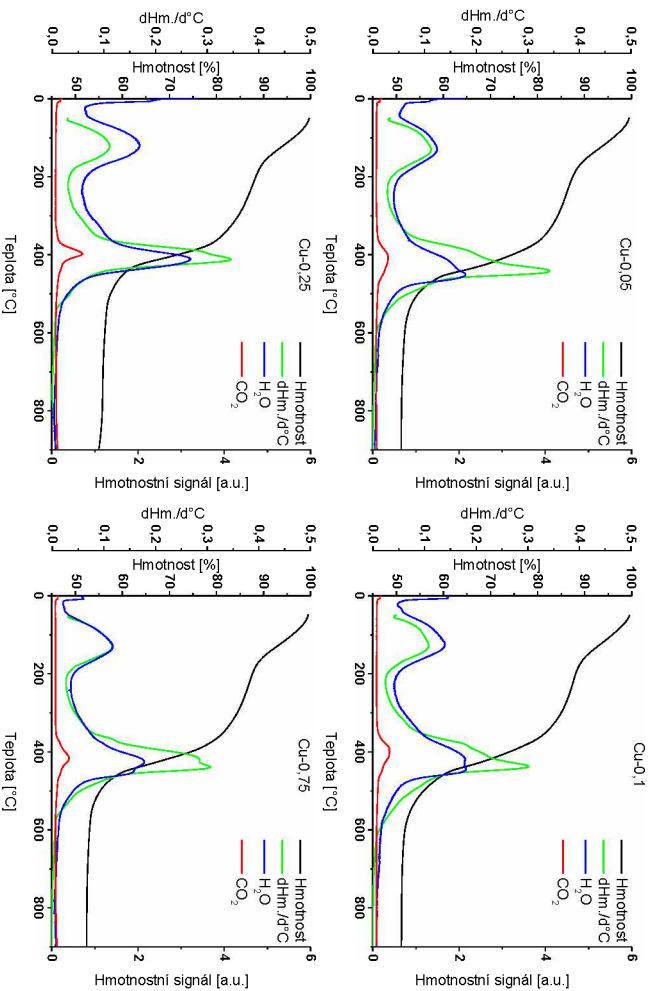
Pomocí termogravimetrické analýzy byla zkoumána termická stabilita LDH forem připravených materiálů za současného sledování unikajících látek pomocí MS spektrometru. Obecně se u kalcinace materiálů hydrotalcitového typu v závislosti na rostoucí teplotě očekávají dvě hlavní změny hmotnosti s možnou menší třetí změnou hmotnosti, která však nemusí být pozorována u každého materiálu (kapitola 2.2). Rovněž spojení termogravimetrické analýzy s hmotnostní spektrometrií bylo možné určit látky podílející se na úbytku hmotnosti vzorků, kterými jsou především H_2O a CO_2 . Příslušné DTGA a záznamy MS jsou pro LDH série Cu-Mg-Al uvedeny v Graf 8 a série Co-Mg-Al v Graf 9. Křivka diferenciální termogravimetrické analýzy poskytuje detailnější informace, jako rychlost změny hmotnosti s teplotou a teplotu maxima rychlosti této změny, dále můžeme z této křivky lépe určit teplotní interval, ve kterém k danému ději dochází.

Vzhledem ke skutečnosti, že charakter DTGA záznamů byl podobný mezi všemi studovanými vzorky u obou sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al, byl průběh úbytku hmotnosti demonstrován na vybraném vzorku Cu-0,05 (Graf 8). První úbytek hmotnosti je způsoben přítomností vody v mezivrstvě LDH, která se začne uvolňovat přibližně při $60\text{ }^\circ\text{C}$. Toto odpařování pokračuje až do teploty cca $200\text{ }^\circ\text{C}$. Změna hmotnosti během tohoto prvního úbytku hmotnosti se pohybuje přibližně 15 %. Druhý úbytek hmotnosti probíhá v rozmezí teplot $300\text{ }^\circ\text{C}$ až $600\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž nejrychleji dochází ke změně hmotnosti v teplotním intervalu $350\text{ }^\circ\text{C}$ až $450\text{ }^\circ\text{C}$. Na tomto úbytku se podílí odstranění zbylé vázané vody. Dále je to voda vzniklá rekombinací OH^- skupin kompenzujících kladný náboj kationtové vrstvy, které se uvolnily při dehydroxylaci LDH. Tyto děje vedou k rozpadu vrstevnaté struktury LDH a přechodu na směsný oxid (MMO). Ve druhém úbytku dochází rovněž i k rozkladu uhličitů jako aniontů kompenzujících náboj vrstvy a k uvolnění CO_2 . Druhý úbytek způsobil změnu hmotnosti přibližně 35 % z původní hmotnosti vzorku. V Tabulka 5 jsou uvedeny přibližné hodnoty úbytku hmotnosti vzorku odpovídající uvolněné vodě a oxidu uhličitému. Po tomto úbytku se hmotnost ustaluje na cca 50 % původní hodnoty. Lze tedy předpokládat, že směsný oxid žíhaný několik hodin při $450\text{ }^\circ\text{C}$ je již termicky stabilní. [19, 85, 86]

Mezi jednotlivými vzorky v obou sériích Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al nebyly pozorovány systematické změny na jednotlivých křivkách (teplotní maxima a tvary křivek) a stejně tak



nebyly pozorovány systematické změny v úbytku hmoty se změnou molárního poměru přechodového kovu ve vzorku.



Tabulka 5 Výsledky TGA

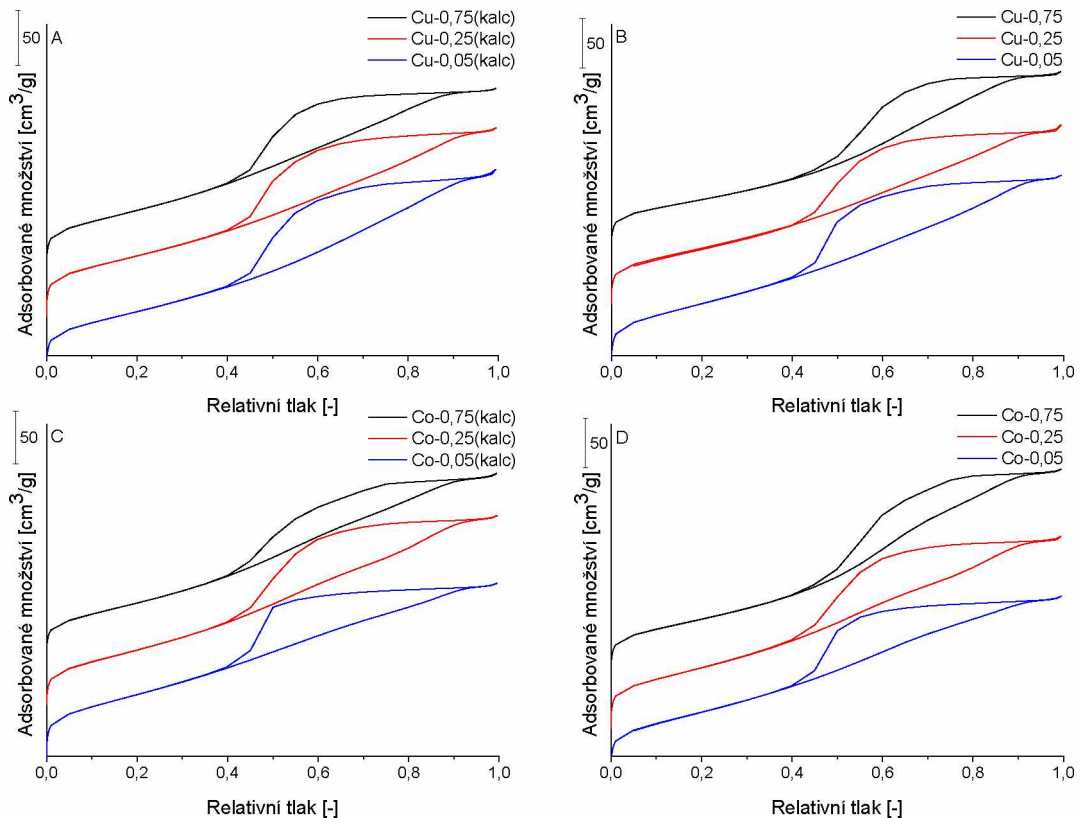
Vzorek	Krok 1.	Krok 2.	
	H ₂ O %	H ₂ O %	CO ₂ %
Cu – 0,05	14,1	21,5	13,3
Cu – 0,1	12,6	21,4	14,9
Cu – 0,25	13,9	25,2	8,6
Cu – 0,75	13,2	19,0	12,0
Co – 0,05	13,9	24,2	11,4
Co – 0,1	13,7	20,7	14,8
Co – 0,25	13,5	22,6	11,0
Co – 0,75	13,1	20,5	11,2

4.4 N₂-fyzisorpce

N₂-fyzisorpce byla provedena ve spolupráci s ORLEN UniCRE a.s..

Pomocí N₂-fyzisorpce byly popsány texturní parametry studovaných MMO sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al. U obou sérií Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al byly proměřeny kalcinované formy s molárními poměry přechodového kovu 0,75, 0,25 a 0,05 a aktivované (redukované) formy s molárními poměry 0,75, 0,25 a 0,05.

Příslušné adsorpční izotermy jsou uvedeny v Graf 10. Všechny studované vzorky vykazují podobné tvary adsorpčních izoterem a přítomnost hysterezní smyčky. Z průběhu izoterem lze určit, že se u všech vzorků jedná o typ IV, který je typický pro mezoporézní materiály (viz kapitola 2.7.4). Rovněž hysterezní smyčky jsou podobné a spadají do kategorie na pomezí typů H2 a H3. Je možné uvést, že dané materiály obsahují relativně širokou distribuci velikostí pórů a vykazují přítomnost štěrbinových pórů. [77]



Graf 10 Adsorpční izotermy N_2 , A) kalcinované formy MMO série Cu-Mg-Al, B) aktivované formy MMO série Cu-Mg-Al, C) kalcinované formy MMO série Co-Mg-Al, D) aktivované formy MMO série Co-Mg-Al

Z adsorpčních izoterm byly určeny hodnoty specifických povrchů, stanoveny objemy pórů a vypočteny distribuce velikostí pórů. Obdržené hodnoty specifických povrchů a objemů pórů jsou shrnuty v Tabulka 6.

Hodnoty specifického povrchu jsou závislé na obsahu přechodového kovu ve vzorku směsného oxidu. Specifický povrch vzrůstá s klesajícím molárním poměrem přechodového kovu, a to v případě obou sérií Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al, i v případě kalcinovaných a aktivovaných forem vzorků. U kalcinovaných forem Cu-Mg-Al se jedná o rozmezí $199 \text{ m}^2/\text{g}$ (Cu-0,75(kalc)) až $244 \text{ m}^2/\text{g}$ (Cu-0,05(kalc)). V případě aktivovaných forem Cu-Mg-Al jde o rozmezí $192 \text{ m}^2/\text{g}$ (Cu-0,75) až $257 \text{ m}^2/\text{g}$ (Cu-0,05). Rozmezí specifických povrchů u kalcinovaných forem Co-Mg-Al je $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (Co-0,75(kalc)) až $249 \text{ m}^2/\text{g}$ (Co-0,05(kalc)). Příslušné aktivované formy Co-0,75 a Co-0,05 vykazují shodné hodnoty specifického povrchu, a to přibližně $221 \text{ m}^2/\text{g}$. Při porovnání obou sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al lze psát, že směsné oxidy obsahující kobalt vykazují nepatrně vyšší hodnoty specifického povrchu.

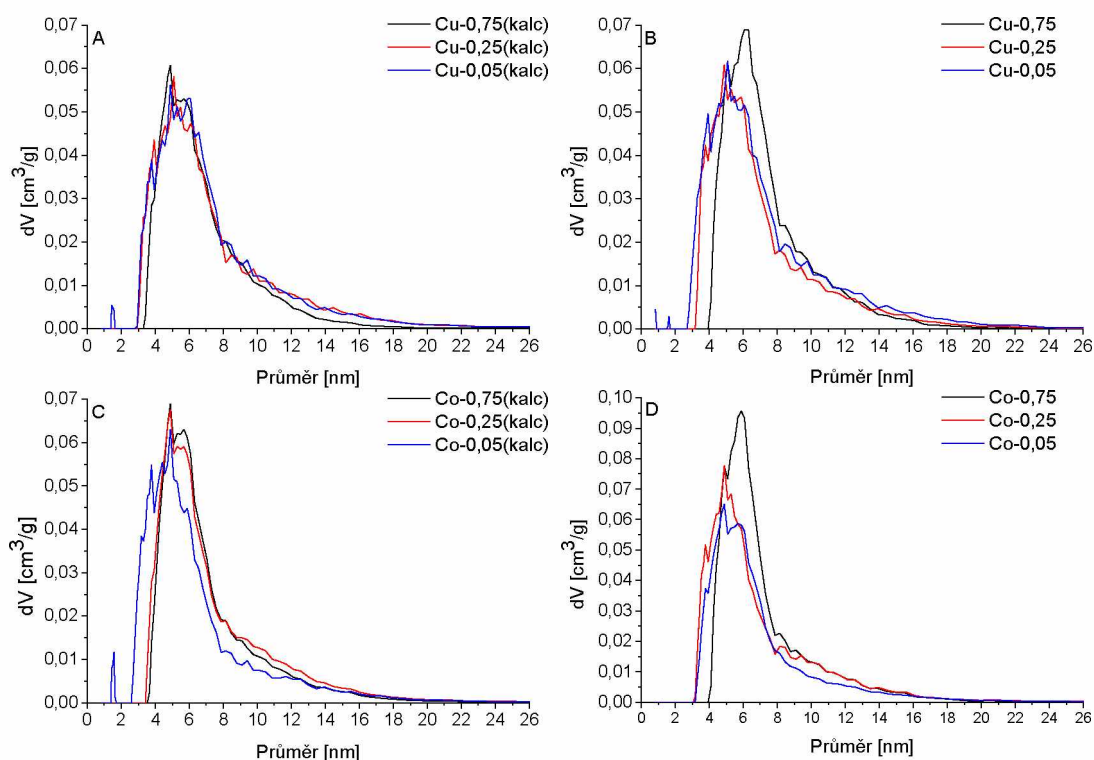
Objem pórů kalcinovaných vzorků série Cu-Mg-Al směsných oxidů se pohybuje mezi $0,246 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0,293 \text{ cm}^3/\text{g}$, u aktivovaných vzorků je toto rozmezí mezi $0,279 \text{ cm}^3/\text{g}$ a

0,307 cm³/g. V případě série Co-Mg-Al vykazují kalcinované vzorky rozmezí objemu pórů 0,264 – 0,277 cm³/g a aktivované vzorky 0,265 – 0,324 cm³/g. Aktivací tedy dochází k nárůstu objemů pórů.

Tabulka 6 Specifický povrch a objem pórů MMO sérii Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

Vzorek	Specifický povrch [m ² /g]	Objem pórů [cm ³ /g]	Vzorek	Specifický povrch [m ² /g]	Objem pórů [cm ³ /g]
Cu-0,75(kalc)	199	0,246	Co-0,75(kalc)	200	0,264
Cu-0,25(kalc)	219	0,269	Co-0,25(kalc)	214	0,277
Cu-0,05(kalc)	224	0,293	Co-0,05(kalc)	249	0,265
Cu-0,75	192	0,279	Co-0,75	221	0,324
Cu-0,25	218	0,281	Co-0,25	251	0,307
Cu-0,05	257	0,307	Co-0,05	222	0,265

Na následujícím Graf 11 jsou vyneseny distribuce velikostí pórů ve struktuře studovaných směsných oxidů, které byly získány pomocí výpočtové NLDFT metody. Lze ji totiž použít i na oblast mikropórů ($d < 2$ nm). Často užívaná metoda BJH (Barret-Joyner-Hallenda) se používá pro oblast mezo a makropórů. [87] NLDFT rovněž poskytla data s lepším rozlišením.[72]



Graf 11 Distribuce pórů, A) kalcinovaná forma MMO série Cu-Mg-Al, B) aktivovaná forma MMO série Cu-Mg-Al, C) kalcinovaná forma MMO série Co-Mg-Al, D) aktivovaná forma MMO série Co-Mg-Al

U obou sérií směsných oxidů, Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al, mají v populaci pórů největší zastoupení mezopóry ($2 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$), ale vyskytují se malá množství mikropórů ($d < 2 \text{ nm}$). Interval, ve kterém je zastoupena většina pórů, je pro vzorky Cu-Mg-Al mezi 2,5 nm až 16 nm. V případě vzorků Co-Mg-Al je interval zastoupení většiny pórů velice podobný vzorkům obsahujícím měď, rozpětí tohoto intervalu leží mezi 2,5 nm až 16,5 nm. Nad horní hranici tohoto intervalu se populace pórů blíží nule. V sérii s rostoucím množstvím Cu (Co) je pozorováno zúžení distribuce, a to jak u kalcinovaných, tak i u aktivovaných forem. V případě vzorků obsahujících Cu jsou nejvíce zastoupeny póry s průměrem okolo 5 nm, jak lze vidět v horní polovině složeného Graf 11. Profil distribuce pórů vzorků obsahující kobalt je podobný, jak lze vidět v dolní polovině Graf 11. Vzorky s kobaltem mají největší zastoupení pórů okolo 4,8 nm. Aktivované formy Cu-0,75 a Co-0,75 vykazovaly na distribuční křivce maximum na vyšších hodnotách, v případě Cu-0,75 šlo o 6,3 nm, a v případě Co-0,75 šlo o 5,8 nm. [88]

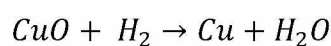
4.5 Teplotně programované techniky

V následujících dvou kapitolách budou shrnuty výsledky z měření redukčních vlastností (H_2 -TPR), měření počtu a distribuce bazických a kyselých center (CO_2 -TPD a NH_3 -TPD).

4.5.1 Teplotně programová redukce (H_2 -TPR)

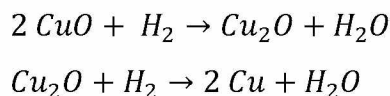
Ke studiu redukčních vlastností studovaných MMO sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al byla zvolena metoda H_2 -TPR. Před vlastním měřením byly směsné oxidy upraveny proudem O_2 za teploty $450 \text{ }^\circ\text{C}$, což je teplota kalcinace původních LDH materiálů. Byly tak získány směsné oxidy v definované formě. Aktivované (redukované) formy MMO byly takto re-oxidovány. V oxidační atmosféře byla poté teplota snížena na $120 \text{ }^\circ\text{C}$. V proudu He byla teplota dále snížena na $30 \text{ }^\circ\text{C}$, následoval proplach redukční směsí H_2/Ar (viz kapitola 3.3.1). Následně bylo přistoupeno k vlastnímu měření H_2 -TPR. Na základě dřívějších experimentů bylo nastaveno pro směsné oxidy Cu-Mg-Al teplotní rozmezí $30 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ a v případě Co-Mg-Al rozmezí $30 - 1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Na základě měření referenčního vzorku Mg-Al bylo zjištěno, že v těchto intervalech teplot nedochází k redukci Mg ani Al ve studovaných MMO.

Při zpracování dat byl uvažován následující mechanismus redukce Cu v Cu-Mg-Al (Rovnice 11).



Rovnice 11 Jednokrokový mechanismus redukce CuO

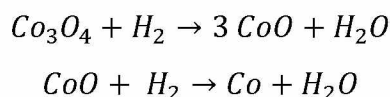
Pro redukci Cu-Mg-Al lze případně uvažovat i dvoukrokový redukční mechanismus (Rovnice 12).



Rovnice 12 Dvoukrokový mechanismus redukce CuO

Pro Co v Co-Mg-Al mohou být uvažovány stejné redukční mechanismy jako v případě Cu.

Dle výsledků z XRD analýzy mohou být kromě CuO resp. CoO ve studovaných směsných oxidech přítomny i další oxidové fáze příslušných kovů. Oproti mědi může kobalt nabývat vyšších oxidačních stavů, jako 2+, vzácně 4+, nestabilní oxidační stavy kobaltu jsou 1+ a 5+. Jako příklad redukce další fáze, která může být přítomna ve směsném oxidu, je redukce Co₃O₄. (viz kapitola 4.2.2) Lze tedy uvažovat i následující dvoukrokový mechanismus redukce kobaltu v Rovnice 13.



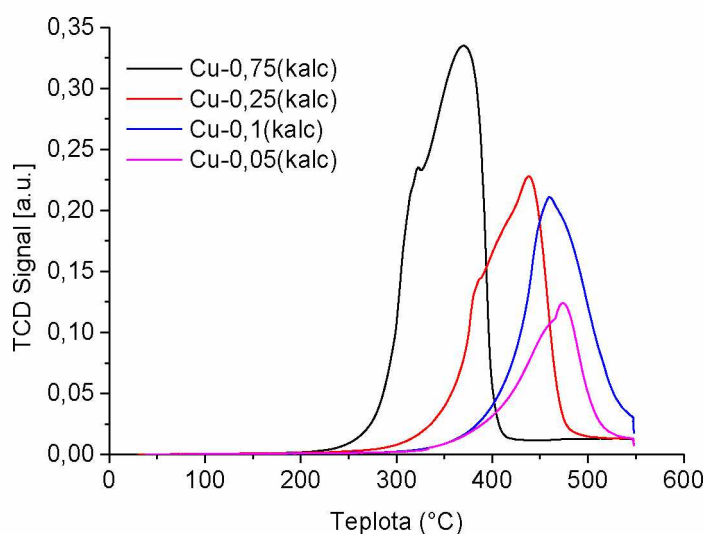
Rovnice 13 Dvoukrokový mechanismus redukce Co₃O₄

Kalcinované formy MMO

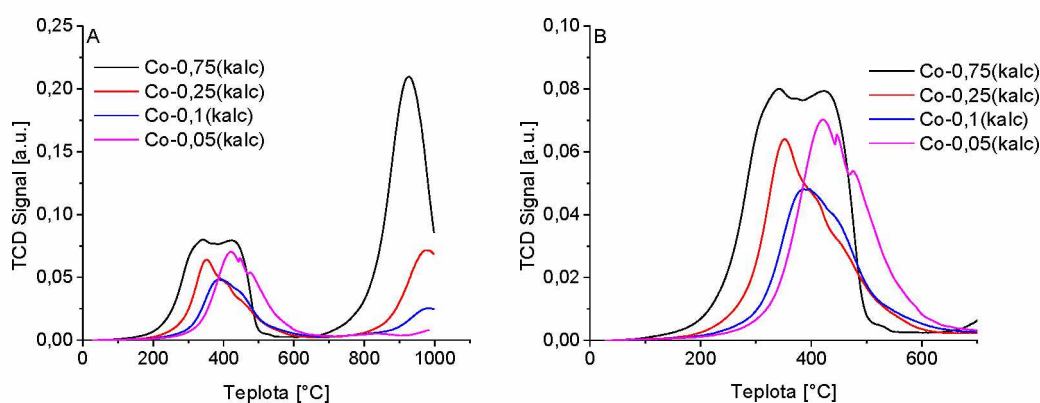
H₂-TPR křivky kalcinovaných MMO série Cu-Mg-Al jsou předloženy v Graf 12. Redukční křivky směsných oxidů Cu-Mg-Al vykazují závislost na molárním poměru mědi. Interval, ve kterém dochází k redukci mědi se se zvyšujícím se obsahem mědi ve vzorku posunuje k nižším teplotám (Tabulka 7). Zatímco u vzorku Cu-0,05(kalc) je teplotní interval redukce 310 – 550 °C, u vzorku Cu-0,75(kalc) probíhá redukce již v intervalu 200 – 425 °C. Křivky vykazují jistou asymetrii. Můžeme pozorovat, že redukce mědi v kalcinovaných směsných oxidech Cu-Mg-Al je popsána složeným píkem, u kterého se vyskytuje rameno na jeho náběhové straně. Maxima píků jsou předložena v Tabulka 7. Teplota maxima redukčního profilu u vzorku Cu-0,05 je 475 °C, v případě vzorku Cu-0,75 je tato teplota 371 °C. Intenzita v maximu TCD signálu a celková plocha pod redukční křivkou klesá s klesajícím obsahem mědi ve vzorku.

H₂-TPR křivky kalcinovaných MMO série Co-Mg-Al jsou předloženy ve složeném Graf 13. V případě H₂-TPR křivek kalcinovaných směsných oxidů Co-Mg-Al je možno pozorovat dva hlavní příspěvky, jeden v oblasti teplot v intervalu 100 – 680 °C a druhý v intervalu vyšších teplot 680 °C – 1000 °C. Tím se významně liší řady Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al. V oblasti teplot 100 – 680 °C je možno pozorovat asymetrický pík, respektive složený dvojitý pík. Redukční

profily vykazují závislost na molárním poměru kobaltu ve vzorku, podobně jako u série kalcinovaných MMO Cu-Mg-Al. S rostoucím obsahem kobaltu dochází k posunu redukčních maxim do oblastí nižších teplot, a to v obou sledovaných teplotních intervalech (Tabulka 7). V intervalu nižších teplot je pozorováno maximum pro Co-0,05(kalc) při 422 °C a pro Co-0,25(kalc) při 350 °C. V případě vzorku s nejvyšším obsahem kobaltu Co-0,75(kalc) je pozorován dvojitý pík s maximy při 426 °C a 341 °C. Celková plocha pod křivkou H₂-TPR signálu klesá v pořadí vzorků Co-0,75(kalc) > Co-0,25(kalc) > Co-0,05(kalc) > Co-0,1(kalc) (Tabulka 7).



Graf 12 H₂-TPR pro kalcinované MMO série Cu-Mg-Al



Graf 13 H₂-TPR pro kalcinované MMO série Co-Mg-Al A) Záznam TCD signálu v původním rozlišení, B) Zvětšená oblast nízkých intenzí TCD signálu

U obou kalcinovaných MMO sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al je možné posun redukčních maxim k vyšším teplotám se snižujícím se obsahem Cu (Co) vysvětlit stabilizačními efekty Mg-Al matrice na přechodový kov. Přítomnost asymetrického píku či dvojitého píku v redukčním

profilu pak naznačuje, že redukce probíhá složitějším dvoukrokovým mechanismem (Rovnice 13). Druhý redukční krok může být urychlován přítomností vzniklé kovové mědi či kobaltu. [89] Jednokrokový mechanismus redukce dvou typů CuO (resp. CoO), [90–92] jednoho jako součásti víceméně homogenního směsného oxidu a druhého jako separované samostatné fáze, by byl spojen s konstantními hodnotami redukčních maxim, což však neodpovídá experimentálnímu pozorování. Separované fáze CuO a CoO (vedle MMO) nebyly detekovány na XRD záznamu (viz kapitola 4.2.2).

Tabulka 7 Teplotní intervaly a teploty v maximu redukce kalcinovaných MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

Vzorek	Teplotní interval redukce [°C]	T _{Max} redukce [°C]	Vzorek	Teplotní interval redukce [°C]	T _{Max} redukce [°C]
Cu-0,75(kalc)	200-425	371	Co-0,75(kalc)	100 – 600	342 (424); 926
Cu-0,25(kalc)	260 – 513	438	Co-0,25(kalc)	150 – 640	352
Cu-0,1(kalc)	310 – 550	459	Co-0,1(kalc)	200 – 650	395
Cu-0,05(kalc)	310 – 550	474	Co-0,05(kalc)	220 – 680	421

Pro zjištění celkové spotřeby H₂ při redukci přechodového kovu v kalcinovaném MMO byla provedena integrace změny koncentrace H₂ v závislosti na čase, přičemž meze integrace byly nastaveny dle teplotních intervalů redukce v Tabulka 7. Údaje o celkové experimentální spotřebě H₂ pro jednotlivé vzorky jsou shrnuty v Tabulka 8. Pro MMO sérii Co-Mg-Al byla integrována oblast na nižší teplotě, u oblasti vyšších teplot nebylo možno experimentálně dosáhnout konce procesu (přístroj umožňoval měřit pouze do teploty 1100 °C, nad teplotu 1000 °C bylo však obtížné regulovat pec). V Tabulka 8 je dále uvedena i teoretická spotřeba H₂, která odpovídá spotřebě korespondující se změnou oxidačního stavu přechodového kovu z 2+ na 0 (rovnice **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů., Chyba! Nenalezen zdroj odkazů., Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) a je počítaná z experimentálně stanoveného množství kovu ve vzorku (viz kapitola 4.1**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). V obou sériích kalcinovaných forem MMO Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al jsou pozorovány podobné závislosti spotřeb H₂ během redukce. U vzorků s vyšší koncentrací přechodového kovu, Cu-0,75(kalc), Co-0,75(kalc) a Co-0,25(kalc) jsou detekovány menší spotřeby H₂ v porovnání se spotřebou teoretickou. Průměrná změna oxidačního stavu Cu (Co) vychází u těchto vzorků méně než 2. Oproti tomu u ostatních vzorků s nižší koncentrací přechodového kovu jsou spotřeby nad teoretickou hodnotou, přičemž se snižující se koncentrací kovu dochází k systematickému relativnímu nárůstu detekované spotřeby vodíku. Vzorky oxidů Cu-0,05(kalc) a Co-0,05(kalc) vykazují až několikanásobně vyšší spotřebu H₂, než je hodnota teoretická. Větší rozdíly jsou pozorovány u MMO série Cu-Mg-Al.

Příčinou této vysoké spotřeby H_2 je pravděpodobně přítomnost nestechiometrických směsných oxidů Cu a Co ve vzorcích kalcinovaných forem MMO s nízkými obsahy těchto kovů ve struktuře, pro jejichž redukci je potřeba více H_2 ve srovnání s čistým CuO a CoO. Přítomnost dalších fází Cu a Co v kalcinovaných MMO potvrdila XRD analýza (viz kapitola **Chyba! Nenašel jsem zdroj odkazů.**). Na povrchu porézní struktury MMO může docházet k tvorbě nestechiometrických oxidických částic Cu a Co s vyšším počtem vázaných kyslíků, které pak vykazují výrazně vyšší spotřeby vodíku při redukci. Přítomnost vysokoteplotního redukčního píku u Co-Mg-Al (680 – 1000 °C) pak může souviset s redukcí dalších oxidových fází kobaltu. [93]

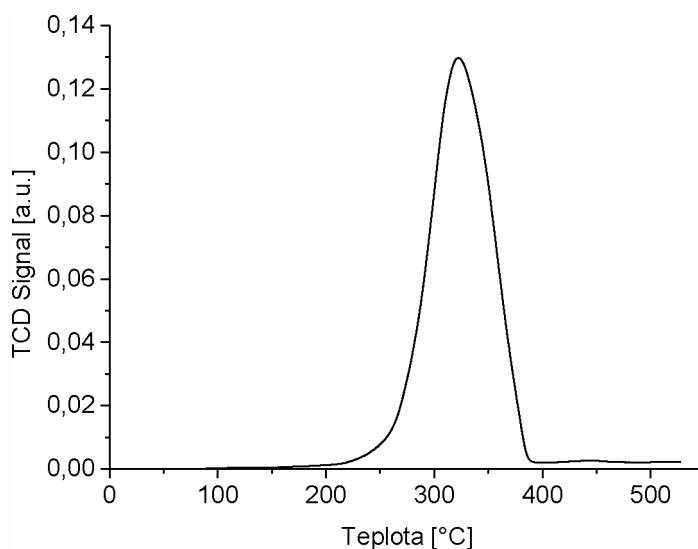
Tabulka 8 Experimentální spotřeba H_2 pro kalcinované MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

Vzorek	Experimentální Spotřeba H_2 [cm ³ /g]	Teoretická Spotřeba H_2 [cm ³ /g]	Vzorek	Experimentální Spotřeba H_2 [cm ³ /g]	Teoretická spotřeba H_2 [cm ³ /g]
Cu-0,75(kalc)	91,60	101,67	Co-0,75(kalc)	80,93	99,03
Cu-0,25(kalc)	58,85	40,84	Co-0,25(kalc)	29,58	38,82
Cu-0,1(kalc)	55,68	16,77	Co-0,1(kalc)	23,42	16,44
Cu-0,05(kalc)	35,12	7,72	Co-0,05(kalc)	30,86	8,82

Aktivované (redukované) formy MMO

H_2 -TPR křivky pro aktivované formy MMO série Cu-Mg-Al po re-oxidaci jsou předloženy v Graf 15. Intervaly redukce a redukční maxima pro aktivované formy Cu-Mg-Al oxidů po re-oxidaci jsou uvedeny v Tabulka 9. Aktivované vzorky po re-oxidaci vykazují jisté změny v redukčních profilech v porovnání se vzorky kalcinovanými. Tato odlišnost je jak v pozici a tvaru profilu tak v jeho intenzitě. Pozice maxima píku se u všech vzorků posunula k nižším teplotám, a to minimálně o 100 °C. Větší posuny píků nastaly v případě směsných oxidů s nižším molárním poměrem mědi Cu-0,1 a Cu-0,05. Oproti kalcinovaným formám jsou u aktivovaných forem oxidů Cu-Mg-Al pozorovány nepatrné posuny v maximech redukčních profilů se změnou obsahu Cu ve vzorku. Teploty v maximech píků se vyskytují v relativně úzkém intervalu 254 °C – 277 °C. H_2 -TPR profily píků aktivovaných směsných oxidů jsou v porovnání s profily píků kalcinovaných směsných oxidů Cu-Mg-Al značně užší, ostřejší. Rovněž rameno na náběhové straně píků není tolik výrazné a je pozorováno pouze u směsných oxidů s nižším obsahem přechodového kovu. H_2 -TPR redukční profily aktivovaných forem Cu-Mg-Al po re-oxidaci se zásadně neliší od profilů redukce objemového čistého CuO, jehož maximum za stejných experimentálních podmínek (koncentrace H_2 , průtok plynu a teplotní nárůst) je pozorováno na 320 °C (Graf 14). U aktivovaných forem MMO po re-oxidaci je tedy

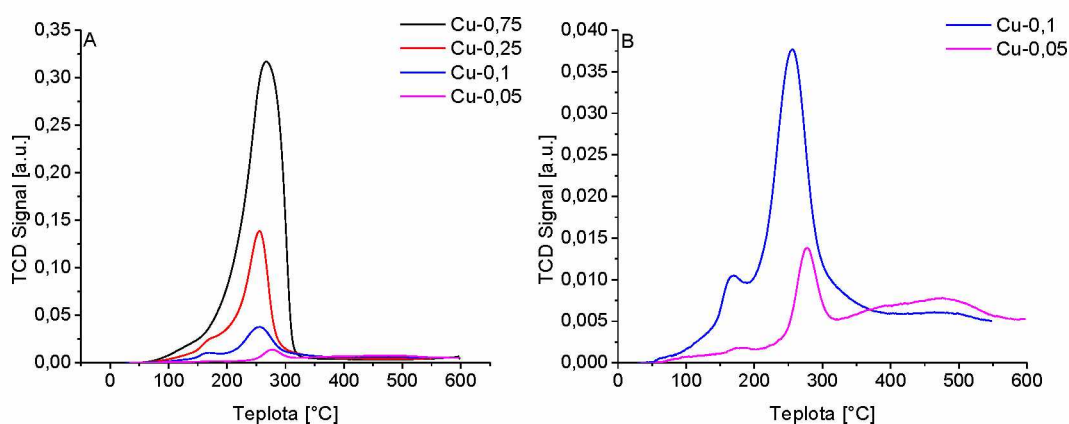
CuO přítomno pravděpodobně jako separátní fáze, jehož redukční teplota je poněkud nižší v porovnání s objemovým CuO.



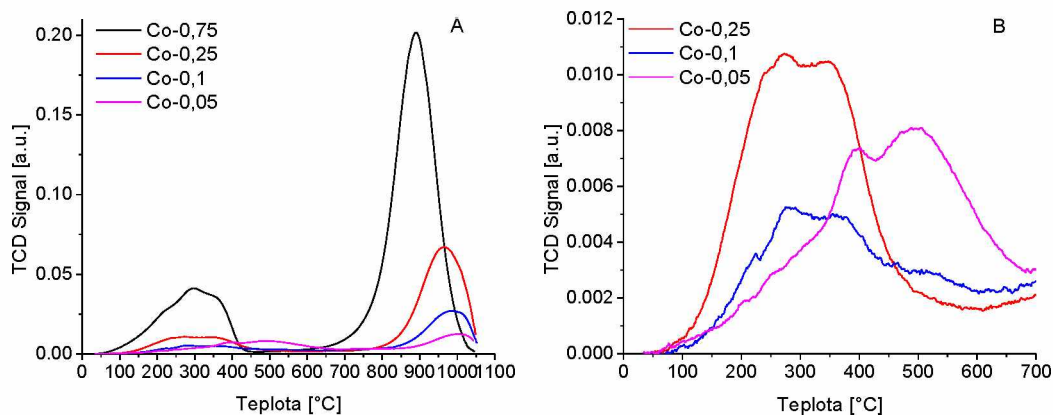
Graf 14 H₂-TPR pro kontrolní vzorek směsi oxidů CuO a MgO (10,15 hm.% CuO)

TCD signál H₂-TPR u aktivovaných forem MMO po reoxidaci je méně intenzivní v porovnání s kalcinovanými formami MMO série Cu-Mg-Al. Experimentální a teoretické hodnoty spotřeby H₂ při redukci jsou uvedeny v Tabulka 10. V případě vzorku s nízkým obsahem mědi Cu-0,05 je spotřeba vodíku výrazně menší než v případě příslušné kalcinované formy Cu-0,05(kalc) (Tabulka 8). Velké rozdíly ve spotřebách u vzorků s nižším obsahem Cu jsou pravděpodobně způsobeny odlišnou formou přítomného oxidu. Zatímco v případě kalcinované formy oxidy mědi výrazně interagují s matricí Mg-Al, v případě aktivované formy po reoxidaci se jedná o přítomnost separátní fáze CuO. S rostoucím obsahem mědi ve vzorku se poté rozdíly mezi aktivovanou a kalcinovanou formou zmenšují a u vzorků s nejvyšším obsahem mědi Cu-0,75 a Cu-0,75(kalc) jsou spotřeby H₂ téměř stejné. Nižší intenzita TCD signálu se rovněž projevuje na větším vlivu základní linie na přesnost odečtu spotřeby H₂, nejvíce je tímto tak ovlivněn H₂-TPR záznam pro směsný oxid Cu-0,05. Experimentální hodnoty spotřeb H₂ jsou u aktivovaných forem MMO série Cu-Mg-Al po re-oxidaci u všech vzorků nižší než spotřeby teoretické (vzhledem k redukci CuO). Průměrná změna oxidačního stavu tak vychází menší než 2. Výraznější rozdíly jsou pozorovány v případě vzorků s nízkým obsahem mědi, u vzorku Cu-0,05 je pak průměrná změna oxidačního stavu pouze okolo 1. Tento jev může být způsoben nepřístupností všech mědí pro redukci v aktivované formě MMO.

H₂-TPR křivky aktivovaných MMO série Co-Mg-Al po re-oxidaci jsou předloženy v Graf 15 a Graf 16. Intervaly redukce a redukční maxima pro aktivované formy Co-Mg-Al oxidů po re-oxidaci jsou uvedeny v Tabulka 9. V záznamu H₂-TPR aktivovaných forem Co-Mg-Al směsných oxidů po re-oxidaci jsou u všech vzorků pozorovány dva dominantní píky, jeden asymetrický (dvojitý) pík v oblasti nižších teplot (cca 80 – 700 °C) a jeden v oblasti vysokých teplot (cca 700 – 1000 °C). Obdobně jako se odlišují aktivované směsné oxidy Cu-Mg-Al od kalcinovaných, odlišují se i aktivované směsné oxidy Co-Mg-Al od kalcinovaných, jmenovitě rozmezím teplot, ve kterém dochází k redukcím, dále tvarem prvního složeného píku a také intenzitou TCD signálu. U aktivovaných forem dochází k posunu obou dominantních redukčních píků směrem k nižším teplotám ve srovnání s kalcinovanými formami směsných oxidů Co-Mg-Al. U všech aktivovaných Co-Mg-Al lze pozorovat relativně brzký začátek prvního děje (náběh již okolo 70 – 80 °C). Teplotní posun je výrazně zřetelný u druhého děje, při vysokých teplotách okolo 1000 °C. V případě aktivovaného směsného oxidu Co-0,75 je zaznamenán celý tento děj, což v případě kalcinovaného směsného oxidu Co-0,75(kalc) nebylo z důvodu začátku na vyšší teplotě a experimentálnímu limitu možné. Další aktivované směsné oxidy vykazují rovněž lepší záznam druhého děje, zejména směsný oxid Co-0,05 u jehož kalcinované formy je zaznamenána pouze část začátku daného děje (náběhové strany píku). Redukční profily u aktivovaných směsných oxidů Co-Mg-Al vykazují obdobně jako příslušné kalcinované formy na nižších teplotách dva překrývající se píky a na vyšších teplotách relativně ostrý, symetrický pík.



Graf 15 H₂-TPR pro aktivované MMO série Cu-Mg-Al, A) Záznam TCD signálu v původním rozlišení, B) Zvětšená oblast nízkých intenzit TCD signálu



Graf 16 H₂-TPR pro aktivované MMO série Co-Mg-Al, A) Záznam TCD signálu v původním rozlišení, B) Zvětšená oblast nízkých intenzit TCD signálu

Redukční intervaly a maxima jsou závislé na obsahu kobaltu ve směsném oxidu. Teplotní rozmezí složených píků, tedy začátek a konec prvního děje, je v případě vzorku Co-0,75 přibližně 70 – 690 °C, zatímco u vzorku Co-0,05 je toto rozmezí menší, přibližně 70 °C a 460 °C. S rostoucím obsahem kobaltu dochází k posunu redukčních maxim na nižší teploty, vzorek Co-0,05 vykazuje redukční maxima na teplotách 489 °C a 997 °C a vzorek Co-0,75 vykazuje maxima na 296 °C a 889 °C (Tabulka 9).

Tabulka 9 Teplotní intervaly a teploty v maximu redukce aktivovaných MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

Vzorek	Teplotní interval redukce [°C]	T _{Max} redukce [°C]	Vzorek	Teplotní interval redukce [°C]	T _{Max} redukce [°C]
Cu-0,75	210 – 337	267	Co-0,75	70 - 705	296; 889
Cu-0,25	130 – 405	256	Co-0,25	70 – 575	273; 966
Cu-0,1	130 – 412	256	Co-0,1	70 – 540	275; 987
Cu-0,05	60 – 355	278	Co-0,05	70 – 460	489; 997

Získané údaje o experimentální a teoretické spotřebě H₂ u redukce aktivovaných směsných oxidů Co-Mg-Al po re-oxidaci jsou shrnuty v Tabulka 10. V porovnání s aktivovanými formami Co-Mg-Al opět klesla spotřeba vodíku, což je výrazné u vzorků s nižším obsahem kobaltu (Co-0,25 – 0,05). V Tabulka 10 lze vidět, že experimentální hodnoty spotřeb H₂ jsou u všech vzorků pod příslušnými teoretickými hodnotami. Pro aktivované MNO série Co-Mg-Al tak vychází průměrná změna oxidačního stavu pod 2. Průměrná změna oxidačního stavu klesá v řadě vzorků Co-0,75 > Co-0,05 > Co-0,25 ≈ Co-0,1.

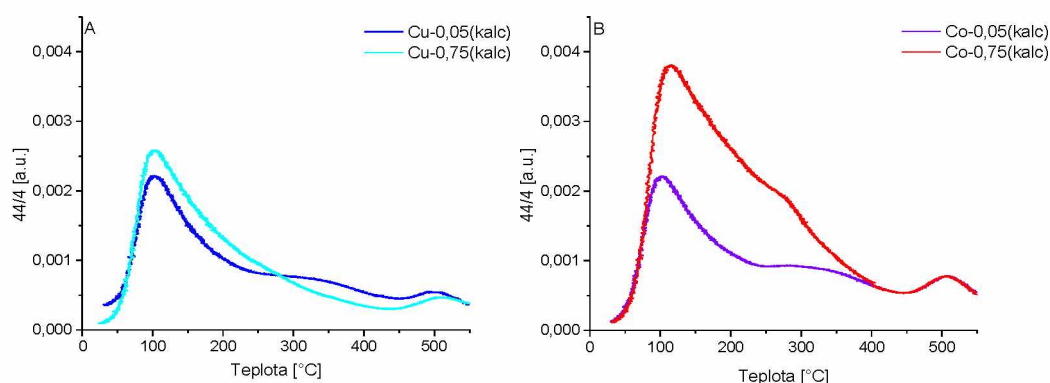
Tabulka 10 Experimentální spotřeby H₂ pro aktivované směsné oxidy Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

Vzorek	Experimentální Spotřeba H ₂ [cm ³ /g]	Teoretická Spotřeba H ₂ [cm ³ /g]	Vzorek	Experimentální Spotřeba H ₂ [cm ³ /g]	Teoretická spotřeba H ₂ [cm ³ /g]
Cu-0,75	86,40	101,67	Co-0,75	81,70	99,03
Cu-0,25	29,56	40,84	Co-0,25	7,86	38,82
Cu-0,1	8,62	16,77	Co-0,1	3,36	16,44
Cu-0,05	3,90	7,72	Co-0,05	4,34	8,82

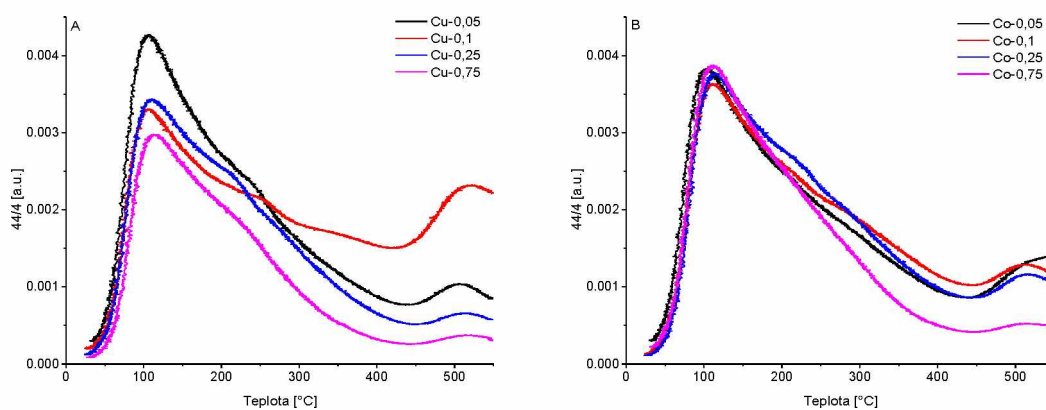
4.5.2 Množství bazických center (CO₂-TPD)

Pro studium bazických center byla využita metoda CO₂-TPD. Pro obě série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al byly měřeny kalcinované formy MMO okrajových molárních poměrů (0,75:2:1 a 0,05:2:1) a aktivované (redukováné) formy MMO všech molárních poměrů přechodových kovů. Vzorky byly před vlastním měřením upraveny proudem He za teploty 450 °C, což je teplota kalcinace vzorku. Všechny vzorky tak byly uvedeny do definovaného stavu. Poté probíhalo sycení CO₂ za teploty 35 °C. Následně proběhl proplach He za dané teploty a byl odstraněn fyzisorbovaný CO₂. Desorbovaný CO₂ v teplotním intervalu 35 – 450 °C při samotném CO₂-TPD experimentu pak odpovídal množství bazických center na zkoumaném směsném oxidu. [74] Detailnější postup měření je popsán v kapitole 3.3.2.

Získané desorpční křivky CO₂ pro kalcinované MMO s okrajovými molárními poměry Cu(Co) (0,75:2:1 a 0,05:2:1) jsou vyneseny v Graf 17. Desorpční křivky CO₂ pro všechny aktivované MMO jsou uvedeny v Graf 18.



Graf 17 CO₂-TPD desorpční křivky pro kalcinované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al



Graf 18 CO₂-TPD desorpční křivky pro aktivované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al

Z původních desorpčních CO₂ křivek byla vypočtena koncentrace bazických center na povrchu MMO, a to integrací závislosti redukované hmoty 44/4 na čase. Integrační meze odpovídaly teplotám v rozmezí 35 – 450 °C. Jako základní linie pro integraci byla použita nulová linie signálu 44/4 v daném intervalu. Údaje o celkovém množství bazických center jsou shrnuty v Tabulka 11.

Množství bazických center na kalcinovaných formách vzorků směsných oxidů Cu-Mg-Al se pohybuje v úzkém rozmezí 116 – 126 μmol/g, přičemž množství bazických center na Cu-0,05(kalc) mírně převyšuje množství na Cu-0,75(kalc). V případě kalcinovaných forem směsných oxidů Co-Mg-Al je rozmezí množství bazických center větší, pohybuje se mezi 110 – 198 μmol/g, přičemž vzorek Co-0,75(kalc) obsahuje výrazně více bazických center než vzorek Co-0,05(kalc).

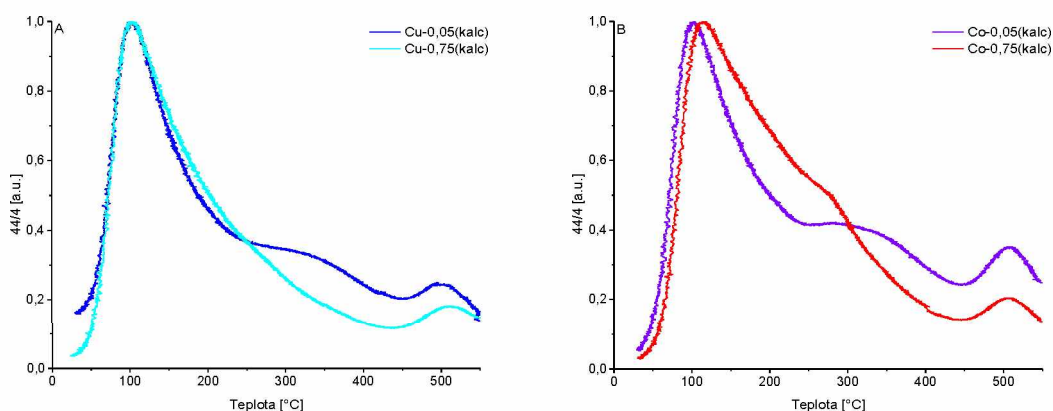
Aktivací (redukcí) kalcinovaných vzorků došlo ke zvýšení množství bazických center. Rozpětí množství bazických center aktivovaných vzorků směsných oxidů Cu-Mg-Al je 140 – 223 μmol/g a vzorků Co-Mg-Al 191 – 220 μmol/g. U obou sérií směsných oxidů je pozorován trend růstu množství bazických center se snižujícím se obsahem přechodového kovu. Tento trend je výraznější v případě vzorků obsahujících měď.

U aktivovaných vzorků s nízkými molárními poměry přechodových kovů (Cu-0,05 a Cu-0,1, Co-0,05 a Co-0,1) jsou pozorována velmi podobná množství bazických center mezi sériemi Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al (212 – 223 μmol/g), zatímco u vzorků s vyššími poměry přechodových kovů (Cu-0,25 a Cu-0,75, Co-0,25 a Co-0,75) je v případě Cu-Mg-Al pozorováno výrazně menší množství bazických center v porovnání s Co-Mg-Al. Zatímco vzorek Cu-0,75 vykazuje množství 140 μmol/g, vzorek Co-0,75 vykazuje až 191 μmol/g. Konkrétní množství bazických center všech vzorků jsou uvedeny v Tabulka 11.

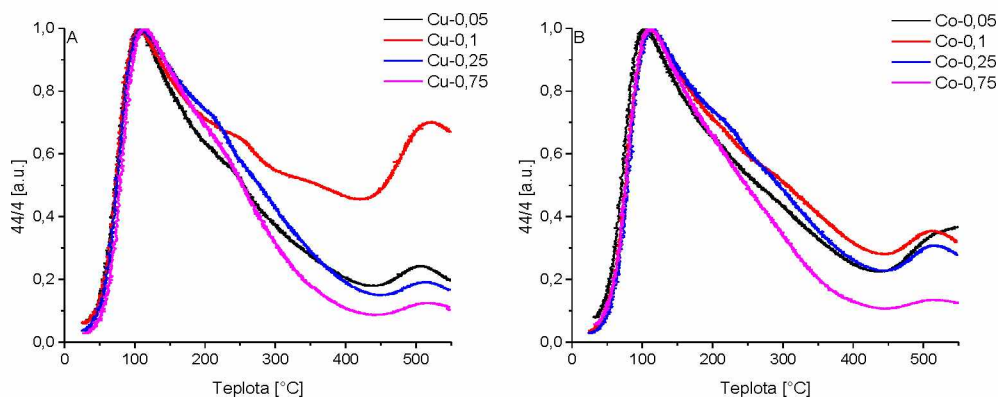
Tabulka 11 CO₂-TPD Množství bazických center pro MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

Vzorek	Celkové množství bazických center [μmol/g]	Vzorek	Celkové množství bazických center [μmol/g]
Cu-0,05(kalc)	126	Co-0,05(kalc)	110
Cu-0,75(kalc)	116	Co-0,75(kalc)	198
Cu-0,05	223	Co-0,05	220
Cu-0,1	212	Co-0,1	219
Cu-0,25	155	Co-0,25	218
Cu-0,75	140	Co-0,75	191

Pro vzájemné porovnání populace jednotlivých bazických center u vzorků v sériích Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al byly desorpční CO₂ křivky převedeny do normovaného tvaru (intenzita mezi 0 – 1), neboť v tomto tvaru jsou zřetelnější vzájemné rozdíly v obalových křivkách. Tento normovaný tvar je vynesena v Graf 19 a Graf 20.

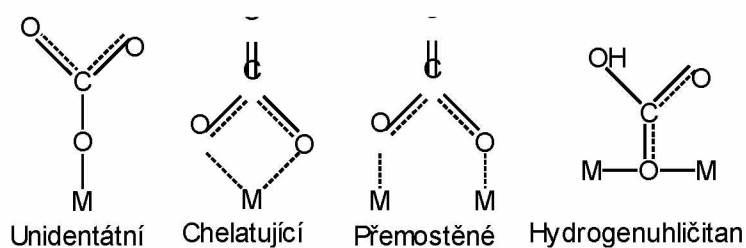


Graf 19 CO₂-TPD normované desorpční křivky pro kalcinované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al



Graf 20 CO₂-TPD normované desorpční křivky pro aktivované MMO série, A) CuMgAl, B) CoMgAl

Na rozdílném průběhu desorpční křivky, zejména na doběhové straně při vyšších teplotách, se podílí tvorba různých komplexů, pseudo-uhličitanů, které mají rozdílnou stabilitu (Obrázek 9). Tvorba těchto komplexů vychází ze síly bazických center. Hydrogenuhličitany potřebují ke vzniku OH^- skupinu, zatímco zbylé (pseudo) uhličitany se vytvářejí na povrchových atomech kyslíku, které mohou mít rozdílnou koordinační nasycenost. Ke vzniku bidentátních (chelatujících a přemostěných) uhličitanů dochází na povrchových atomech kyslíku při zapojení se sousedícího kationtu kovu, jedná se o $\text{O}^{2-} - \text{M}^{n+}$ páry (středně silná báze). Unidentátní uhličitany se tvoří na povrchových atomech kyslíku s nejnižší nasyceností, tvořených izolovanými O^{2-} (silné báze). Teplotní stabilita roste dle síly bazického centra, přičemž hydrogenuhličitanové komplexy jsou nejméně stabilní a rozkládají se jako první při nižších teplotách, zatímco unidentátní jsou nejstabilnější a rozkládají se jako poslední za vyšších teplot. [94–96] Přítomnost těchto rozdílných komplexů je nejzřetelněji vidět na normovaných desorpčních křivkách CO_2 pro vzorky kalcinovaných forem MMO (Graf 19), kde doběhová strana píku není jednotná, jako ta náběhová strana. Přičemž u zmíněných vzorků můžeme na této doběhové straně pozorovat výrazné rameno, které potvrzuje přítomnost silných bazických center ve vyšší míře u vzorků s nižší koncentrací přechodového kovu (Cu-0,05 vs. Cu-0,75 a Co-0,05 vs. Co-0,75). Tento trend je pozorován i v menší míře u aktivovaných forem příslušných MMO.



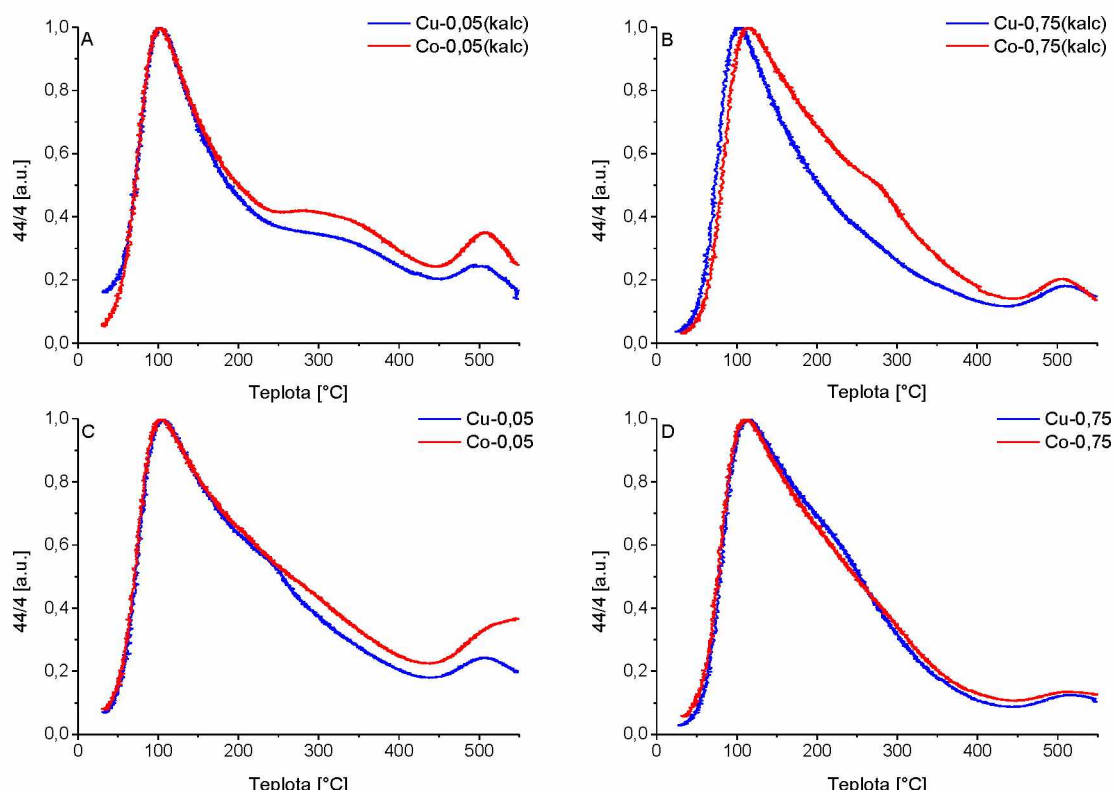
Obrázek 9 Struktury povrchových komplexů CO_2 [94]

Nárůst odezvy signálu hmotnostního spektrometru nad teplotou $450\text{ }^\circ\text{C}$ odpovídá uvolňování zbylých (strukturních) uhličitanů, které nebyly odstraněny během kalcinace výchozích LDH, jelikož kalcinace probíhala do $450\text{ }^\circ\text{C}$. [13] Jistý menší úbytek hmotnosti byl pozorován na TG křivkách i nad teplotou $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Graf 8, Graf 9).

Pro porovnání distribuce bazických center mezi sériemi Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al jsou níže vyneseny normovaných CO_2 -TPD desorpčních křivek (Graf 21) vždy pro shodné molární poměry (0,05:2:1 a 0,75:2:1) u obou forem kalcinovaných a aktivovaných MMO.

Šířka distribuce bazických center se mezi porovnávanými sériemi Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al nemění a pohybuje se v rozmezí teplot $35 - 450\text{ }^\circ\text{C}$, a to u kalcinovaných i aktivovaných forem

MMO. Nicméně, distribuce jednotlivých typů bazických center je odlišná v případě kalcinovaných směsných oxidů. Vzorky obsahující Co vykazují poněkud vyšší zastoupení silných bazických center. Aktivované formy MMO nevykazují významné rozdíly v distribuci bazických center.



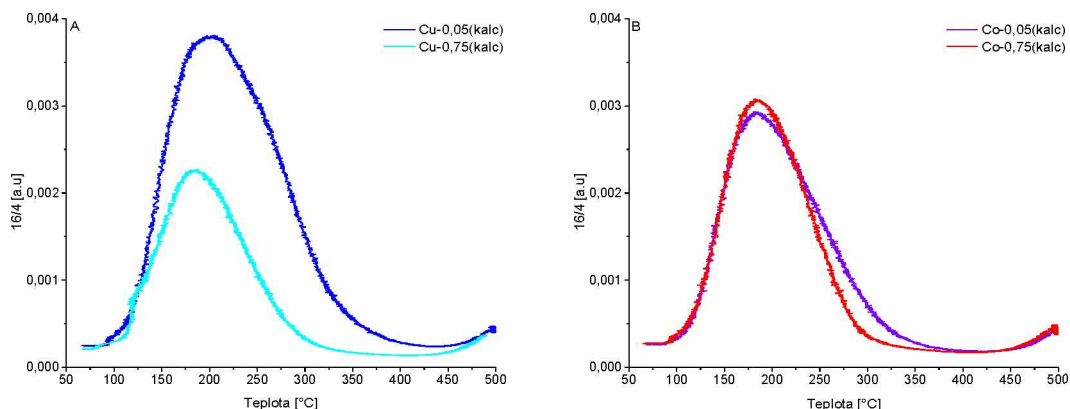
Graf 21 Porovnání distribuce bazických center na povrchu MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al, A) kalcinované MMO – molární poměr 0,05:2:1, B) kalcinované MMO – molární poměr 0,75:2:1, C) aktivované MMO molární poměr 0,05:2:1, D) aktivované MMO – molární poměr 0,75:2:1

4.5.3 Množství kyselých center (NH₃-TPD)

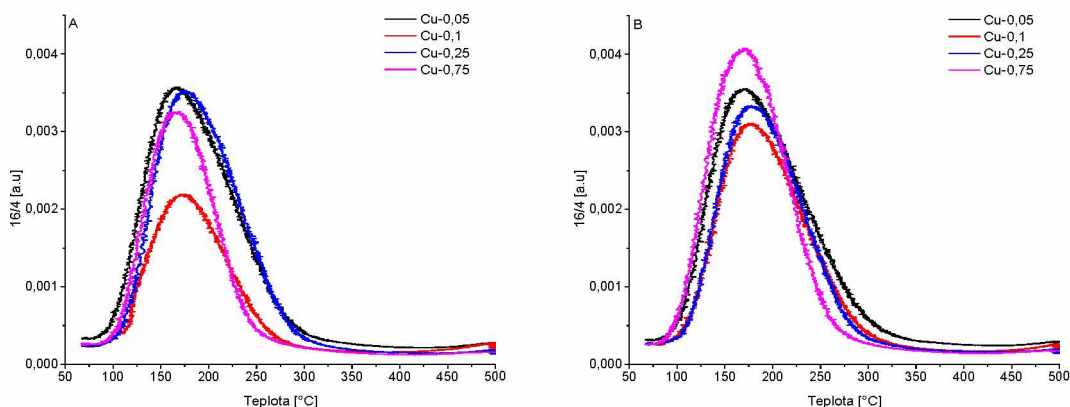
Množství a distribuce kyselých center byly stanoveny stejnou experimentální technikou způsobem jako v případě bazických center. S tím rozdílem, že byl místo CO₂ použit NH₃. Sorpce plynného NH₃ na MMO probíhala za teploty 70 °C, aby došlo ke snížení podílu fyzisorbovaného NH₃. Rovněž proplach He byl realizován za teploty 70 °C, aby byla potlačena přítomnost fyzisorbovaného NH₃ a na povrchu vzorku zůstal pouze chemisorbovaný NH₃, který tvoří kovalentní vazby se vzorkem. (viz kapitola 3.3.2) Ke vzniku těchto vazeb dochází sdílením volného elektronového páru na dusíku NH₃, který interaguje s Lewisovskými kyselými centry na povrchu směsného oxidu. (viz kapitola 3.3.2) [74, 75]

Obdržené desorpční NH₃ křivky jsou vyneseny v Graf 22 a Graf 23. V Graf 22 jsou předloženy NH₃-TPD křivky pro kalcinované směsné oxidy s okrajovými molárními poměry Cu(Co)

(0,75:2:1 a 0,05:2:1). V Graf 23 jsou předloženy NH₃-TPD křivky pro všechny aktivované (redukované) MMO.



Graf 22 NH₃ – TPD desorpční křivky pro kalcinované MMO série A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al



Graf 23 NH₃ – TPD desorpční křivky pro aktivované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al

Pomocí integrace desorpčních křivek NH₃ bylo vypočteno celkové množství kyselých center, a to integrací závislosti redukované hmoty 16/4 na čase. Integrační meze odpovídaly teplotám 75 °C a 430 °C v případě kalcinovaných vzorků, u aktivovaných byla integrační mez užší 75 – 400 °C. Jako základní linie pro integraci byla použita nulová linie signálu 16/4 v daném teplotním intervalu.

Kalcinované směsné oxidy série Cu-Mg-Al vykazují velké rozpětí množství kyselých center, a to 82 – 165 μmol/g. Přičemž horní hranice náleží Cu-0,05(kalc) a dolní hranice přináleží Cu-0,75(kalc). V případě série Co-Mg-Al je rozpětí množství kyselých center velmi malé, nachází se mezi 103 μmol/g až 109 μmol/. Vyšší množství kyselých center náleží kalcinovanému směsnému oxidu Co-0,05(kalc), nižší kalcinovanému směsnému oxidu Co-0,75(kalc).

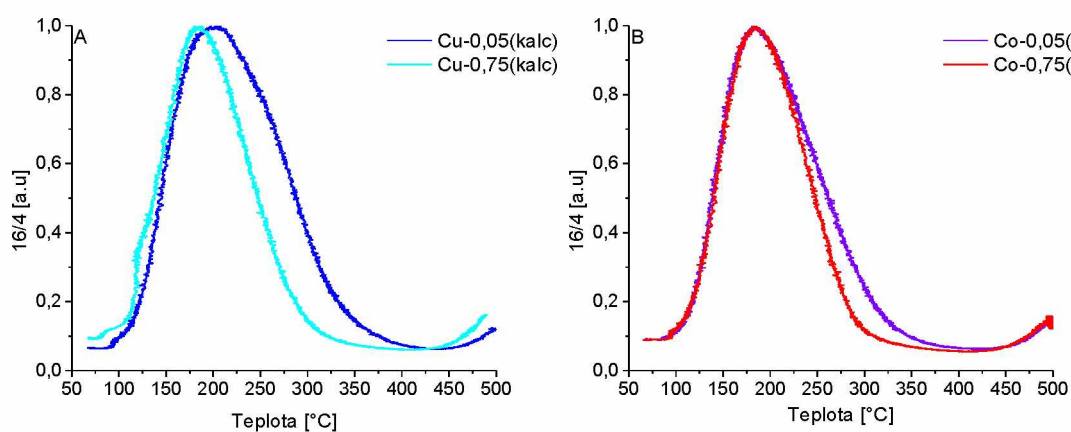
Rozpětí množství kyselých center u aktivovaných (redukovaných) směsných oxidů série Cu-Mg-Al se jejich aktivací zvětšilo. Pohybuje se mezi hodnotami 68 – 223 μmol/g. V případě

série Co-Mg-Al se jedná o menší rozpětí, které se pohybuje mezi 104 – 250 $\mu\text{mol/g}$. Obě série Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al vykazují podobné chování ohledně závislosti množství kyselých center na molárním poměru přechodového kovu ve směsném oxidu. Výrazně vyšší množství kyselých center obsahují vzorky s nejnižším molárním poměrem přechodového kovu, 223 $\mu\text{mol/g}$ u Cu-0,05 a 250 $\mu\text{mol/g}$ u Co-0,05. V porovnání s těmito vzorky vykazují MMO s vyšším molárním poměrem přechodového kovu přibližně o padesát a více procent nižší množství kyselých center. Množství kyselých center u MMO s molárním poměrem Cu 0,1 – 0,75 osciluje v rozmezí 68 – 114 $\mu\text{mol/g}$, s molárním poměrem kobaltu 0,1 – 0,75 mírně narůstá v rozmezí 104 – 128 $\mu\text{mol/g}$. Vývoj množství kyselých center je spolu s přesnými hodnotami shrnut v Tabulka 12.

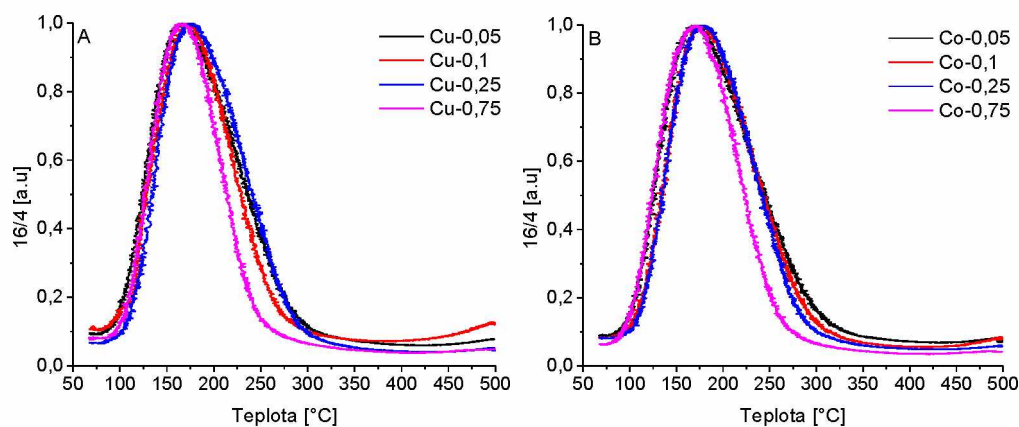
Tabulka 12 NH_3 – TPD množství kyselých center pro MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

Vzorek	Celkové množství kyselých center [$\mu\text{mol/g}$]	Vzorek	Celkové množství kyselých center [$\mu\text{mol/g}$]
Cu-0,05(kalc)	165	Co-0,05(kalc)	109
Cu-0,75(kalc)	82	Co-0,75(kalc)	103
Cu-0,05	223	Co-0,05	250
Cu-0,1	68	Co-0,1	104
Cu-0,25	114	Co-0,25	109
Cu-0,75	91	Co-0,75	128

Pro porovnání heterogenity povrchu kalcinovaných a aktivovaných MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al z pohledu distribuce kyselých center byl sestaven Graf 24 a Graf 25 normovaných desorpčních křivek NH_3 (intenzity v rozmezí 0 – 1).



Graf 24 NH_3 -TPD normované desorpční křivky pro kalcinované MMO série A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al



Graf 25 NH_3 -TPD normované desorpční křivky pro aktivované MMO série, A) Cu-Mg-Al, B) Co-Mg-Al

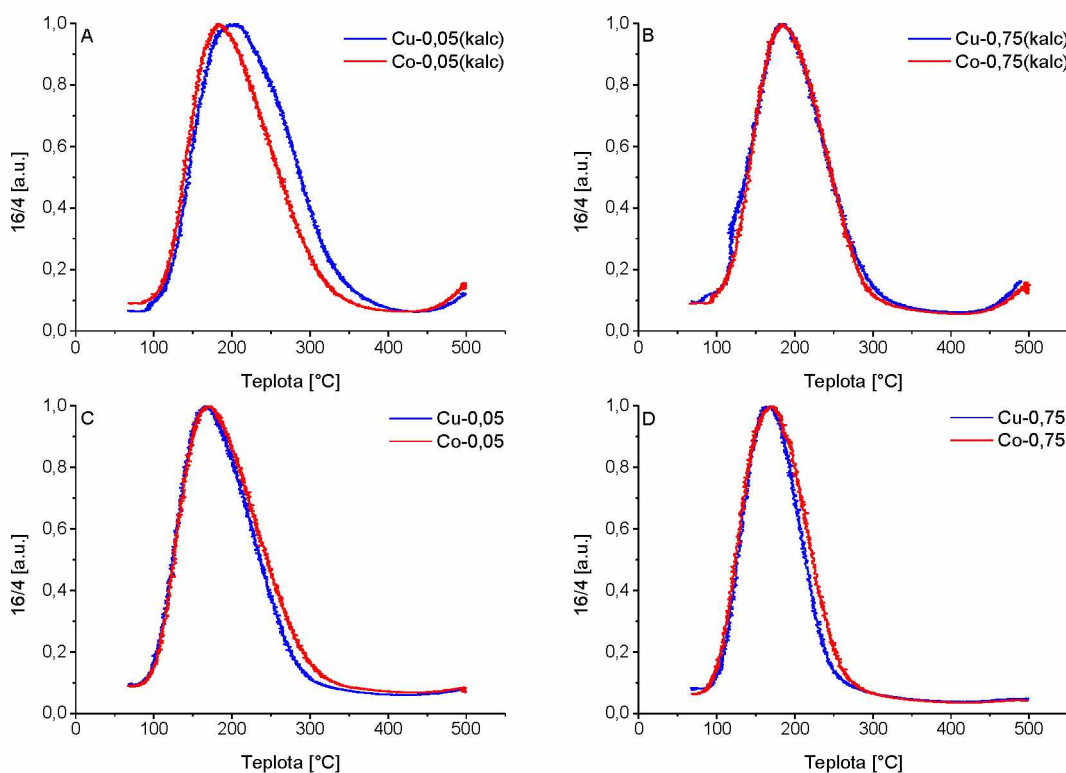
U původních a normovaných desorpčních křivek můžeme vidět, že teplotní maxima kalcinovaných směsných oxidů (Cu-0,05(kalc) a Cu-0,75(kalc)) se nachází na 185 °C a 205 °C, zatímco teplotní maxima aktivovaných směsných oxidů se nachází v teplotním rozmezí 165-170 °C. Odlišnost mezi kalcinovanou a aktivovanou formou je rovněž v teplotním rozmezí desorpce NH_3 , kdy u kalcinovaných směsných oxidů probíhá desorpce molekul amoniaku od 80 °C do 350 °C, zatímco u aktivovaných směsných oxidů probíhá desorpce většiny molekul amoniaku v užším intervalu od 80 °C do 250 °C.

Normované desorpční křivky NH_3 vykazují jistou asymetrii. Tato asymetrie se projevuje na straně vyšších teplot. Asymetrie křivek poukazuje na přítomnost různě silných kyselých center na povrchu studovaných oxidů. [97] U obou studovaných sérií směsných oxidů Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al je v případě nejvyšších molárních poměrů přechodového kovu (Cu-0,75 a Co-0,75) pozorováno nižší zastoupení vysokoteplotního příspěvku. Rozdíly jsou více zřetelné při porovnání kalcinovaných forem MMO sérií Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al. Vzorky směsných oxidů s vyšším molárním poměrem přechodového kovu tedy obsahují nižší zastoupení více kyselých center. Ostatní vzorky pak vykazují velmi podobnou distribuci kyselých center.

Pro porovnání distribuce kyselých center mezi MMO sériemi Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al byl vytvořen Graf 26 normovaných NH_3 desorpčních křivek pro okrajové molární poměry (0,05:2:1 a 0,75:2:1) u obou forem MMO.

Šířka distribuce kyselých center se mezi porovnávanými sériemi Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al příliš nemění a pohybuje se v teplotním rozmezí 70 °C až 410 °C, a to u kalcinovaných i aktivovaných forem MMO. Kalcinované směsné oxidy s nejnižším molárním poměrem přechodového kovu vykazují odlišnou distribuci kyselých center, přičemž Cu-0,05(kalc) má vyšší zastoupení

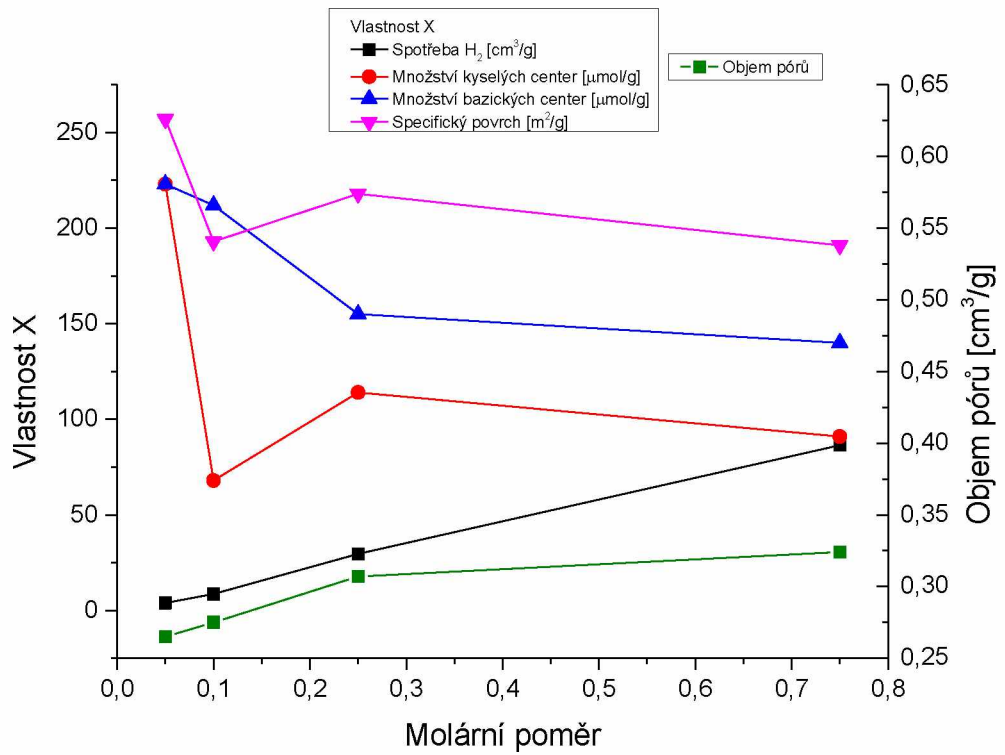
silnějších kyselých center než Co-0,05(kalc). Distribuce kyselých center je u ostatních vzorků velmi podobná.



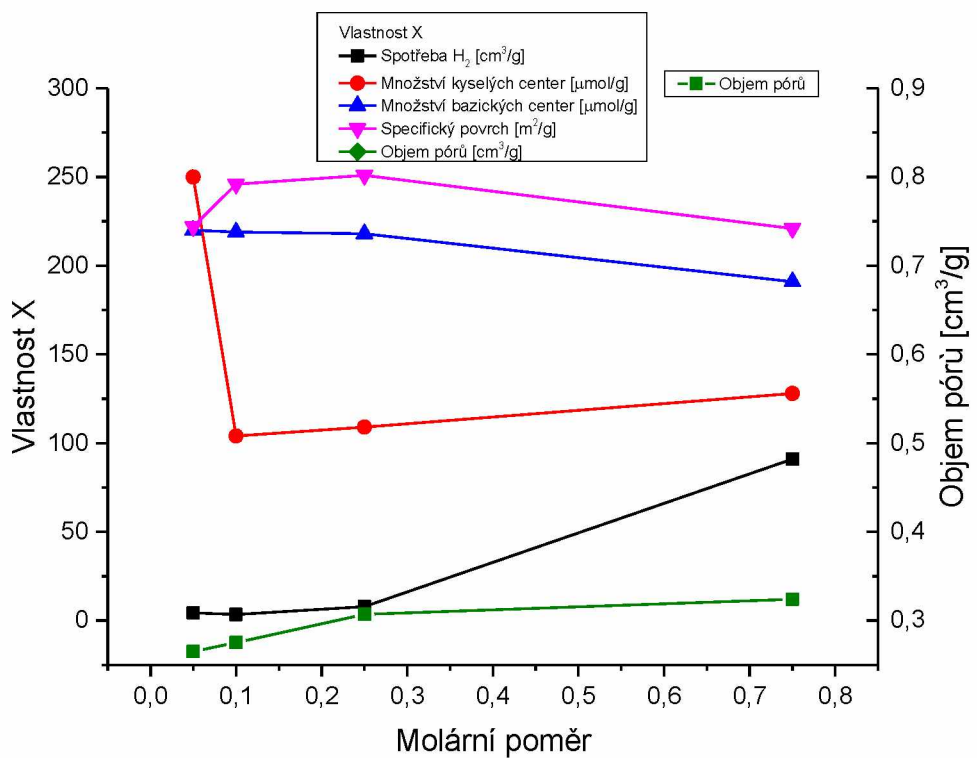
Graf 26 Porovnání distribuce kyselých center na povrchu MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al, A) kalcinované MMO – molární poměr 0,05:2:1, B) kalcinované MMO – molární poměr 0,75:2:1, C) aktivované MMO molární poměr 0,05:2:1, D) aktivované MMO – molární poměr 0,75:2:1

4.6 Souhrn vlastností aktivovaných forem MMO

V této části je pro názornost předloženo srovnání získaných dat z charakterizace aktivovaných (redukovaných) forem MMO pro obě série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al. Syntéza dat byla provedena pro aktivované formy, jelikož tyto formy MMO byly využity jako katalyzátory pro studium Guerbetovy reakce. (viz kapitola 2.6) V Graf 27 jsou předložena data série Cu-Mg-Al a v Graf 28 pro sérii Co-Mg-Al. Byly vyneseny závislosti specifického povrchu, objemu pórů, experimentální spotřeby H₂ při redukci, celkové množství bazických a kyselých center na molárním poměru přechodového kovu. Vzhledem k nízkým hodnotám objemu pórů je tato veličina na vedlejší ose Y (vpravo). Je možné konstatovat, že obě série vykazují podobné závislosti hodnot studovaných vlastností na obsahu přechodového kovu ve vzorku. Vybrané vlastnosti budou korelovány s daty katalytických testů v následujících kapitolách.



Graf 27 Vlastnosti aktivovaných forem MMO série Cu-Mg-Al



Graf 28 Vlastnosti aktivovaných forem MMO série Co-Mg-Al

4.7 Katalytické testy – konverze ethanolu na butanol

Na základě publikovaných výsledků a zkušeností výzkumného týmu s Guerbetovou reakcí byly vybrány pro studium vlivu složení katalyzátoru na průběh konverze ethanolu na butanol MMO Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al. [5, 7, 49, 51] Testování každého katalyzátoru probíhalo při třech rozdílných teplotách v pořadí 300, 350, 280 a 300 °C. Teplota 300 °C na konci experimentu byla znovu nastavena pro studium možné deaktivace katalyzátoru během reakce. Pro lepší interpretaci výsledků byla teplota 300 °C na začátku označena indexem A a na konci indexem B. Celý experiment byl prováděn v průtočném reaktoru za tlaku 10 MPa a nástřiku ethanolu 9 g/h, ostatní detaily viz kapitola 3.4. Vedle žádaného produktu (butanolu) vzniká také řada vedlejších produktů. Mezi hlavní kapalně vedlejší produkty patří voda, acetaldehyd, ethylacetát, hexanol a další. Mezi hlavní plynně vedlejší produkty pak patří vodík, methan, ethan, oxid uhličitý a další. V rámci diplomové práce je analyzován pouze hlavní produkt butanol.

4.7.1 Katalyzátory série Cu-Mg-Al

Výsledky katalytických testů aktivovaných (redukovaných) Cu-Mg-Al směsných oxidů s rozdílnými molárními poměry Cu jsou zobrazeny v Tabulka 13. Hodnoty konverze ethanolu a selektivity na butanol pro teploty 280 °C a 300 °C (B) u katalyzátoru s nejnižším obsahem Cu (Cu-0,05) chybí z důvodu poruchy měření tlaku na testovací aparatuře během experimentu.

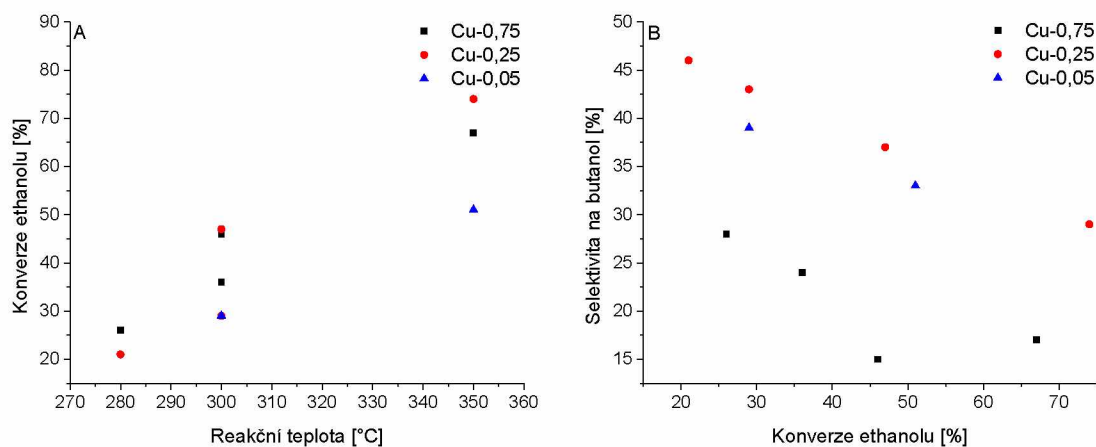
Tabulka 13 Konverze ethanolu a selektivity na butanol MMO série Cu-Mg-Al

Vzorek	X ^{300A} [%]	S ^{300A} [%]	X ³⁵⁰ [%]	S ³⁵⁰ [%]	X ²⁸⁰ [%]	S ²⁸⁰ [%]	X ^{300B} [%]	S ^{300B} [%]
Cu-0,05	29	39	51	33	-	-	-	-
Cu-0,25	47	37	74	29	21	46	29	43
Cu-0,75	46	15	67	17	26	28	36	24

Hodnoty konverze ethanolu v závislosti na teplotě a hodnoty selektivity na butanol v závislosti na konverzi jsou zobrazeny v Graf 29. Na Graf 29A můžeme pozorovat nárůst hodnot konverze ethanolu se zvyšující se reakční teplotou. Katalyzátor s nejnižším studovaným molárním poměrem (Cu-0,05) vykazoval nejnižší hodnoty konverze v rozmezí studovaných teplot (300 °C a 350°C), rovněž i směrnice růstu konverze ethanolu s teplotou byla nejnižší ze studovaných MMO série Cu-Mg-Al. Katalyzátory s vyšším molárním poměrem mědi (Cu-0,25 a Cu-0,75) vykazovaly velmi podobné hodnoty konverze ethanolu při všech studovaných teplotách. Tato skutečnost naznačuje, že další zvýšení obsahu Cu v MMO nemá vliv na zvýšení hodnoty konverze ethanolu. V sousedním Graf 29B je vyneseno průběh selektivity na butanol v závislosti

na konverzi ethanolu. Hodnota selektivity na butanol klesá s rostoucí hodnotou konverze ethanolu. Katalyzátory s nižším obsahem Cu (Cu-0,05 a Cu-0,25) vykazují vyšší hodnotu selektivity na butanolu než katalyzátor s vyšším obsahem Cu (Cu-0,75).

Pro posouzení stability katalyzátorů MMO série Cu-Mg-Al byla využita data při teplotě 300 °C měřená na počátku a konci katalytického testu (300A a 300B). Příslušná data pro porovnání byla dostupná pro MMO Cu-0,25 a Cu-0,75. Lze pozorovat, že v obou případech došlo z pohledu hodnot konverze ethanolu k deaktivaci katalyzátoru, jelikož konverze ethanolu dosahují pro 300-A vyšších hodnot v porovnání s hodnotami pro 300-B. Ze dvou studovaných katalyzátorů větší míru deaktivace vykazoval Cu-0,25, jak lze vidět v Tabulka 13 a složeném Graf 29. K deaktivaci katalyzátoru může obecně docházet vlivem vytváření uhlíkových úsad na povrchu katalyzátoru (koksování) a případně vlivem polymeračních reakcí. Dále může být deaktivace způsobena změnou struktury povrchu, respektive změny struktury aktivních katalytických center. Z pohledu selektivity na butanol došlo naopak k jistému nárůstu hodnot u obou katalyzátorů. Přičemž vyšší relativní nárůst zaznamenal katalyzátor Cu-0,75. Výše popsané jsou dobře demonstrovány v Graf 29B.



Graf 29 A) Závislost konverze ethanolu aktivovaných MMO Cu-Mg-Al, B) Závislost selektivity na butanol na konverzi ethanolu směsných oxidů Cu-Mg-Al

4.7.2 Katalyzátory série Co-Mg-Al

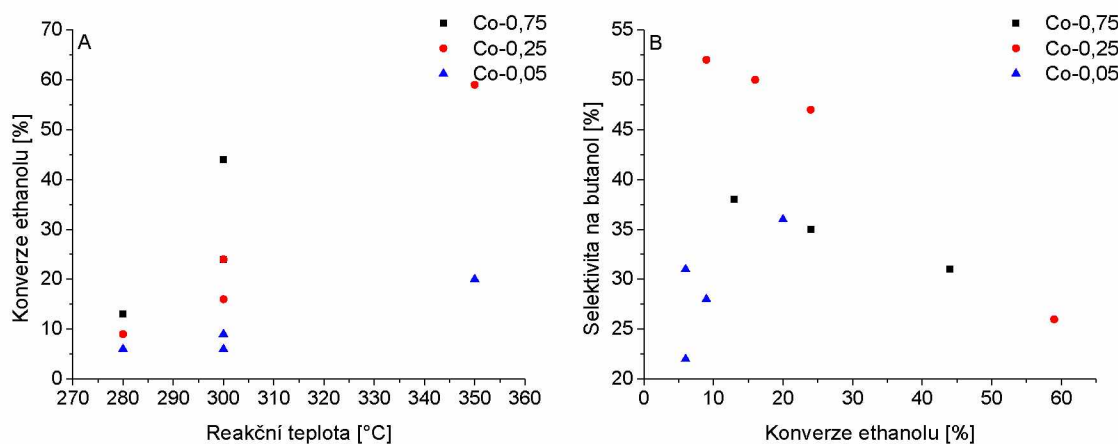
Výsledky katalytických testů, jmenovitě konverze ethanolu a selektivity na butanol při různých teplotách, pro aktivované (redukované) MMO série Co-Mg-Al s různými molárními poměry Co jsou zobrazeny v Tabulka 14. Hodnoty konverze a selektivity pro katalyzátor s nejvyšším molárním poměrem kobaltu (Co-0,75) při teplotě 350 °C chybí, a to z důvodu oddělení vodné fáze po manipulaci se vzorkem reakční směsi. Z výsledků analýzy obsahu produktů u ostatních vzorků lze aspoň predikovat chování katalyzátoru Co-0,75 při nárůstu na nejvyšší teplotu.

Tabulka 14 Konverze ethanolu a selektivity na butanol MMO série Co-Mg-Al

Vzorek	X ^{300A} [%]	S ^{300A} [%]	X ³⁵⁰ [%]	S ³⁵⁰ [%]	X ²⁸⁰ [%]	S ²⁸⁰ [%]	X ^{300B} [%]	S ^{300B} [%]
Co-0,05	9	28	20	36	6	22	6	31
Co-0,25	24	47	59	26	9	52	16	50
Co-0,75	44	31	-	-	13	38	24	35

Hodnoty konverze ethanolu v závislosti na teplotě a hodnoty selektivity na butanol v závislosti na konverzi jsou zobrazeny v Graf 30. Nejvyšší konverzi při jednotlivých teplotách vykazuje vzorek s nejvyšším obsahem kobaltu (Co-0,75). V Graf 30A lze pozorovat, že hodnoty konverzí ethanolu jsou závislé na teplotě reakce, obdobně jako u série Cu-Mg-Al. Nárůst konverze v závislosti na rostoucí reakční teplotě je pro všechny katalyzátory přibližně lineární s různou směrnici nárůstu, přičemž nejvyšší směrnice je pozorována u vzorku s nejvyšším obsahem kobaltu (Co-0,75). Graf 30B znázorňuje závislost selektivity na požadovaný produkt butanol v závislosti na konverzi ethanolu. V závislosti na složení katalyzátorů vykazují katalyzátory rozdílné chování. Katalyzátory s vyšším molárním poměrem Co (Co-0,25 a Co-0,75) vykazují klesající závislost selektivity na butanol s rostoucí konverzí ethanolu, zatímco Co-0,05 vykazuje trend opačný. Tímto chováním se katalyzátor Co-0,05 odlišuje od všech ostatních katalyzátorů obou sérií (Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al). Je však nutno podotknout, že katalyzátor Co-0,05 dosahuje srovnatelných hodnot konverze ethanolu vzhledem k ostatním vzorkům katalyzátorů Co-Mg-Al až při vyšších teplotách. Dále je možné, že u vyšších teplot by se trend růstu konverze ethanolu mohl blížit trendu ostatních katalyzátorů obsahující Co (Co-0,25 a Co-0,75).

Stejně jako u MMO série Cu-Mg-Al bude stabilita katalyzátorů série Co-Mg-Al porovnána při teplotě 300 °C na začátku a konci katalytického testu (300A a 300B). Z Tabulka 14 a Graf 30A můžeme opět pozorovat, že během reakce dochází z pohledu konverze ethanolu k deaktivaci všech studovaných katalyzátorů série Co-Mg-Al. Nejvyšší relativní pokles je pozorován u katalyzátoru s nejvyšším obsahem Co (Co-0,75). Katalyzátory Co-0,25 a Co-0,05 vykazují podobný relativní úbytek konverze ethanolu. Naopak hodnota selektivity na butanol dosahuje u všech katalyzátorů série Co-Mg-Al vyšších hodnot při 300B než při 300A. Což odpovídá závislosti selektivity na butanol na konverzi ethanolu v Graf 30B.

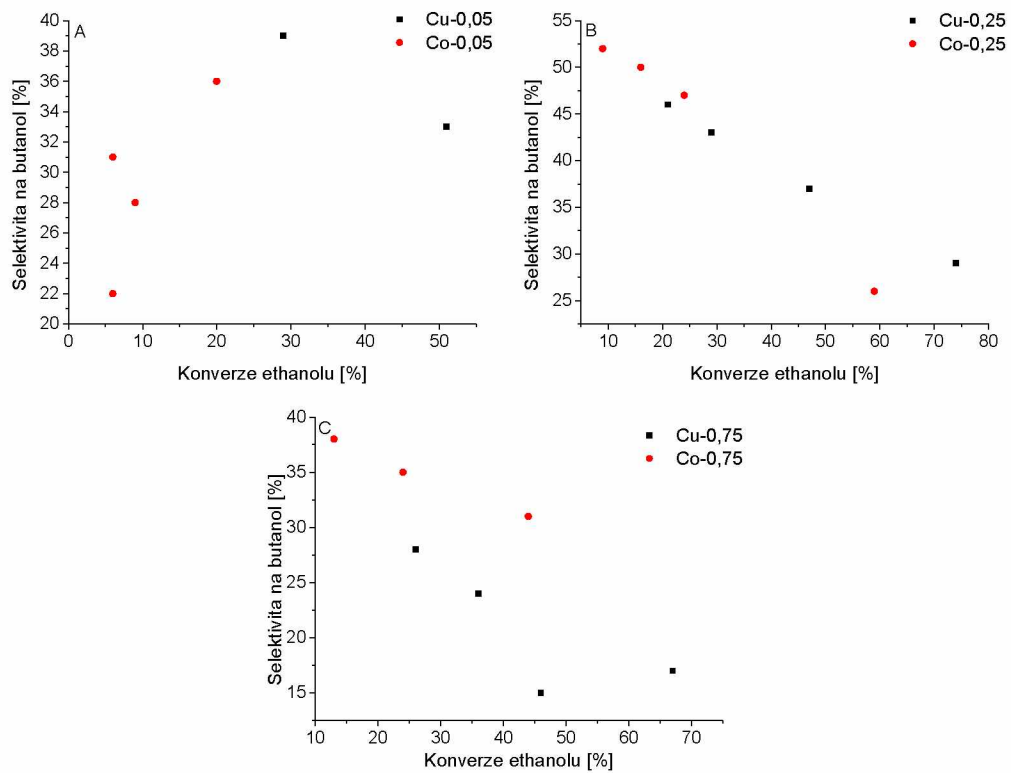


Graf 30 A) Závislost konverze ethanolu MMO série Co-Mg-Al, B) Závislost selektivity na butanol na konverzi ethanolu MMO série Co-Mg-Al

4.7.3 Srovnání katalyzátorů sérií Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

Porovnání aktivity katalyzátorů mezi sériemi Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al bude provedeno převážně pro měření při první experimentální teplotě (300A, Tabulka 13 a Tabulka 14), jelikož toto měření je nejméně zatíženo možnou změnou struktury a povrchu s měnící se teplotou a narůstajícím časem během katalytických testů. Tato změna může vést ke změně aktivity katalyzátoru. Rovněž jsou při této teplotě k dispozici veškerá data pro všechny studované katalyzátory. Katalyzátory série Cu-Mg-Al s molárním poměrem Cu 0,05 a 0,25 vykazovaly vyšší konverzi v reakci než katalyzátory série Co-Mg-Al se stejným molárním poměrem Co, konkrétně šlo o 20 % vyšší hodnotu konverze ethanolu pro katalyzátory s Cu. Katalyzátory s molárním poměrem přechodového kovu 0,75 vykazovaly podobnou konverzi v reakci v obou sériích Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al a její hodnota byla přibližně 45 %.

Porovnání katalyzátorů z hlediska selektivity na butanol je nutné provádět za izo-konverzních podmínek, avšak katalyzátory obsahující Co nedosahují tak vysoké konverze ethanolu jako katalyzátory obsahující Cu. Nicméně v určitém úzkém intervalu konverzí lze alespoň dílčí korelace provést. Rozdílné selektivity budou diskutovány pro nižší hodnoty konverze ethanolu, v intervalu 20 – 30 %. Rozdíly v selektivitách jsou závislé na obsahu přechodového kovu v katalyzátoru. Pro nízké molární poměry přechodových kovů (Cu-0,05 a Co-0,05) vykazuje vyšší selektivitu katalyzátor s Cu. Katalyzátory Cu-0,25 a Co-0,25 vykazují v daném intervalu konverze ethanolu velmi podobné hodnoty selektivity na butanol. S dalším růstem obsahu přechodového kovu (Cu-0,75 a Co-0,75) naopak selektivita na butanol katalyzátoru Co-0,75 převyšuje selektivitu katalyzátoru Cu-0,75.



Graf 31 Srovnání katalyzátorů série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al, A) molární poměr 0,05:2:1, B) molární poměr 0,25:2:1, C) molární poměr 0,75:2:1

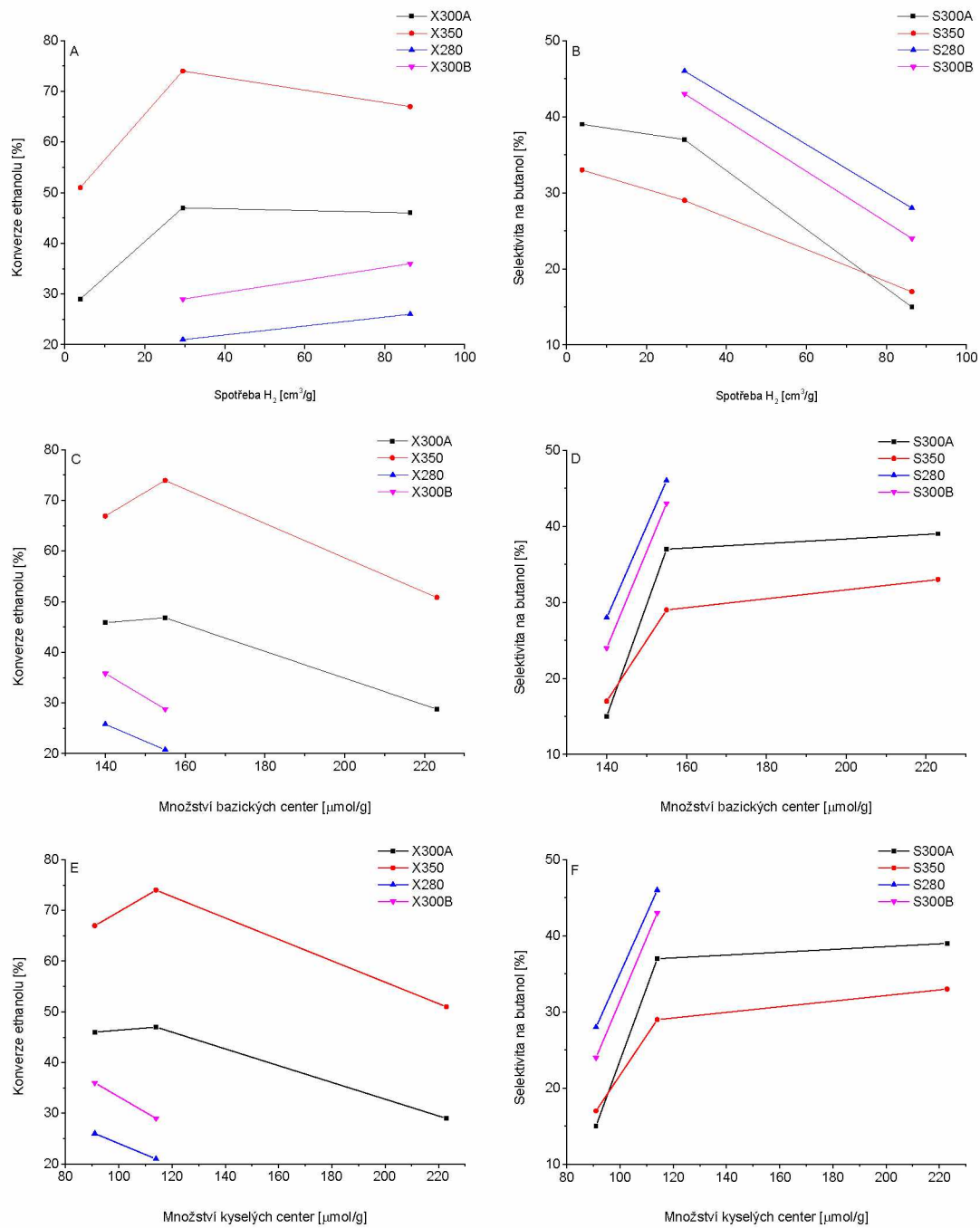
4.7.4 Korelace katalýzy a charakterizace MMO série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al

V této části bude provedena korelace katalytických dat, konverze ethanolu a selektivity na butanol, v souvislosti s daty z charakterizace katalyzátorů série MMO Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al. Příslušné závislosti jsou vyneseny v Graf 32 Graf 33.

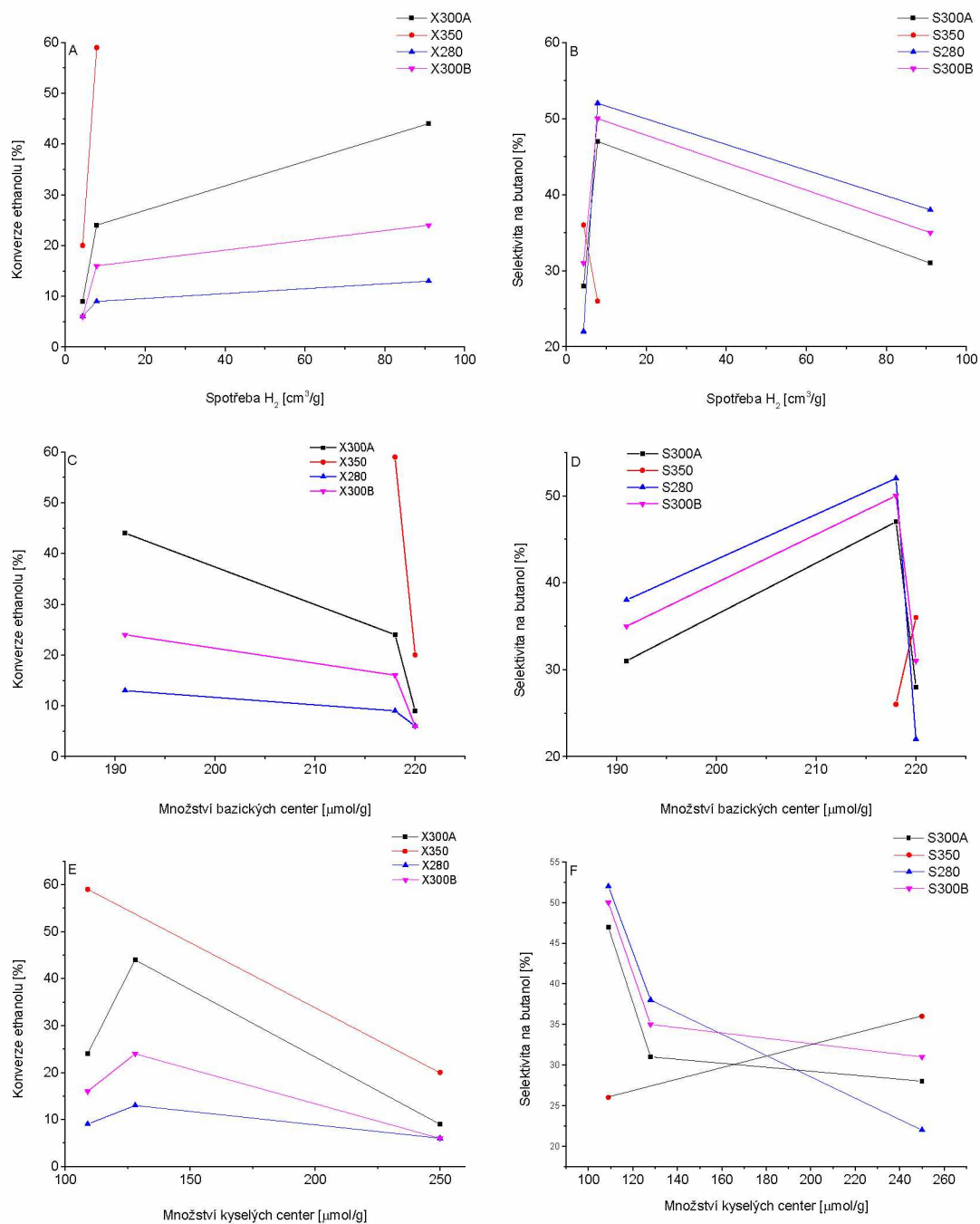
Nejprve budou hledány souvislosti aktivity katalyzátoru se spotřebou H_2 aktivovaných MMO po reoxidaci. Spotřeba H_2 přímo koreluje s množstvím redukováného přechodového kovu. Při všech studovaných teplotách vykazuje konverze ethanolu vzrůstající trend se spotřebou H_2 pro obě studované série Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al. Pro katalyzátory série Cu-Mg-Al vykazuje konverze ethanolu při vyšších spotřebách H_2 relativně konstantní hodnotu při vyšších teplotách (X300A a X350). Pro katalyzátory série Co-Mg-Al je při všech teplotách sledován růst konverze ethanolu se spotřebou vodíku, přičemž pro vyšší teploty je tento nárůst významnější. Tato skutečnost odpovídá faktu, že první krok Guerbetovy reakce je dehydrogenace, která probíhá na redoxních centrech na povrchu MMO. Selektivita na butanol vykazuje výrazný pokles s rostoucí spotřebou H_2 . V případě série Cu-Mg-Al je tento pokles selektivity na butanol pozorován v celém intervalu experimentální spotřeby H_2 , v případě Co-Mg-Al je pro velmi nízké spotřeby pozorovány nárůsty selektivity na butanol. Katalyzátory s vyšším obsahem redukovatelného přechodového kovu tedy vykazují horší selektivitu na butanol (kromě vzorků s nízkým obsahem Co). Redoxní centra tudíž nevykazují významnou aktivitu v následujících krocích Guerbetovy reakce (aldolová kondenzace, dehydratace). (viz kapitola 2.6)

V dalším kroku jsou vyneseny závislosti konverze ethanolu a selektivity na butanol na celkovém množství bazických center. Obě studované série katalyzátorů Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al vykazují velmi podobnou distribuci bazických center. U obou sérií katalyzátorů Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al vykazuje závislost konverze ethanolu na množství bazických center klesající trend. Pouze v případě série Cu-Mg-Al je v intervalu nízkých množství bazických center pozorován mírný nárůst konverze u vyšších teplot (300A a 350). Z těchto závislostí lze předpokládat, že konverze ethanolu neprobíhá za daných reakčních podmínek na bazických centrech studovaných MMO. Selektivita na butanol oproti konverzi ethanolu vykazuje rostoucí trend s množstvím bazických center. Pro sérii Cu-Mg-Al je tento trend pozorován v celém intervalu množství bazických center, zatímco u série Co-Mg-Al je pozorováno maximum (v oblasti cca 218 $\mu\text{mol/g}$). Vzrůst selektivity na butanol s množstvím bazických center souvisí s faktem, že druhý krok Guerbetovy reakce je aldolová kondenzace, která probíhá na povrchových bazických centrech MMO. (viz kapitola 2.6)

Následující krok je zaměřen na analýzu závislosti konverze ethanolu a selektivity na butanol na celkovém množství kyselých center. Obě studované série katalyzátorů Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al vykazují velmi podobnou distribuci kyselých center. U obou sérií katalyzátorů Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al vykazuje závislost konverze ethanolu na množství kyselých center klesající trend, obdobně jako závislost konverze ethanolu na množství bazických center. V oblasti nízkého množství kyselých center je pozorován nárůst konverze ethanolu (významný u vyšších teplot) a dále je pozorován výrazný pokles konverze ethanolu s množstvím kyselých center pro všechny studované reakční teploty. Role kyselých center v dehydrogenačním kroku není z obdržených závislostí jednoznačně predikovatelná. Selektivita na butanol v závislosti na množství kyselých center vykazuje v případě série Cu-Mg-Al vzrůstající trend. Růst selektivity na butanol je zprvu velmi prudký, následně dochází k ustálení hodnot selektivity na butanol. Což odpovídá očekávané teorii, jelikož třetím krokem Guerbetovy reakce je dehydratace, kterou kyselá centra katalyzují. (viz kapitola 2.6) Vzrůstající závislost selektivity na butanol na množství kyselých center je pozorována u série Co-Mg-Al pouze v případě nejvyšší teploty. Ostatní teploty vykazují opačný trend. Vzhledem k většímu množství bočných reakcí může docházet ke vzniku vedlejších produktů, jejichž vznik může být katalyzován kyselými centry. Analýza vedlejších produktů je rozsáhlým tématem, které ovšem není řešeno v rámci této diplomové práce. Průběh reakce může být dále ovlivněn texturními vlastnostmi a hustotou aktivních center na povrchu katalyzátoru.



Graf 32 Korelace katalýzy a charakterizace MMO série Cu-Mg-Al, A) závislost konverze ethanolu na spotřebě H₂, B) závislost selektivity na butanol na spotřebě H₂, C) závislost konverze ethanolu na množství bazických center, D) závislost selektivity na butanol na množství bazických center, E) závislost konverze ethanolu na množství kyselých center, F) závislost selektivity na butanol na množství kyselých center



Graf 33 Korelace katalýzy a charakterizace MMO série Co-Mg-Al, A) závislost konverze ethanolu na spotřebě H₂, B) závislost selektivity na butanol na spotřebě H₂, C) závislost konverze ethanolu na množství bazických center, D) závislost selektivity na butanol na množství bazických center, E) závislost konverze ethanolu na množství kyselých center, F) závislost selektivity na butanol na množství kyselých center

5 Závěr

V teoretické části diplomové práce byl proveden základní popis studovaných materiálů, kterými byly podvojně vrstevnaté hydroxidy a směsné oxidy z nich odvozené. Byl proveden rozbor jejich struktury, příprav a použití. Práce byla zaměřena na podvojně vrstevnaté hydroxidy/směsné oxidy Mg-Al obsahující přechodový kov Cu resp. Co. Byly popsány možnosti využití těchto materiálů jako katalyzátorů přeměny ethanolu na butan-1-ol dle schématu Guerbetovy reakce, které bylo detailněji rozebráno. Závěrečný úsek teoretické části byl věnován základnímu principu experimentálních technik využívaných k popisu vlastností studovaných směsných oxidů.

Koprecipitační metodou byly připraveny dvě řady podvojných vrstevnatých hydroxidů Mg-Al lišící se přidaným přechodovým kovem. První sérií byla Cu-Mg-Al, druhou Co-Mg-Al. Od každé řady byly připraveny podvojně vrstevnaté hydroxidy s měnícím se molárním poměrem přechodového kovu v intervalu 0,05:2:1 až 0,75:2:1 (Cu(Co)-Mg-Al). Od těchto podvojných vrstevnatých hydroxidů byly kalcinací odvozeny jejich směsné oxidy o stejných molárních poměrech kovů, které byly dále charakterizovány a použity při studiu katalýzy Guerbetovy reakce.

Studium vlastností připravených materiálů probíhalo na kalcinovaných a redukovaných formách směsných oxidů. Hlavními charakterizačními metodami byly teplotně programované techniky. Teplotně programované redukce pomocí H_2 poskytla údaje o redukovatelnosti a množství redukovaného přechodového kovu v připraveném směsném oxidu. Byly určeny charakteristické posuny redukce s obsahem přechodového kovu ve struktuře. U kalcinovaných forem byly detekovány relativně vyšší spotřeby H_2 v porovnání s redukovanými formami po reoxidaci u obou sérií Cu-Mg-Al i Co-Mg-Al. Další technikou byla teplotně programovaná desorpce CO_2 , která poskytla údaje o množství a distribuci bazických center na povrchu směsného oxidu. Redukcí směsných oxidů došlo ke zvýšení množství bazických center na povrchu oxidů. U redukovaných forem byl zaznamenán pokles množství bazických center s rostoucím obsahem přechodového kovu u obou studovaných sérií směsných oxidů. Rovněž byla pozorována zastoupení všech druhů bazických center, od slabě bazických po silně bazická. Distribuce bazických center se v obou sériích studovaných směsných oxidů výrazně neměnila. Pro studium množství kyselých center byla zvolena teplotně programovaná desorpce NH_3 . Obdobně jako u bazických center došlo redukcí směsných oxidů k nárůstu množství kyselých center. Redukované oxidy s nejnižším obsahem přechodového kovu vykazovaly oproti

ostatním redukovaným oxidům výrazně vyšší množství kyselých center. Rovněž distribuce kyselých center na redukovaných formách směsných oxidů se výrazně neměnila.

Získaná data o redoxních a acidobazických centrech byla doplněna dalšími experimentálními daty z technik rentgenové difrakční analýzy, termogravimetrické analýzy a N₂-fyzisorpce. Rentgenová difrakční analýza potvrdila úspěšnou přípravu podvojných vrstevnatých hydroxidů a směsných oxidů z nich odvozených. Pomocí termogravimetrické analýzy byla studována transformace podvojných vrstevnatých hydroxidů na směsné oxidy, z čehož byla určena teplota kalcinace. N₂-fyzisorpce poskytla údaje o velikosti specifického povrchu, distribuce velikostí pórů a jejich objemu. Bylo potvrzeno, že byly připraveny směsné oxidy s relativně širokou distribucí mezopórů s minimem mikropórů.

Studium Guerbetovy reakce probíhalo na aktivovaných (redukovaných) formách směsných oxidů série Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al. Jejich aktivita byla sledována pomocí konverze ethanolu a selektivity na butan-1-ol. Při shodných katalytických podmínkách (300 °C) vykazovaly vyšší hodnoty konverze ethanolu směsné oxidy série Cu-Mg-Al. V intervalu molárních poměrů 0,05:2:1 až 0,25:2:1 byl pozorován vzrůst konverze ethanolu s rostoucím obsahem Cu. Pro molární poměr 0,75:2:1 nedošlo k výraznému vzrůstu konverze ethanolu, z čehož lze usuzovat, že dalším přidavkem Cu nedochází k výraznému nárůstu konverze ethanolu. Oproti tomu konverze ethanolu směsných oxidů série Co-Mg-Al vzrůstá v celém intervalu molárních poměrů kovů (0,5:2:1 až 0,75:2:1). V případě selektivity na butanol byl pozorován její pokles s rostoucí konverzí ethanolu, a to u obou sérií směsných oxidů. Při porovnání molárních poměrů přechodového kovu mezi sériemi Cu-Mg-Al a Co-Mg-Al byl pozorován trend v dosažení vyšší selektivity na butanol. U molárního poměru přechodového kovu 0,05:2:1 dosahovaly směsné oxidy série Cu-Mg-Al vyšší selektivity než Co-Mg-Al. Naopak u molárního poměru 0,75:2:1 vykazovaly směsné oxidy série Co-Mg-Al vyšší selektivitu na butanol než Cu-Mg-Al.

V závěru studia Guerbetovy reakce byla provedena korelace spotřeby H₂, množství bazických a kyselých center s konverzí ethanolu a selektivity na butan-1-ol. Průběhy těchto korelací se dobře shodovaly s očekávanou teorií. Konverze ethanolu rostla se spotřebou H₂ a klesala s množstvím bazických a kyselých center, neboť spotřeba H₂ je spojena s redoxními centry, které se uplatňují v prvním kroku Guerbetovy reakce. Naopak selektivita na butanol klesala s rostoucí spotřebou H₂ a rostla s množstvím bazických a kyselých center, protože bazická a kyselá centra se podílejí na katalýze druhého a třetího kroku Guerbetovy reakce.

6 Použitá literatura a obrázky

- [1] KOCÍK, Jaroslav. *Využití směsných oxidů pro transesterifikaci a aldolovou kondenzaci*. B.m., 2018. Univerzita Pardubice.
- [2] CONTEROSITO, Eleonora, Valentina GIANOTTI, Luca PALIN, Enrico BOCCALERI, Davide VITERBO a Marco MILANESIO. Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2018, **470**, 36–50. ISSN 00201693. Dostupné z: doi:10.1016/j.ica.2017.08.007
- [3] LEE, Gihoon, Ji Yeon KANG, Ning YAN, Young Woong SUH a Ji Chul JUNG. Simple preparation method for Mg–Al hydrotalcites as base catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [online]. 2016, **423**, 347–355. ISSN 13811169. Dostupné z: doi:10.1016/j.molcata.2016.07.018
- [4] ALI, Md Eaqub, Md Motiar RAHMAN, Shaheen M. SARKAR a Sharifah Bee Abd HAMID. Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2014, **2014**(September 2015). ISSN 16874129. Dostupné z: doi:10.1155/2014/192038
- [5] RECHI SIQUEIRA, Marcos, O. MICALI PERRONE, Gustavo METZKER, Daniela Correa DE OLIVEIRA LISBOA, João Cláudio THOMÉO a Maurício BOSCOLO. Highly selective 1-butanol obtained from ethanol catalyzed by mixed metal oxides: Reaction optimization and catalyst structure behavior. *Molecular Catalysis* [online]. 2019, **476**(July), 110516. ISSN 24688231. Dostupné z: doi:10.1016/j.mcat.2019.110516
- [6] SOLVENTIS. *What is N-Butanol?* [online]. 2021. Dostupné z: <https://www.solventis.net/products/alcohols/n-butanol/>
- [7] QUESADA, Jorge, Laura FABBA, Eva DÍAZ a Salvador ORDÓÑEZ. Tuning the selectivities of Mg–Al mixed oxides for ethanol upgrading reactions through the presence of transition metals. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2018, **559**(February), 167–174. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2018.04.022
- [8] BENITO, Patricia, Angelo VACCARI, Claudia ANTONETTI, Domenico LICURSI, Nicola SCHIARIOLI, Enrique RODRIGUEZ-CASTELLÓN a Anna Maria RASPOLLI GALLETTI. Tunable copper-hydrotalcite derived mixed oxides for sustainable ethanol condensation to n-butanol in liquid phase. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2019, **209**, 1614–1623. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2018.11.150
- [9] 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
- [10] MÜCK, Jáchym. *CuZnAl směsné oxidy pro selektivní hydrogenolýzu glycerolu na propan-1,2-diol*. B.m., 2019. Univerzita Pardubice.
- [11] BI, Xue, Hui ZHANG a Liguang DOU. Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery. *Pharmaceutics* [online]. 2014, **6**(2), 298–332. ISSN 19994923. Dostupné z: doi:10.3390/pharmaceutics6020298
- [12] WINTER, Ferry, Xinyu XIA, Bart P.C. HEREJGERS, Johannes H. BITTER, A. JOS

- VAN DILLEN, Martin MUHLER a Krijn P. DE JONG. On the nature and accessibility of the Brønsted-base sites in activated hydrotalcite catalysts. *Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, **110**(18), 9211–9218. ISSN 15206106. Dostupné z: doi:10.1021/jp0570871
- [13] SMOLÁKOVÁ, Lucie, Karel FROLICH, Ivana TROPPOVÁ, Petr KUTÁLEK, Eva KROFT a Libor ČAPEK. Determination of basic sites in Mg–Al mixed oxides by combination of TPD-CO₂ and CO₂ adsorption calorimetry: When the same basic sites are reported from both techniques? *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2017, **127**(3), 1921–1929. ISSN 15882926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-016-5851-6
- [14] XU, Sheng, Hong Yan ZENG, Chao Rong CHENG, Heng Zhi DUAN, Jing HAN, Peng Xuan DING a Gao Fei XIAO. Mg-Fe mixed oxides as solid base catalysts for the transesterification of microalgae oil. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(87), 71278–71286. ISSN 20462069. Dostupné z: doi:10.1039/c5ra14144c
- [15] BHATTA, Lakshminarayana Kudinalli Gopalakrishna, Seetharamu SUBRAMANYAM, Madhusoodana D. CHENGALA, Sharon OLIVERA a Krishna VENKATESH. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: A review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2015, **103**, 171–196. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2014.12.059
- [16] F. CAVANI, F. TRIFIRO, A. Vaccari. Hydrotalcite-Type Anionic clays: Preparation, properties and applications. *Elsevier Science Publishers B.V.* [online]. 1991, **11**(3), 173–301. ISSN 00261424. Dostupné z: doi:10.1007/BF03263563
- [17] DARVAŠ, Adam. *Potenciál směsných oxidů jako katalyzátorů v transesterifikaci olejů*. B.m., 2019. Univerzita Pardubice.
- [18] ISHIHARA, Tatsumi a Typical PROPERTIES. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* [online]. 2017, (Iv), 1405–1420. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-48933-9
- [19] PERKOVÁ, Ilona. *Mg-Fe směsné oxidy na bázi hydrotalcitů: vliv složení materiálu na acidobazické vlastnosti*. B.m., 2018. Univerzita Pardubice.
- [20] RAY L., Frost, Spratt HENRY J. a Palmer SARA J. Thermal decomposition of synthesized layered double hydroxides based upon Mg/(Fe,Cr) and carbonate [online]. 2008, 1–8. Dostupné z: <https://eprints.qut.edu.au/15227/1/15227.pdf>
- [21] BASAĞ, Sylwia, Zofia PIWOWARSKA, Andrzej KOWALCZYK, Agnieszka WEGRZYN, Rafał BARAN, Barbara GIL, Marek MICHALIK a Lucjan CHMIELARZ. Cu-Mg-Al hydrotalcite-like materials as precursors of effective catalysts for selective oxidation of ammonia to dinitrogen — The influence of Mg/Al ratio and calcination temperature. *Applied Clay Science* [online]. 2016, **129**, 122–130. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2016.05.019
- [22] LUMEN. *Metal Cations that Act as Lewis Acids* [online]. 2021. Dostupné z: <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/metal-cations-that-act-as-lewis-acids/>
- [23] MÜCK, Jáchym, Martin HAJEK, Jaroslav KOCIK, Karel FROLICH a Ngee Sing CHONG. Applied Catalysis A , General Transition metals promoting Mg-Al mixed oxides for conversion of ethanol to butanol and other valuable products: reaction

pathways. 2021.

- [24] COUSIN, P. a R. A. ROSS. Preparation of mixed oxides: a review. *Materials Science and Engineering A* [online]. 1990, **130**(1), 119–125. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/0921-5093(90)90087-J
- [25] OTHMAN, M. R., Z. HELWANI, MARTUNUS a W. J.N. FERNANDO. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review. *Applied Organometallic Chemistry* [online]. 2009, **23**(9), 335–346. ISSN 10990739. Dostupné z: doi:10.1002/aoc.1517
- [26] CARTER, C. Barry a M. Grant NORTON. *Sols, Gels, and Organic Chemistry* [online]. B.m.: Springer, New York, NY, 2007. ISBN 978-0-387-46271-4. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4
- [27] LEPIČOVÁ, Martina. Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého. 2012, 54.
- [28] MACKENZIE, John D. Applications of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1988, **100**(1–3), 162–168. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(88)90013-0
- [29] POOLACHIRA, Sinu a Sivasubramanian VELMURUGAN. Exfoliated hydrotalcite-modified polyethersulfone-based nanofiltration membranes for removal of lead from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2020, **27**(24), 29725–29736. ISSN 16147499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-019-06715-5
- [30] 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
- [31] RABIŠKOVÁ CSC, Miloslava a Vítězslava FRIČOVÁ. Perorální formy s řízeným uvolňováním léčiv. *Praktické lékařství*. 2008, **4**(4), 186–190. ISSN 1801-2434.
- [32] WANG, J. A., O. NOVARO, X. BOKHIMI, T. LOPEZ, R. GOMEZ, J. NAVARRETE, M. E. LLANOS a E. LOPEZ-SALINAS. Structural defects and acidic and basic sites in sol-gel MgO. *Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1997, **101**(38), 7448–7451. ISSN 10895647. Dostupné z: doi:10.1021/jp9702331
- [33] WACŁAWEK, Stanisław, Vinod V.T. PADIL a Miroslav ČERNÍK. Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications: A Review. *Ecological Chemistry and Engineering S* [online]. 2018, **25**(1), 9–34. ISSN 18986196. Dostupné z: doi:10.1515/eces-2018-0001
- [34] LU, Ruijuan, Xin XU, Jiapeng CHANG, Yue ZHU, Sailong XU a Fazhi ZHANG. Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles on selectively reconstructed layered double hydroxide. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2012, **111–112**, 389–396. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2011.10.022
- [35] XIA, Sheng Jie, Feng Xian LIU, Zhe Ming NI, Wei SHI, Ji Long XUE a Ping Ping QIAN. Ti-based layered double hydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2014, **144**, 570–579. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2013.07.060

- [36] ČAPEK, Libor. *Heterogenní katalýza*. B.m.: Univerzita Pardubice, 2015.
- [37] PAVEL ČIČMANEC, MARTIN HÁJEK, HELENA DROBNÁ, Karel Frolich. *Fyzikální chemie*. B.m.: Univerzita Pardubice, 2016.
- [38] PARDUBICE, Univerzita. *Katalýza*. 2021.
- [39] LANGER, Robert. Lecture: Homogeneous catalysis. 2013, 1–52.
- [40] MIROSLAV DOUDA (UPCE). *Studium chování katalyzátoru při transesterifikaci řepkového oleje* [online]. B.m., 2020. b.n. Dostupné z: <https://dk.upce.cz/handle/10195/76633>
- [41] LABEM, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad. *Chemie a technologie sloučenin dusíku*. In: [online]. 2021, s. 0–9. Dostupné z: http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/pt1/Chemie_a_tecnologie_sloucenin_dusiku.pdf
- [42] LUMEN. *Catalysis* [online]. 2021. Dostupné z: <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/catalysis/-1267/>
- [43] PRVKY.COM. *Výroba čpavku přímou syntézou z prvků* [online]. 2017. Dostupné z: <http://www.prvky.com/vyroba-amoniaku.html>
- [44] THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY. *Catalysis in industry* [online]. 2021. Dostupné z: <https://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/phenol.html>
- [45] KOZLOWSKI, Joseph T. a Robert J. DAVIS. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols. *ACS Catalysis* [online]. 2013, **3**(7), 1588–1600. ISSN 21555435. Dostupné z: doi:10.1021/cs400292f
- [46] DRIES, Gabriëls, Yesid WILLINTON, Sels BERT, Pascal Van Der VOORT a Verberckmoes AN. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization Dries. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2017, **7**, 4720–4735. ISSN 2044-4753. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CY01493G>
- [47] CARVALHO, Débora L., Luiz E.P. BORGES, Lucia G. APPEL, Pilar RAMÍREZ DE LA PISCINA a Narcís HOMS. In situ infrared spectroscopic study of the reaction pathway of the direct synthesis of n-butanol from ethanol over MgAl mixed-oxide catalysts. *Catalysis Today* [online]. 2013, **213**, 115–121. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2013.03.034
- [48] CARVALHO, Débora L., Roberto R. DE AVILLES, Michelly T. RODRIGUES, Luiz E.P. BORGES a Lucia G. APPEL. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2012, **415–416**, 96–100. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2011.12.009
- [49] MARCU, Ioan Cezar, Nathalie TANCHOUX, François FAJULA a Didier TICHIT. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M-Mg-Al mixed oxide catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors. *Catalysis Letters* [online]. 2013, **143**(1), 23–30. ISSN 1011372X. Dostupné z: doi:10.1007/s10562-012-0935-9
- [50] QUESADA, Jorge, Laura FABÁ, Eva DÍAZ a Salvador ORDÓÑEZ. Enhancement of the 1-butanol productivity in the ethanol condensation catalyzed by noble metal nanoparticles supported on Mg-Al mixed oxide. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2018, **563**(May), 64–72. ISSN 0926860X. Dostupné

z: doi:10.1016/j.apcata.2018.06.037

- [51] PERRONE, Olavo Micali, Francesco LOBEFARO, Michele ARESTA, Francesco NOCITO, Mauricio BOSCOLO a Angela DIBENEDETTO. Butanol synthesis from ethanol over CuMgAl mixed oxides modified with palladium (II) and indium (III). *Fuel Processing Technology* [online]. 2018, **177**(May), 353–357. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2018.05.006
- [52] MALINA, Jan. *Syntéza a využití tři-kovových směsných oxidů jako heterogenních katalyzátorů*. B.m., 2019. Univerzita Pardubice.
- [53] STORGÅRDS, Frans, Päivi MÄKI-ARVELA, Narendra KUMAR, Janne PELTONEN, Jarno SALONEN, Markus PERULA, Kari ERÄNEN, Vincenzo RUSSO, Dmitry Yu MURZIN a Henrik GRÉNMAN. Catalytic Conversion of Hexanol to 2-Butyl-octanol Through the Guerbet Reaction. *Topics in Catalysis* [online]. 2018, **61**(18–19), 1888–1900. ISSN 10225528. Dostupné z: doi:10.1007/s11244-018-1047-6
- [54] BARBARA L DUTROW, LOUISIANA STATE UNIVERSITY, Christine M. Clark. X-ray Powder Diffraction (XRD). *Strengthening education through collaborative partnerships* [online]. 2020. Dostupné z: <https://serc.carleton.edu/18400>
- [55] KLAPKA, Michal. *Analýza procesu mletí silikonových minerálů* [online]. B.m., 2017. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/69033>
- [56] *Rentgenka* [online]. 2021. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Rentgenka>
- [57] PLUHÁČEK, Tomáš. *Možnosti analýzy klinických materiálů pomocí ICP-MS*. B.m., 2013. b.n.
- [58] MUSILOVÁ, Petra. *Možnosti stanovení germánia v potravinách* [online]. B.m., 2009. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/5964>
- [59] *ICP-OES* [online]. 2021. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/ICP-OES>
- [60] L. MICHAEL. *How does a mass spectrometer work?* [online]. 2019. Dostupné z: <https://www.mytutor.co.uk/answers/1275/A-Level/Chemistry/How-does-a-mass-spectrometer-work/>
- [61] ŠVANCARA, Ivan. *9. Plynová Chromatografie*. 2018.
- [62] PAVEL, Klouda. *Moderní analytické metody*. 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [63] KLOUDA, Pavel. *Separáčnı analytické metody – základy chromatografie Studijnı literatura Chromatografie Historie chromatografie*. 2014, 1–21.
- [64] BULÁNEK, Roman. *Adsorpce na pevných látkách*. 2018.
- [65] PECHOUŠEK, Jiří. *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>
- [66] BULÁNEK, Roman. *Adsorpce na tuhých látkách - II*. 2018.
- [67] J. ROSICKÝ, J. ZÝKA, R. KELLNER, A. Blažek. *Metody termické analýzy*. nedatováno.
- [68] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. 2011.

- [69] SKALA, Šimon. *Uplatnění termické analýzy v energetice*. B.m., 2015. Vysoké učení technické v Brně.
- [70] HOLČAPEK, Michal. Hmotnostní spektrometrie. 2010, (c), 104.
- [71] SIEGEL, Tomáš. *Využití metod hmotnostní spektrometrie v identifikaci a lokalizaci významných molekul parazitických helmintů* [online]. B.m., 2014. Univerzita Karlova v Praze. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/131477/?lang=en>
- [72] BULÁNEK, Roman. *Povrchové jevy na pevných látkách*. B.m.: Univerzita Pardubice, 2014.
- [73] MICROMERITICS. Temperature-Programmed Reduction Using the AutoChem. *One Micromeritics Drive* [online]. nedatováno, (770), 2–3. Dostupné z: www.micromeritics.com
- [74] KOCÍK, Jaroslav, Karel FROLICH, Ilona PERKOVÁ a Jan HORÁČEK. Pyroaurite-based Mg-Fe mixed oxides and their activity in aldol condensation of furfural with acetone: effect of oxide composition [online]. 2018, **44**(August 2018), 1–29. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.5787>
- [75] SMOLÁKOVÁ, Lucie, Karel FROLICH, Jaroslav KOCÍK, Oleg KIKHTYANIN a Libor ČAPEK. Surface properties of hydrotalcite-based Zn(Mg)Al oxides and their catalytic activity in aldol condensation of furfural with acetone. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2017, **56**(16), 4638–4648. ISSN 15205045. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.iecr.6b04927](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04927)
- [76] SHEKOOHI, Khadijeh, Fatemeh Sadat HOSSEINI, Amir Hossein HAGHIGHI a Atefe SAHRAYIAN. Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization. *MethodsX* [online]. 2017, **4**, 86–94. ISSN 22150161. Dostupné z: [doi:10.1016/j.mex.2017.01.003](https://doi.org/10.1016/j.mex.2017.01.003)
- [77] ABDELLATTIF, MAGDA H., Mohamed Mokhtar. MgAl-Layered Double Hydroxide Solid Base Catalysts for Henry Reaction: A Green Protocol [online]. 2018. ISSN 19961944. Dostupné z: [doi:10.3390/ma5122874](https://doi.org/10.3390/ma5122874)
- [78] DERCZ, G., K. PRUSIK, L. PAJAK, R. PIELASZEK, J. J. MALINOWSKI a W. PUDLO. Structure studies on nanocrystalline powder of MgO xerogel prepared by the sol-gel method. *Materials Science-Poland*. 2009, **27**(1), 201–207. ISSN 01371339.
- [79] YU, Yuan, Liying ZHANG, Jian WANG, Zhi YANG, Mingce LONG, Nantao HU a Yafei ZHANG. Preparation of hollow porous Cu₂O microspheres and photocatalytic activity under visible light irradiation. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2012, **7**(1), 1. ISSN 1556276X. Dostupné z: [doi:10.1186/1556-276X-7-347](https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-347)
- [80] HE, Quanguo, Yaling TIAN, Yiyong WU, Jun LIU, Guangli LI, Peihong DENG a Dongchu CHEN. Electrochemical sensor for rapid and sensitive detection of tryptophan by a Cu₂O nanoparticles-coated reduced graphene oxide nanocomposite. *Biomolecules* [online]. 2019, **9**(5). ISSN 2218273X. Dostupné z: [doi:10.3390/biom9050176](https://doi.org/10.3390/biom9050176)
- [81] NASSAR, Mostafa Y., Ibrahim S. AHMED a Ihab SAMIR. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2014, **131**, 329–334. ISSN 13861425. Dostupné z: [doi:10.1016/j.saa.2014.04.040](https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.040)

- [82] ZAYAT, Marcos a David LEVY. Blue CoAl₂O₄ Particles Prepared by the Sol - Gel and Citrate - Gel Methods. 2000, 7(11), 2763–2769.
- [83] KHADEMOLHOSEINI, Saeid a Ruhollah TALEBI. Green synthesis and characterization of cobalt aluminate nanoparticles and its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2016, 27(3), 2938–2943. ISSN 1573482X. Dostupné z: doi:10.1007/s10854-015-4113-x
- [84] PRABAHARAN, D. Durai Manoharadoss, K. SADAIYANDI, M. MAHENDRAN a Suresh SAGADEVAN. Precipitation method and characterization of cobalt oxide nanoparticles. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* [online]. 2017, 123(4), 1–6. ISSN 14320630. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-017-0786-8
- [85] VALENTE, J. S., G. RODRIGUEZ-GATTORNO, M. VALLE-ORTA a E. TORRES-GARCIA. Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2012, 133(2–3), 621–629. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2012.01.026
- [86] FERNA, Maria, Angeles ULIBARRI, Francisco M LABAJOSB a Vicente RIVES. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg–Al–Fe hydrotalcites. *Carbon* [online]. 1998, 8(11), 2507–2514. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1998/jm/a804867c/unauth#!divAbstract>
- [87] DUDÁK, Michal a Dan TRUNOV. Stanovení texturních vlastností fyzisorpcí dusíku - [TV] [online]. 2021, 1–7. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0084~~CwmLNzIwtAQA.pdf?redirected>
- [88] DRAVKOV, B Orislav Z, J I Ř Í J Č ERMÁK a M Artin Š EFARA. Kategorizace Pór Ů V Porézních Matricích. 2008, 438.
- [89] BULÁNEK, Roman a Pavel ČIČMANEC. Kinetics of reduction of Cu ions in MH zeolite investigated by H₂-TPR method. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* [online]. 2008, 73(8–9), 1132–1148. ISSN 00100765. Dostupné z: doi:10.1135/cccc20081132
- [90] HOANG, Dang Lanh, Thi Thuy Hanh DANG, Jana ENGELDINGER, Matthias SCHNEIDER, Jörg RADNIK, Manfred RICHTER a Andreas MARTIN. TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al₂O₃, zeolite y and SAPO-5. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2011, 184(8), 1915–1923. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2011.05.042
- [91] XI, Xiaoyan, Shuangyan MA, Jian Feng CHEN a Yi ZHANG. Promotional effects of Ce, Mn and Fe oxides on CuO/SiO₂ catalysts for CO oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2014, 2(2), 1011–1017. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2014.03.021
- [92] SADEGHINIA, Mohammad, Ali NEMATI KHARAT GHAZIANI a Mehran REZAEI. Component ratio dependent Cu/Zn/Al structure sensitive catalyst in CO₂/CO hydrogenation to methanol. *Molecular Catalysis* [online]. 2018, 456(May), 38–48. ISSN 24688231. Dostupné z: doi:10.1016/j.mcat.2018.06.020
- [93] PÉREZ, Alejandro, Rafael MOLINA a Sonia MORENO. Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2014, 477, 109–116. ISSN 0926860X. Dostupné

z: doi:10.1016/j.apcata.2014.03.011

- [94] LEÓN, Marta, Eva DÍAZ, Simona BENNICI, Aurelio VEGA, Salvador ORDÓÑEZ a Aline AUROUX. Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: Sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2010, **49**(8), 3663–3671. ISSN 08885885. Dostupné z: doi:10.1021/ie902072a
- [95] LAVALLEY, J. C. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today* [online]. 1996, **27**(3–4), 377–401. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/0920-5861(95)00161-1
- [96] RAMIS, G., G. BUSCA a V. LORENZELLI. Low-temperature CO₂ adsorption on metal oxides: spectroscopic characterization of some weakly adsorbed species. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 1991, **29**(1–4), 425–435. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/0254-0584(91)90037-U
- [97] DIXIT, Manish, Manish MISHRA, P. A. JOSHI a D. O. SHAH. Physico-chemical and catalytic properties of Mg-Al hydrotalcite and Mg-Al mixed oxide supported copper catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2013, **19**(2), 458–468. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2012.08.028