

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Vliv různých prekurzorů na vlastnosti Mg-Al a Mg-Fe směsných oxidů, zejména  
zbytkového sodíku

Diplomová práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Kerlín**  
Osobní číslo: **C22409**  
Studijní program: **N0531A130035 Fyzikální chemie**  
Téma práce: **Vliv různých prekurzorů na vlastnosti Mg-Al a Mg-Fe směsných oxidů, zejména zbytkového sodíku**  
Téma práce anglicky: **The effect of various precursors on the properties of Mg-Al and Mg-Fe mixed oxides, especially residual sodium**  
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

## Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši o směsných oxidech, jejich přípravě a použití v různých aplikacích, především jako heterogenních katalyzátorů.
2. Syntetizujte Mg-Al a Mg-Fe směsné oxidy z různých prekurzorů a s různým množstvím zbytkových alkálií.
3. Syntetizované materiály charakterizujte vybranými technikami a použijte v reakcích.
4. Výsledky zhodnoťte a pokuste se najít vztahy mezi vlastnostmi materiálů a zbytkovými alkáliemi.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **29. února 2024**  
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.**  
děkan

L.S.

**doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem: Vliv různých prekurzorů na vlastnosti Mg-Al a Mg-Fe směsných oxidů, zejména zbytkového sodíku, jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 10.5.2024

Bc. Martin Kerlín v.r.

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval panu doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. za vedení při psaní mé diplomové práce, získané zkušenosti a cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Davidu Kociánovi za pomoc v laboratoři. A na závěr děkuji své rodině za podporu při studiu.

## **Anotace**

Práce se zabývá vlivem zbytkových látek obsahující sodík v Mg-Al a Mg-Fe směsných oxidech na jejich vlastnosti a katalytickou aktivitu v transesterifikaci rostlinných olejů za dvou podmínek. Směsné oxidy byly připraveny kalcinací z hydrotalcitů syntetizovaných z prekurzorů chloridů a dusičnanů pomocí koprecipitace. Cílem bylo stanovit zbytkový obsah sodíku i prekurzorů a popsat jejich vliv na samotný směsný oxid a výtěžek transesterifikace. V teoretické části je popsána transesterifikace, druhy katalýzy, hydrotalcity, vliv různých prekurzorů na stabilitu hydrotalcitů v transesterifikaci a použité analytické metody (XRD, ICP/MS, SEM/EDX, TPD, GC). Byly připraveny 3 série hydrotalcitů: jedna byla připravena z chloridů hořčíku a hliníku, druhá z chloridů hořčíku a železa a třetí z dusičnanů hořčíku a železa. Hydrotalcity byly promyty různým množstvím redestilované vody (0,25; 3 a 5 l), aby v nich zůstal různý zbytek látek obsahujících sodík. Byla analyzována struktura, bazicita a katalytická aktivita připravených směsných oxidů. Bylo zjištěno že sodné ionty se nachází v hydrotalcitech a směsných oxidech připravovaných z chloridů ve formě chloridu sodného, zatímco v případě prekurzorů z dusičnanů se sodík nachází ve formě dusičnanu sodného. Bylo zjištěno že vznikající chlorid sodný nemá vliv na katalytické vlastnosti směsných oxidů při transesterifikaci, ale zanáší póry a tím snižuje povrch i množství směsného oxidu použitého do reakce.

## **Klíčová slova**

Transesterifikace, hydrotalcit, směsný oxid, katalyzátor, sodík

## **Title**

The effect of various precursors on the properties of Mg-Al and Mg-Fe mixed oxides, especially residual sodium

## **Annotation**

The work deals with the influence of residual substances containing sodium in Mg-Al and Mg-Fe mixed oxides on their properties and catalytic activity in the transesterification of vegetable oils under two conditions. Mixed oxides were prepared by calcination from hydrotalcites synthesized from chloride and nitrate precursors by coprecipitation. The aim was to determine the residual content of sodium and precursors and to describe their effect on the mixed oxide itself and the yield of transesterification. The theoretical part describes transesterification, types of catalysis, hydrotalcites, the effect of various precursors on the stability of hydrotalcites in transesterification and the analytical methods used (XRD, ICP/MS, SEM/EDX, TPD, GC). 3 series of hydrotalcites were prepared: one was prepared from magnesium and aluminium chlorides, the second from magnesium and iron chlorides, and the third from magnesium and iron nitrates. The hydrotalcites were washed with different amounts of redistilled water (0,25; 3 and 5 l) to leave a different residue of sodium-containing substances in them. The structure, basicity and catalytic activity of the prepared mixed oxides were analysed. It was found that sodium ions are found in hydrotalcites, and mixed oxides prepared from chlorides in the form of sodium chloride, while in the case of nitrate precursors, sodium was found in the form of sodium nitrate. It was found that the resulting sodium chloride does not affect the catalytic properties of mixed oxides during transesterification but, clogs the pores and thus reduces the surface area and the amount of mixed oxide used in the reaction.

## **Keywords**

Transesterification, hydrotalcite, mixed oxide, catalyst, sodium

## OBSAH

Úvod.....	12
1. Teoretická část .....	13
1.1 Transesterifikace .....	13
1.2 Katalýza .....	14
1.2.1 Homogenní katalýza .....	14
1.2.2 Ostatní typy katalýzy .....	15
1.2.3 Heterogenní katalýza .....	16
1.3 Hydrotalcit .....	17
1.3.1 Příprava hydrotalcitů.....	18
1.3.2 Kalcinace hydrotalcitů na směsné oxidy .....	21
1.4 Stabilita hydrotalcitů.....	21
1.5 Analytické metody .....	27
2. Experimentální část.....	36
2.1 Syntéza hydrotalcitů a směsných oxidů.....	36
2.2 Transesterifikace .....	37
2.3 Analytické metody .....	38
3. Výsledky a diskuse .....	42
3.1 Charakterizace hydrotalcitů a směsných oxidů .....	42
3.2 Analýza produktů reakce .....	56
4. Závěr .....	61
5. Použitá literatura .....	63



## Seznam ilustrací a tabulek

### Ilustrace:

Obr. 1: (A) Transesterifikace s methanolem, (B) jednotlivé kroky transesterifikace.....	13
Obr. 2: (A) jednotlivé kroky transesterifikace, (B) transesterifikace [5].....	17
Obr. 3: Struktura hydrotalcitu [31] .....	18
Obr. 4: TPD HTc (A), rehydratovaných HTc (B) včetně normalizovaných profilů a stanovení poměru hmotnosti k náboji 30 pro plyny NO a NO <sub>2</sub> (C, D) [46] .....	22
Obr. 5: Vliv molárního poměru Mg/Fe na výtěžek a vyluhování hořčíku .....	23
Obr. 6: Termogravimetrická analýza a její derivace pro a) vzorky Ht-CO <sub>3</sub> a Ht-CO <sub>3</sub> * b) vzorky Ht-NO <sub>3</sub> , Ht-Cl, Ht-SO <sub>4</sub> a Ht-OH [47].....	24
Obr. 7: Závislost výtěžku esterů na celkovém objemu filtrátu .....	25
Obr. 8: Jednotlivé části skenovacího elektronového mikroskopu [59].....	30
Obr. 9: Typy adsorpčních izoterem (vlevo) a hysterezních křivek (vpravo).....	33
Obr. 10: Schéma plynového chromatografu [63] .....	35
Obr. 11: Aparatura pro syntézu hydrotalcitů .....	36
Obr. 12: Tlakový reaktor Parr s ovládacím panelem .....	38
Obr. 13: XRD přístroj Rigaku MiniFlex 600.....	39
Obr. 14: Skenovací elektronový mikroskop Hitachi, TM4000Plus s EDX) .....	40
Obr. 15: TPD přístroj Autochem II 2920, Micrometics Instruments Corp. USA.....	41
Obr. 16: Plynový chromatograf Shimadzu – GC 2010.....	41
Obr. 17: XRD záznam pro HT_MgAlCl a HTc_MgAlCl .....	43
Obr. 18: XRD záznam pro HT_MgFeCl a HTc_MgFeCl .....	43
Obr. 19: XRD záznam pro HT_MgFeN a HTc_MgFeN .....	44
Obr. 20: Záznam SEM pro HTc_MgAlCl_0,25 – (A) 40x přiblížené, (B) 100x přiblíženo, (C) 1000x přiblíženo .....	46
Obr. 21: Záznam SEM pro HTc_MgFeN_0,25 – (A) 30x přiblížené, (B) 100x přiblíženo, (C) 1000x přiblíženo .....	47
Obr. 22: EDX záznam vybraných prvků HTc_MgFeCl_0,25 se spektrem .....	47
Obr. 23: EDX záznam vybraných prvků HTc_MgFeN_0,25 .....	48
Obr. 24: Závislost množství promývací vody na množství sodíku v HTc .....	50
Obr. 25: TPD záznam směsných oxidů .....	51
Obr. 26: Záznam uvolňování NO <sub>x</sub> z HTc_MgFeN.....	53
Obr. 27: BET izotermy pro HTc.....	54

## **Tabulky:**

Tab. 1: Navážky výchozích látek pro syntézu hydrotalcitů.....	37
Tab. 2: Navážky pro transesterifikaci .....	38
Tab. 3: Výsledky měření ICP/MS.....	45
Tab. 4: Srovnání množství sodíku přidaného do reakce se zbylým ve HTc.....	45
Tab. 5: Zastoupení prvků na povrchu směsných oxidů .....	49
Tab. 6: Hodnoty poměrů Mg:Al nebo Mg:Fe pro směsné oxidy.....	49
Tab. 7: Hodnoty desorbovaného množství CO <sub>2</sub> .....	52
Tab. 8: Hodnoty hmotností směsných oxidů použitých pro TPD.....	53
Tab. 9: Výsledky texturní analýzy .....	55
Tab. 10: Hodnoty hmotnostních zastoupení esterů po transesterifikaci z měření GC.....	57
Tab. 11: Výsledky zastoupení esterů po transesterifikaci ve dvou stupních .....	58
Tab. 12: Hodnoty uvolňování kovů do esterové fáze pro nejméně promyté HTc.....	59
Tab. 13: Hodnoty uvolňování kovů do esterové fáze po transesterifikaci prvního stupně.....	59
Tab. 14: Hodnoty uvolňování kovů do esterové fáze po transesterifikaci druhého stupně.....	59
Tab. 15: Hodnoty uvolňování kovů do glycerolové fáze po transesterifikaci (ze Slovenska) .....	60

## Seznam zkratk a značek

BET	Brunauer, Emmett, Teller izoterma
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
EDS	Energeticky disperzní spektrometrie
EDX	Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie
FAME	Methylester mastné kyseliny
FFA	Volné mastné kyseliny
FID	Plamenově-ionizační detektor
GC	plynová chromatografie
HT	Hydrotalcit
HTc	Kalcinovaný hydrotalcit, neboli směsný oxid
HT_MgXY_Z	Hydrotalcit připravený z hořčíku, X – druhý přidávaný kov (Al, Fe), Y – příprava z chloridů (Cl) nebo dusičnanů (N), Z – objem promývací redestilované vody (0,25; 3; 5 l)
ICP/MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IR	Infračervený
OM	Optický mikroskop
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TGA	Termo gravimetrická analýza
TPD	Teplotně programovaná desorpce
XRD	Rentgenová difrakce
<i>a</i>	hmotnostní (molární) množství plynu [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>k</i>	empirická konstanta Freundlichovy rovnice [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ]
<i>K</i>	Konstanta specifická pro danou kombinaci adsorbent-adsorbát [-]
<i>n</i>	empirická konstanta Freundlichovy rovnice [-]
<i>n<sub>m</sub></i>	Počet molekul [-]
<i>p</i>	Tlak [Pa]
<i>p<sub>relativní</sub></i>	Relativní tlak [-]
<i>S<sub>BET</sub></i>	Specifický povrch [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>S<sub>meso</sub></i>	Specifický povrch mesopórů [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>V<sub>micro</sub></i>	Specifický objem mikropórů [ $\text{mm}^3_{\text{liq}}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>V<sub>tot</sub></i>	Specifický celkový objem pórů [ $\text{mm}^3_{\text{liq}}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>ΔH<sub>ads</sub></i>	Adsorpční enthalpie [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

## Úvod

V zelené chemii je několik důležitých průmyslových reakcí, jako je kondenzace, alkylace a adice, katalyzováno homogenními bázemi. Avšak použití kapalných bází (např. NaOH, KOH, alkoxidy kovů) jako katalyzátorů ve spojení s rozpouštědly má významnou nevýhodu. V průmyslovém měřítku vytváří značné množství zasolených odpadních vod, které mohou poškodit životní prostředí a vyžadovat následné čištění. Výzkum několik desítek let zkoumá potenciál nahrazení kapalných zásad zásaditými pevnými látkami, např. vrstvenými podvojnými hydroxidy (HT – zkratka je pro zjednodušení použita v celé práci pro hydrotalcity i vrstevnaté podvojně hydroxidy), s cílem řešit problémy životního prostředí. Tato náhrada má několik výhod, jako např. snížení koroze a zlepšení regenerace. Bylo učiněno mnoho pokusů nahradit typické homogenní katalyzátory pevnými (heterogenními) katalyzátory, které nabízejí různé výhody, včetně ekologických, ekonomických a technických výhod [1].

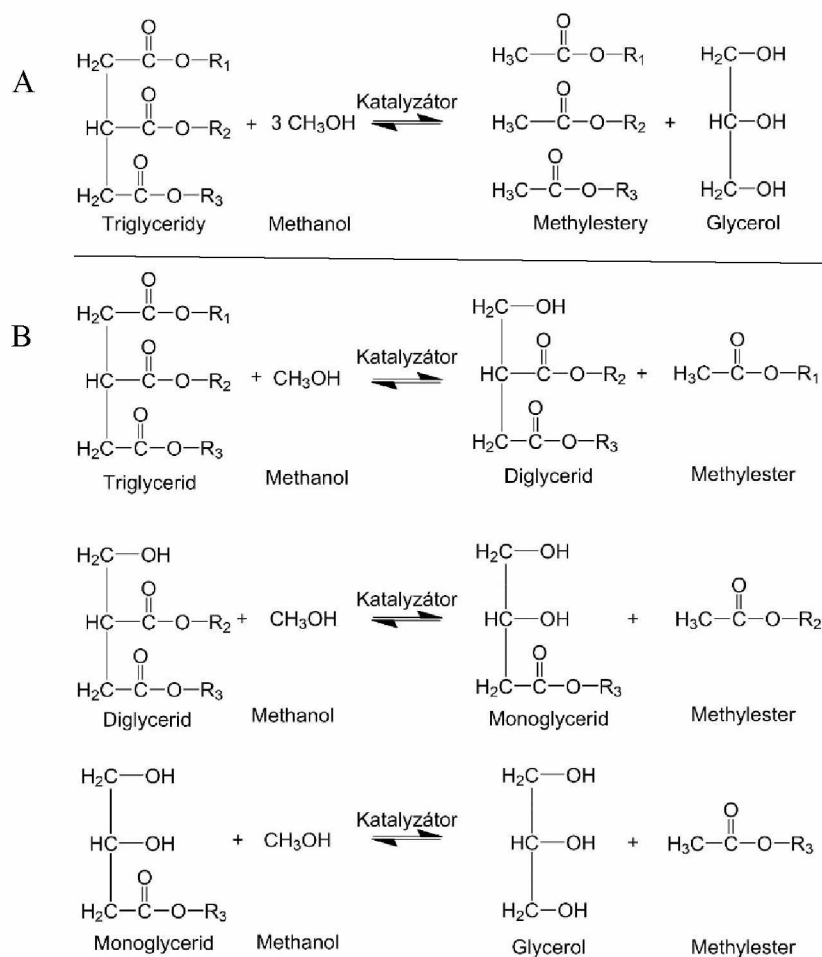
Od vynálezu a provozu spalovacího motoru, který provedl Rudolf Diesel v roce 1893 za použití různých spalitelných kapalných látek (např. rostlinné oleje), které jsou označovány jako biopaliva první generace. Kvůli velkému rozmachu a nadměrnému používání fosilních paliv, zejména ropy a jejích derivátů, ke kterému došlo během 20. století, vznikly vážné problémy se znečištěním životního prostředí. Tato skutečnost spolu s hrozícím poklesem světových zásob ropy způsobila, že výzkumníci zaměřili svou práci na hledání alternativních zdrojů čisté a obnovitelné energie. Mezi tyto zdroje patří bionafta, která obsahuje 10–15 hm. % kyslíku, a v závislosti na čistotě použitých výchozích surovin obsahuje síru, která je nežádoucí a musí se z bionafty odstraňovat. Tyto skutečnosti vedou bionaftu k nižším emisím ve výfukových plynech než u motorové nafty. Bionafta může pomoci snížit světovou závislost na fosilních palivech. Zahrnuje také významný přínos pro životní prostředí, který jej klasifikuje jako čistý zdroj energie, kvůli použití rostlinných olejů a tuků [2].

Bionafta jako alternativní palivo je vyráběna transesterifikací zmíněných olejů. Při reakci dochází k přeměně triglyceridů na alkylestery mastných kyselin za přítomnosti alkoholu, jako je methanol a katalyzátoru. Vedlejším produktem této reakce je glycerol. Komerční bionafta se vyrábí hlavně pomocí „homogenních“ katalyzátorů, jako je hydroxid sodný a draselný. Použití hydroxidů jako katalyzátorů je však nevýhodné, protože znečištěné oleje vedou ke zmýdelnění, které je nežádoucí a pro vysoký výtěžek alkylesterů je potřeba použít čisté suroviny ve formě oleje. Z tohoto důvodu se zvýšil výzkum heterogenních katalyzátorů použitelných pro transesterifikační reakci. Mezi pevnými látkami, které v posledních několika letech získaly pozornost, jsou směsné oxidy připravené z hydrotalcitů [3].

# 1. Teoretická část

## 1.1 Transesterifikace

Při transesterifikační reakci reagují triglyceridy s alkoholem za přítomnosti kyselého, zásaditého nebo enzymatického katalyzátoru. Alkohol reaguje s glyceridem v sérii tří následných reakcí (Obr. 1) za vzniku mono-alkylesterů a surového glycerolu jako vedlejšího produktu. Zpočátku se triglyceridy přeměňují na diglyceridy, potom reagují diglyceridy na monoglyceridy a nakonec se na konci reakce z monoglyceridů vytvoří molekuly glycerolu. Každý krok poskytuje molekulu methylesteru, hlavní chemickou složku bionafty [4]. Stechiometrie reakce vyžaduje tři moly alkoholu na každý mol triglyceridu (oleje). Protože však reakce má reverzibilní charakter, obvykle se v reakčním prostředí používá přebytek alkoholu, aby se posunula chemická rovnováha ve prospěch tvorby produktů, čímž se zvýšil výtěžek [5].



Obr. 1: (A) Transesterifikace s methanolem, (B) jednotlivé kroky transesterifikace

Jedná se o jednu z klasických organických reakcí, které mají řadu laboratorních a průmyslových aplikací. Organičtí chemici používají tuto reakci poměrně často jako vhodný prostředek k přípravě esterů. V některých případech je transesterifikace výhodnější než syntéza esterů

z karboxylových kyselin a alkoholů. Například některé karboxylové kyseliny o vyšším počtu uhlíku je obtížné převést do roztoků a podrobit je homogenní esterifikaci, zatímco estery jsou běžně rozpustné ve většině organických rozpouštědel [6].

V makro měřítku je třeba poznamenat, že systém je v případě homogenní katalýzy dvoufázová směs, která se dělí na polární (glycerol, methanol, voda, homogenní katalyzátor...) a nepolární (olej, estery) fázi. V případě heterogenní katalýzy se jedná o třífázový systém rozdělený na kapalnou polární (glycerol, methanol, voda...), kapalnou nepolární (olej, estery) a pevnou fázi (katalyzátor) [7] [8].

## 1.2 Katalýza

Většina reakcí by samovolně neprobíhala nebo by probíhaly dlouhou dobu. Proto je třeba dané reakce urychlit, a to za pomoci katalyzátorů, které snižují aktivační energii reakce, ale neposouvají její rovnováhu.

### 1.2.1 Homogenní katalýza

K syntéze bionafty, k esterifikaci nebo transesterifikaci rostlinných nebo živočišných tuků se používají kyselé katalyzátory HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nebo alkalické katalyzátory NaOH, CH<sub>3</sub>ONa nebo KOH [9]. Mezi těmito homogenními alkalickými katalyzátory je CH<sub>3</sub>ONa nejaktivnější, poskytuje výtěžek bionafty nad 98 hm. % v krátké reakční době (30 minut) [10] [11]. Kvůli nízké ceně však průmyslový proces výroby bionafty většinou využívá NaOH a KOH, ale závisí také na typu procesu a způsobu provedení [12]. Hlavní nevýhodou homogenních katalyzátorů (NaOH, KOH) je jejich hygroskopický charakter, který je ve srovnání s heterogenními katalyzátory snižuje výtěžek reakce. Homogenní katalyzátory mají výhodu vysoké účinnosti, nízké ceny a vyšší reakční rychlosti konverze oleje na odpovídající methylestery. Separace homogenních katalyzátorů je nemožná a dále se musí provádět čištění bionafty, ke kterému jsou potřeba další suroviny [13]. K promytí katalyzátoru a neutralizaci připravené bionafty je potřeba množství vody, které má za následek sekundární znečištění a tvorbu průmyslových odpadních vod [14]. Proces zahrnující tyto katalyzátory vyžaduje suroviny, jejichž hodnota volných mastných kyselin (FFA) by neměla překročit 1-1,5 hm. %. Při překročení této hodnoty by reakce probíhala s nízkým výtěžkem. Kromě toho je důležitý obsah vody ve vstupních surovinách, v důsledku čehož musí být suroviny používané při alkalicky katalyzované transesterifikaci s co nejnižším obsahem vody [12] [15]. Přítomnost vody totiž vede ke vzniku OH<sup>-</sup> z hydroxidu, který vede ke zmýdelnění triglyceridů (1).



FFA také reagují s alkalickými katalyzátory za vzniku mýdel.



Rovnice (2) znázorňuje tvorbu mýdel při neutralizaci mastné kyseliny zásadou. Vzniklá voda poté disociuje KOH a opět dochází k reakci znázorněné v rovnici (1). Tvorba mýdel spotřebovává katalyzátor, deaktivuje jej a ztěžuje proces čištění bionafty [16] [17]. Proto příprava bionafty nekvalitními surovinami obsahujícími obrovské množství volných mastných kyselin a vody vyžaduje kvalitní technologii [18]. Vysoké náklady na rafinované suroviny však vedou k vysoké ceně bionafty ve srovnání s motorovou naftou [10] [19].

Již zmíněné kyselé katalyzátory se používají pro jejich výhodu při použití znečištěných výchozích surovin. Kyselé katalyzátory jsou méně citlivé při použití surovin s vyšším obsahem mastných kyselin a vody než alkalické katalyzátory.

### 1.2.2 Ostatní typy katalýzy

#### **Enzymatická katalýza:**

Použití enzym-katalytické syntézy bionafty se v poslední době těší velkému zájmu, protože enzymy vydrží vyšší koncentrace volných mastných kyselin a vody, což umožňuje snadné čištění bionafty a glycerolu. Avšak kvůli dlouhé době zdržení a drahým nákladům zatím není enzymatická syntéza bionafty komerčně využívána [20].

#### **Nekatalyzovaná reakce:**

Byl popsán i proces výroby bionafty bez katalyzátoru, který je známý jako superkritická fluidní technika, aby se snížilo komplikované použití katalyzátoru [21]. Lepší šetrnost k životnímu prostředí a efektivita výroby ve srovnání s konvenční metodou lze dosáhnout superkritickým procesem [22]. Tato technologie byla koncipována jako účinný prostředek k řešení problémů konvenčního procesu výroby bionafty. Avšak náročnost provozních podmínek, pokud jde o reakční teplotu, tlak a molární poměr alkoholu k oleji, stále vyžaduje další výzkum a vývoj. Technologie kosolventu, který se přidává do reakce pro snížení teploty a tlaku, je jednoduchá a účinná technika, kterou lze použít k vyřešení tohoto problému. V současné době existuje jen malý počet výzkumů zaměřených na využití technologie kosolventů ke zlepšení procesu superkritické bionafty, který probíhá zejména v mikroreaktorech [23].

### 1.2.3 Heterogenní katalýza

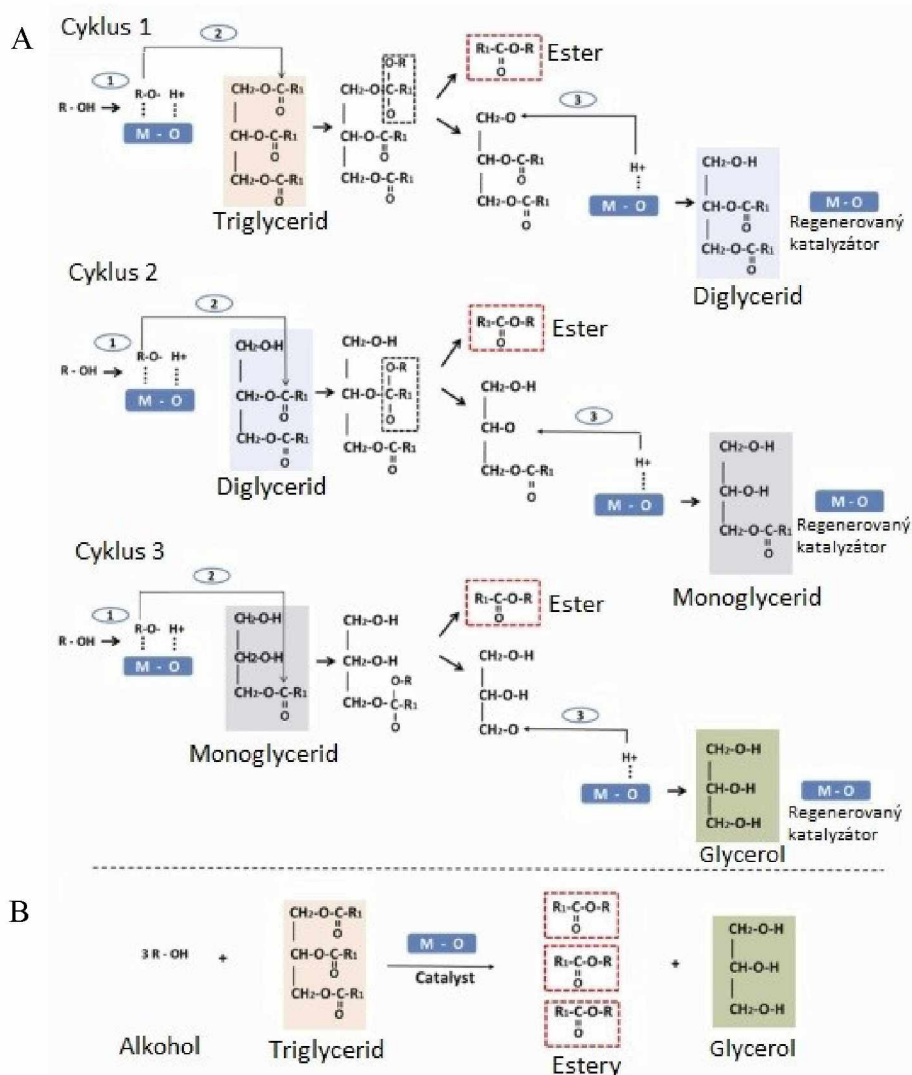
Heterogenní katalyzátory se nacházejí v jiné fázi než samotná reakční směs, ve které jsou nerozpustné. Mohou být klasifikovány jako Brønstedovy nebo Lewisovy katalyzátory, protože mají na svém povrchu kyselé nebo zásadité vlastnosti, které mohou působit jako aktivní katalytická místa. HT jsou klasifikovány jako základní Lewisovy katalyzátory kvůli elektropozitivnímu charakteru kovových kationtů, které tvoří jejich strukturu a poskytují aktivní oblasti v transesterifikačních reakcích ve spojení s jejich oxidovými sloučeninami. HT mají ve svém složení minimálně dva kovy, přičemž přítomnost druhého kovu ovlivňuje a zesiluje specifické fyzikálně-chemické vlastnosti. Katalytická aktivita se mění v závislosti na chemickém složení (typ a podíl kovů) a teplotě kalcinace. Například role bazických míst a také dalších fyzikálně-chemických vlastností směsných oxidů v transesterifikační reakci byla široce studována a zmíněna v několika vědeckých pracích, např. od Cantrell a kol. [24], Boey a kol. [25], Pérez a kol. [26] a Shumaker a kol. [27].

Mechanismy, které řídí fungování heterogenních katalyzátorů v transesterifikační reakci, nebyly zcela objasněny. Je však známo, že reakce probíhá ve specifických centrech povrchu pevného katalyzátoru, nazývaných katalytická místa, kde nejprve dochází k adsorpci, a proto může být reakční rychlost řízena přenosem hmoty. Na druhou stranu největší rozpor mezi autory při studiu reakčního mechanismu nastává při snaze vysvětlit iniciační fázi heterogenní reakce. Studie, kterou provedl Hájek a kol. [28] pro přípravu bionafty prostřednictvím methanolu navrhla několik iniciačních mechanismů pro tvorbu methoxidových iontů (první stupeň reakce), přičemž vysvětlení zahrnují: (i) tvorbu elektrofilnějších druhů; (ii) vytvoření methoxidového aniontu, který je výsledkem reakce mezi methanol-oxygenací a methanol-hydroxidovým iontem; (iii) mechanismus založený na adsorpci methanolu v místě Lewisovy báze katalyzátoru a vytvoření kyslíkového aniontu nebo (iv) aktivaci methanolu na povrchu a vytvoření dvou typů methoxidových druhů [5].

Zajímavý transesterifikační mechanismus navrhl Kouzu a kol., který uvažuje o inicializační fázi základního heterogenního katalyzátoru [29]. V reakci znázorněné na Obr. 2 popisuje krok 1 navázání hydroxy-radikálu z alkoholu na bazická místa za vzniku methoxidového aniontu. V kroku 2 methoxidový anion napadá karbonylový uhlík v molekule triglyceridu za vzniku alkoxykarbonylového meziprojektu, který se rozkládá na dvě molekuly: ester (bionafta) a diglycerid. Nakonec v kroku 3 kyslík z diglyceridového aniontu napadá proton připojený k bázi, což vede k regeneraci katalytického místa. Poté začíná nová série reakcí s diglyceridy (cyklus 2), přičemž kroky 1, 2 a 3 také proběhnou za účelem tvorby další molekuly esteru



a monoglyceridu, který přechází do cyklu 3 a znovu přes kroky 1, 2 a 3 až do konečné tvorby další molekuly esteru a glycerolu. Tyto tři cykly tvoří celkovou reakci transesterifikace, která je naznačena na konci Obr. 2 [30].



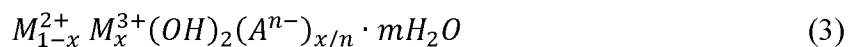
Obr. 2: (A) jednotlivé kroky transesterifikace, (B) transesterifikace [5]

Katalyzátor je jedinou pevnou složkou, a proto jej lze snadno oddělit od reakčních produktů. Heterogenní katalýza tedy zjednodušuje proces výroby bionafty a v ideálním případě nejsou pro úpravu vodné bionafty vyžadovány kroky neutralizace a čištění. Kromě toho lze katalyzátor snadno recyklovat a znovu použít [7] [8]. Příkladem heterogenních katalyzátorů mohou být směsné oxidy připravované z hydrotalcitů.

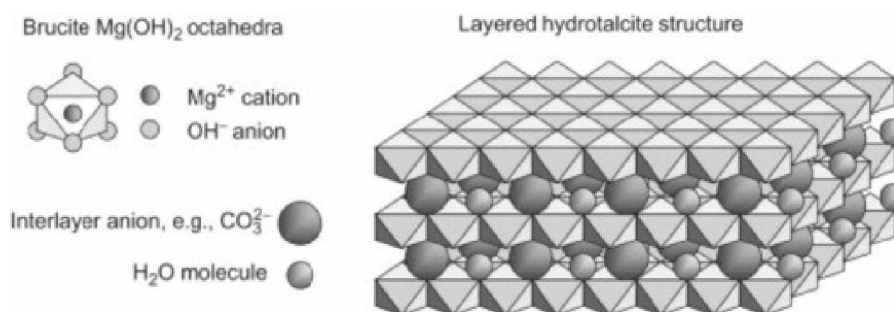
### 1.3 Hydrotalcit

Hydrotalcity (HT) jsou třídou vysokoteplotních chemických sorbentů, známé také jako vrstevnaté podvojně hydroxidy nebo Feitknechtovy sloučeniny [31]. Název hydrotalcit pochází

z jeho vysokého obsahu vody a jeho podobnosti s mastkem (anglicky talc, talcum). Dalším běžným způsobem pojmenování těchto pevných látek jsou „aniontové jíly“, protože na rozdíl od přírodních jíků jsou vrstvy záporně nabitě. Přirozeně se vyskytují s obecným vzorcem [32]:

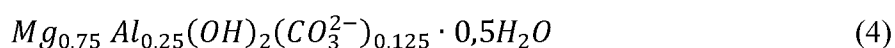


kde  $M^{2+}$  jsou dvojmocné ionty kovů (např. Mg, Ni, Zn, Cu, Mn),  $M^{3+}$  jsou trojmocné ionty kovů (např. Al, Fe, Cr) přičemž nejčastěji bývá kombinace hořčíku a hliníku.  $A^{n-}$  je anion (nejčastěji  $CO_3^{2-}$ , ale také  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  a  $OH^-$ ) a hodnota „ $x$ “ je 0,1-0,5. Kovové ionty jsou drženy v oktaedrálně koordinované vrstvě hydroxidu podobně jako minerál brucit neboli hydroxid hořečnatý ( $Mg(OH)_2$ ), zatímco anionty a voda se vyskytují v aniontové mezivrstvě (Obr. 3) [31].



Obr. 3: Struktura hydrotalcitu [31]

Minerální hydrotalcit je nejběžnější ze třídy HT a má vzorec:



### 1.3.1 Příprava hydrotalcitů

Množství metod syntézy používaných k získání hydrotalcitů je velmi velké a volba specifického procesu a použitých podmínek úzce souvisí s aplikacemi, pro které jsou materiály určeny. Adaptabilita metod syntézy umožňuje syntetizovat HT s různým složením a vlastnostmi a umožňuje aplikovat HT účinnějším a přesnějším způsobem. Mezi velké množství existujících procesů přípravy patří koprecipitace, iontová výměna a rekonstrukce (obnova)/rehydratace.

#### Koprecipitace

Metoda koprecipitace je přímý způsob syntézy spočívající ve vysrážení anorganických solí v alkalickém prostředí při správné hodnotě pH. Morfologie a distribuce velikosti částic závisí na přesycení syntézního roztoku. Přesycení se obvykle dosahuje fyzikálními (odpařování) nebo chemickými (změna pH) metodami. Koprecipitačním činidlem může být NaOH, který se

přidává do roztoku kationtů kovů během míchání, aby se udržela vhodná hodnota pH. Pokud je pH příliš nízké, může nastat, že některé ionty zůstanou ve formě prekurzorů (např. ve formě dusičnanů) a nezabudují se do krystalové mřížky hydrotalcitu. Na druhou stranu, pokud je pH příliš vysoké, může dojít k rozpuštění jednoho nebo více kovových iontů. Hodnota pH při kterém dochází ke srážení, vede k různé povaze a vlastnostem finálních kalcinovaných produktů. K přípravě většiny hydrotalcitů lze použít rozsah 8–10. Při nižším pH syntéza nemusí být kompletní, jak naznačují rozdíly mezi chemickým složením získaných fází a výchozích roztoků. Současné srážení může být prováděno při nízkém nebo vysokém přesycení [33].

Srážení při nízkém přesycení se provádí pomalým přidáváním směsných roztoků solí dvojmocných a trojmocných kovů ve vhodném poměru do reaktoru obsahujícího vodný roztok požadovaného mezivrstvého aniontu. Do reaktoru se současně přidává druhý roztok alkálie při pevně stanoveném pH, aby se podpořilo společné vysrážení dvou kovových solí [34]. Zjevnou výhodou této metody je, že umožňuje kontrolu hustoty náboje (molární poměr  $M^{2+}/M^{3+}$ ) hydroxidové vrstvy výsledného HT jednoduchou regulací pH roztoku. Produkty získané koprecipitací při nízkém přesycení jsou obvykle krystaličtější ve srovnání s produkty připravenými za podmínek vysokého přesycení. Koprecipitace při vysokém přesycení dává vzniknout méně krystalickým materiálům díky vysokému počtu krystalizačních jader [32] [35].

### **Močovinový způsob**

Dalším způsobem, jak dosáhnout pH potřebného pro společné vysrážení kationtů, je přidání močoviny do jejich roztoku před zahřátím na teplotu kolem 90 °C. Močovinová metoda spočívá v pomalém zvyšování pH až na 9 díky hydrolýze a umožňuje tak kontrolu velikosti krystalů konečné pevné látky. Jakmile je zvolen příslušný molární poměr  $M^{2+}/M^{3+}$ , je nutné stanovit také molární poměr močovina/ $M^{3+}$ ; pokud je nižší než 30, je dosažené pH příliš nízké na to, aby se dosáhlo úplné koprecipitace kationtů. Použití močoviny jako srážecího činidla umožňuje řídit velikost krystalů a tím i texturní vlastnosti konečné pevné látky. Specifické průmyslové aplikace vyžadují různé možnosti modifikace příprav HT pro jejich následné použití [32].

### **Iontová výměna**

Iontová výměna je nepřímá metoda, která umožňuje substituci mezivrstvého anorganického aniontu pomocí jednoduché acidobazické výměny. Pro použití této metody je zásadní vzít v úvahu opačný ion přítomný v původním HT. Existuje škála zabudovávání iontů podle pořadí:  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > ClO_4^-$ . Uhlíčan je nejvýhodnější a nelze jej snadno vyměnit kvůli jeho dvojitému náboji, který udržuje vrstvy pevně spojeny dohromady.

Zároveň je nejčastějším iontem, protože je obsažen ve vodě a ve vzduchu, kvůli přítomnosti oxidu uhličitého. Pro výměnu tohoto aniontu je nutné snížit pH suspenze HT na hodnotu 5 pomocí HCl, aby se odstranil uhličitán jako hydrogenuhličitán (méně pevně vázaný kvůli svému formálnímu jednoduchému náboji) a poté vyměnit anion  $\text{Cl}^-$  za požadovaný [32].

### **Hydrotermální úprava a syntéza**

Při přípravě HT z hydrolýzy nebo procesu koprecipitace je obvykle vyžadována optimalizace experimentálních podmínek. To však nemusí stačit k získání dobře vykrytalizované fáze hydrotalcitu. Zlepšené krystalické struktury mohou být získány hydrotermálním zpracováním v přítomnosti vodní páry při teplotách nepřesahujících teplotu rozkladu sloučeniny hydrotalcitu. Kromě krystalinity lze hydrotermální úpravu použít také k udržení nebo kompenzaci požadované zbytkové vody, která se ztratila v předchozích fázích přípravy HT. Když koprecipitované HT málo krystalizují, lze pro zlepšení krystalizace navrhnout kombinovanou koprecipitovanou a hydrotermální syntézu. Hydrotermální krystalizace se obvykle provádí při teplotách do 200 °C tlakem za konstantního objemu po dobu v rozmezí hodin až dnů [36] [37]. Tato metoda může také vést ke zvýšení velikosti částic. Při přímé hydrotermální syntéze sloučenin MgAl – HT došlo ke zvýšení velikosti částic finálních produktů v souvislosti s hydrotermálním stárnutím [38] [39].

### **Sol-gel metoda**

HT ve formě tenkých filmů jsou také velmi žádané v katalytických membránových reakcích a separačních aplikacích. Filmy mohou být vytvořeny na substrátu rotačním nanášením, povlékáním, stříkáním, elektroforézou, inkoustovým tiskem nebo válečkovým potahováním koloidního kapalného systému zvaného sol. Vzniklý sol se později změní na polotuhou pevnou fázi nazývanou gel. Sol lze také odlévat do formy, sušit a slinovat za vzniku hydrotalcitových pevných látek, které vykazují zajímavé a neobvyklé vlastnosti. Během sol-gel zpracování jsou požadované kovové prekurzory, jako jsou anorganické soli nebo organické sloučeniny kovů, hydrolyzovány ve vodě, vodném roztoku nebo kapalném organickém rozpouštědle za pokojových podmínek za vzniku polymerního nebo částicového solu. Nerozpustné soli mohou být hydrolyzovány buď dodáním tepla do směsi nebo použitím vhodného rozpouštědla. Vhodné množství kyseliny nebo zásady může být přidáno do směsi solu během hydrolýzy pro usnadnění peptizace roztoku, takže lze získat vysoce dispergované kovy na povrchu finálního materiálu [39]. Sol-gel metoda je známá svou efektivitou a čistotou. Kromě toho je homogenita a strukturální vlastnosti hotových pevných látek kontrolovatelné na úrovni syntézy jednoduše

změnou složení prekurzorů, teploty, doby stárnutí a odstraňování/přidávání reaktantů. V poslední době se v biotechnologiích objevují aplikace, které vyžadují použití vysoce čistých materiálů. Například vysoce čistý hydrotalcit syntetizovaný metodou sol-gel byl považován za alternativní nosič léčiva [40].

### 1.3.2 Kalcinace hydrotalcitů na směsné oxidy

Tepelný rozklad (kalcinace) HT je složitý třístupňový proces, začínající v teplotním rozsahu od okolní teploty do  $\sim 300$  °C, kdy dochází k dehydrataci molekul vody zadržovaných v mezivrstvě anion-voda. Při teplotách do 700 °C následuje dehydroxilace, při které se OH<sup>-</sup> skupiny a kyslík z vrstvy kovových iontů uvolňují jako H<sub>2</sub>O, zatímco dva atomy kyslíku z uhličitanového iontu jsou obsaženy ve vrstvě kovových iontů. To vede k dekarbonizaci a uvolňování CO<sub>2</sub>. Po kalcinaci do 500 °C jsou směsné oxidy schopny znovu navázat vodu což je tzv. hydrotalcitový paměťový efekt, který zajišťuje obnovu vrstvené struktury při rehydrataci buď v roztoku uhličitanu nebo párou za přítomnosti CO<sub>2</sub>. Nad 700 °C je dokončena dekarbonizace mezivrstvy, čímž vznikají konečné produkty rozkladu – MgO a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> v případě minerálního hydrotalcitu [31].

Práce od Erickson a kol. ukazuje, že hydrotalcity jsou schopny reformovat vrstvenou strukturu a také ukázaly, že v hydrotalcitu byly přítomny tři typy aniontových uspořádání. Po tepelné aktivaci a reformování hydrotalcitu existovalo pouze jedno aniontové uspořádání [41].

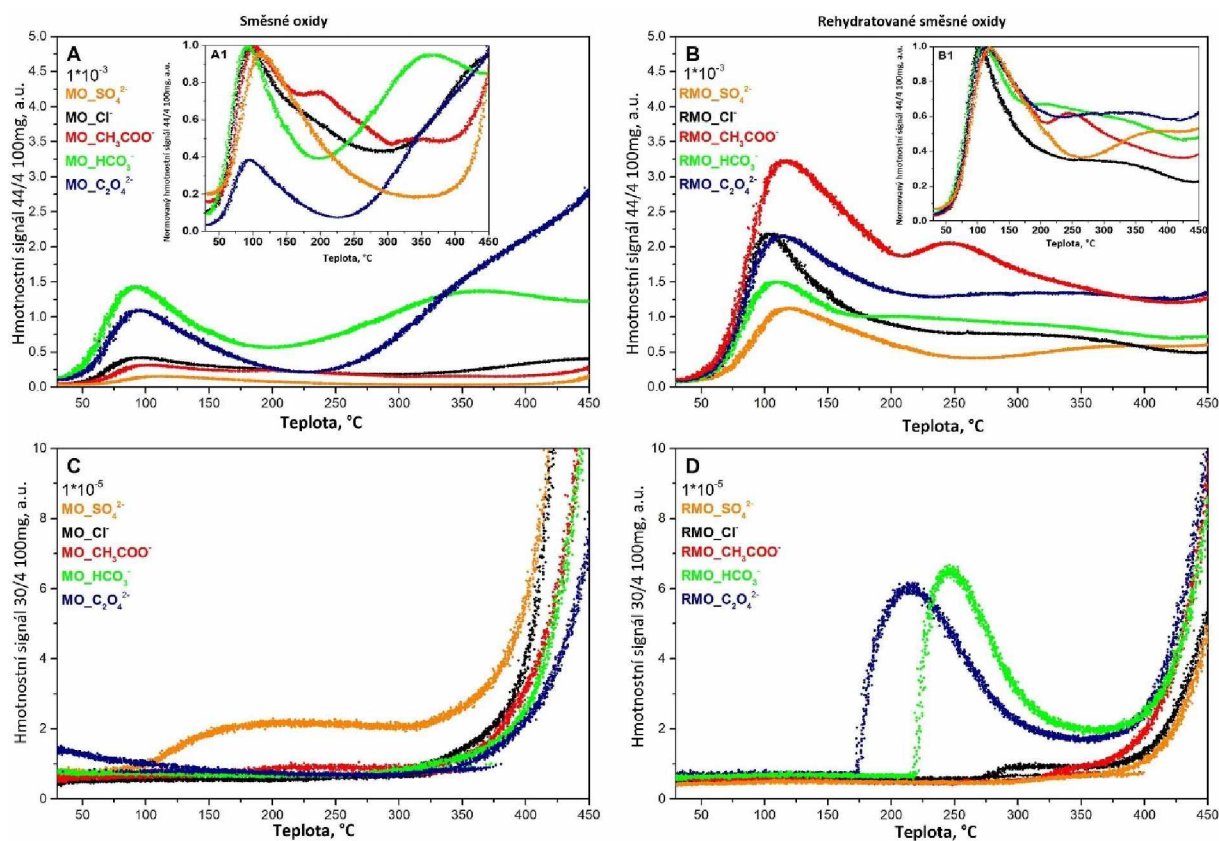
Proces kalcinace je do určité teploty doprovázen rychlým nárůstem specifického povrchu, protože postupná ztráta vody vázané ve formě aniontu způsobuje zhroucení vrstev hydrotalcitu. Výsledná vysoká hustota silných bazických míst na površích vrstev činí HTc účinnými jako vysokoteplotní sorbenty CO<sub>2</sub>, přičemž optimální teplota kalcinace pro daný HTc je určena rovnováhou mezi plochou povrchu a hustotou aktivního místa [31].

## 1.4 Stabilita hydrotalcitů

Po přípravě HT je důležitá i jejich stabilita a vliv různých prekurzorů přidávaných do reakce během přípravy, které doposud nebyly příliš studovány. Mnoho pevných katalyzátorů obsahuje látky, které z nich mohou být vyluhovány. Může dojít k částečné solubilizaci vedoucí k deaktivaci nebo ovlivnění katalytické aktivity po několika reakčních cyklech. Vyluhování katalyzátorů na bázi kovů nebylo obecně příliš studováno [42]. Několik studií, které se zabývají tématem vyluhování iontů z HT a stabilitou, lze vidět například v pracích provedených Bálsamo a kol. [43], Navajas a kol. [44], Hájek a kol. [28] a Čapek a kol. [45].

## Vliv různých aniontů a rehydratace na obsah sodíku ve směsných oxidech

Článek od M. Mališová a kol. popisuje vliv různých aniontů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) a rehydratace na obsah sodíku, který byl do reakce přidáván ve formě NaOH při přípravě směsných oxidů Mg-Al, které byly použity jako katalyzátory transesterifikace lníčkového oleje. Směsné oxidy Mg-Al s konstantním molárním poměrem Mg:Al (2:1) byly syntetizovány z hydrotalcitů kalcinací (450 °C, 3 h) a rehydratací. V hydrotalcitech byl vázán sodík převážně ve formě dusičnanu sodného (potvrzeno XRD), bez ohledu na typ aniontů. Bylo zjištěno, že rehydratace způsobila (i) snížení množství sodíku v hydrotalcitech a (ii) vyšší podobnost hydrotalcitů a směsných oxidů bez ohledu na typ aniontu. Při kalcinaci se dusičnan sodný částečně přeměnil na oxid sodný, který zůstal ve směsných oxidech a ovlivnil acidobazické vlastnosti a tím i aktivitu katalyzátoru (výtěžek esteru se zvýšil 2-4x v závislosti na typu aniontu).



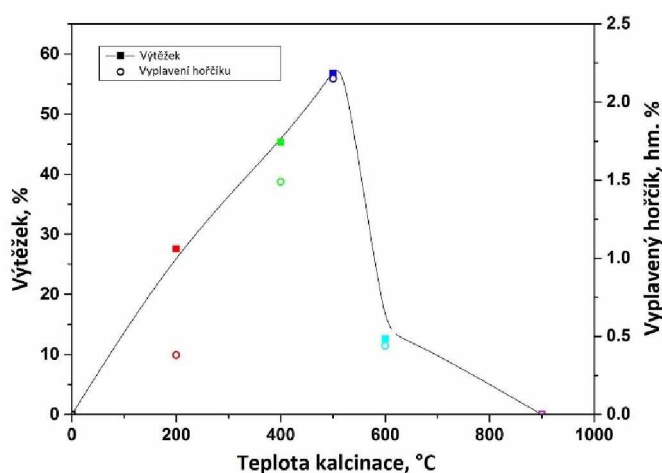
Obr. 4: TPD HTC (A), rehydratovaných HTC (B) včetně normalizovaných profilů a stanovení poměru hmotnosti k náboji 30 pro plyny NO a NO<sub>2</sub> (C, D) [46]

Oxid sodný (vzniklý rozkladem dusičnanu sodného) narušoval stanovení TPD, protože oxid uhličitý jím byl absorbován (Obr. 4). Statistická analýza potvrdila pozitivní korelaci mezi obsahem sodíku v hydrotalcitech a obsahem esterů u směsných oxidů a rehydratovaných směsných oxidů. Zvyšující se koncentrace sodíku (zejména ve formě dusičnanu sodného)

zvyšuje obsah esterů [46]. Při teplotě nad 350 °C dochází k velkému nárůstu hmoty (Obr. 4, C), což je způsobeno vznikem NO a NO<sub>2</sub>, které autoři ve své studii dokázali.

### Vliv molárního poměru Mg:Fe a teploty kalcinace

Směsné oxidy Mg-Fe s různým molárním poměrem Mg:Fe (od 1:1 do 8:1) a teplotní předúpravou (200–900 °C) byly připraveny z hydrotalcitů, které byly syntetizovány koprecipitační metodou. V případě nižšího molárního poměru (1:1) byl přítomen převážně Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zatímco MgO byl přítomen ve větším množství pro vyšší molární poměr (8:1). Vzniklé směsné oxidy byly testovány v rámci transesterifikace řepkového oleje včetně analýzy hořčíku a železa v kapalných produktech. Při nižší teplotě než 400 °C byla stále přítomna vrstevnatá struktura hydrotalcitu a při teplotě vyšší než 600 °C vznikala spinelová fáze. Všechny kalcinované hydrotalcity byly testovány při transesterifikaci řepkového oleje, včetně jejich stability. Maximální výtěžek byl zjištěn pro směsné oxidy s molárním poměrem Mg/Fe 5:1 a kalcinací při 500 °C (Obr. 5) [28]. Sodíkem se však autoři nezabývali a neví se v jaké podobě se ve vzorcích nacházel.

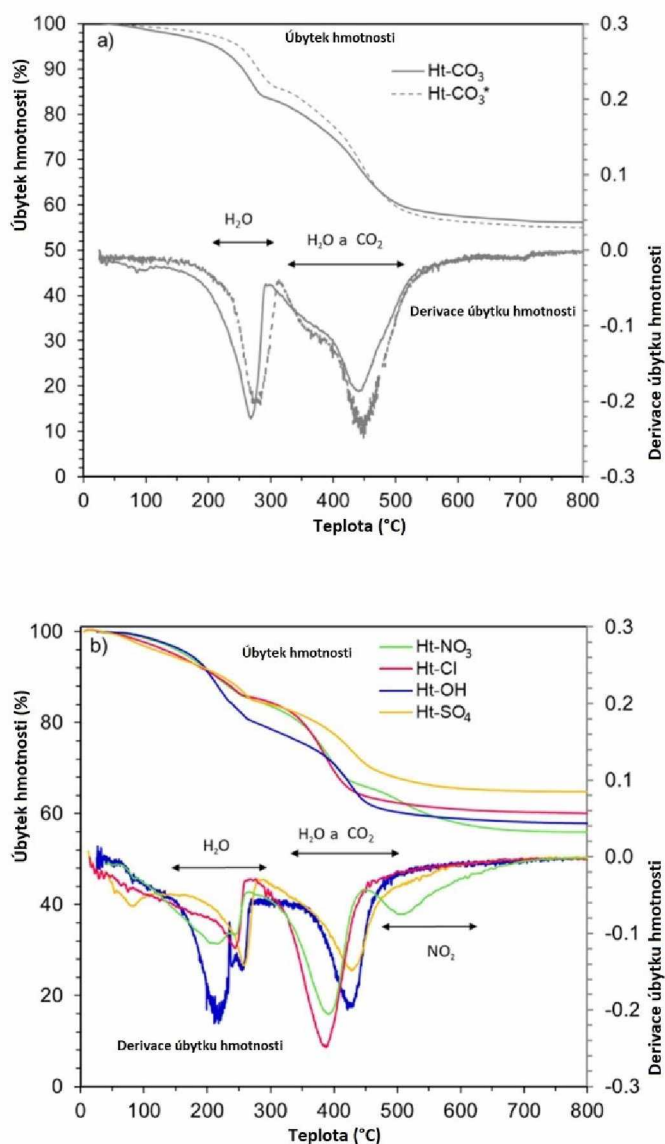


Obr. 5: Vliv molárního poměru Mg/Fe na výtěžek a vyluhování hořčíku

### Vliv aniontů na stabilitu hydrotalcitů

U hořčíku přítomného v cementech bylo experimentálně pozorováno, že se vysráží jako slabě krystalické fáze hydrotalcitu na bázi hořčíku obsahující hliník. Ve studii od Bernard a kol. byly hydrotalcity s různými anionty, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> v mezivrstvě úspěšně syntetizovány při 80 °C. V mezivrstvě bylo přítomno určité množství CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, kvůli vysoké afinitě hydrotalcitu k uhličitánům. Krystalinita a stabilita hydrotalcitů závisela na aniontu a rostla v pořadí: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < Cl<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < OH<sup>-</sup> < CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Experimenty in-situ XRD a TGA (Obr. 6) ukázaly, že bazální vzdálenost a množství vody v mezivrstvě se postupně zmenšují s teplotou a že množství vody v mezivrstvě a teplota, při které se tato voda ztrácí, závisí na vloženém aniontu. Rozpuštěné ionty vypočítané na základě analýzy roztoku vzorků při 7, 23, 40 a 80 °C ukázaly, že nejstabilnějším hydrotalcitem byl CO<sub>3</sub>-hydrotalcit, následovaný OH-hydrotalcitem, zatímco SO<sub>4</sub>-hydrotalcit, Cl-hydrotalcit a NO<sub>3</sub>-hydrotalcit byly méně stabilní.



Obr. 6: Termogravimetrická analýza a její derivace pro a) vzorky Ht-CO<sub>3</sub> a Ht-CO<sub>3</sub>\* b) vzorky Ht-NO<sub>3</sub>, Ht-Cl, Ht-SO<sub>4</sub> a Ht-OH [47]

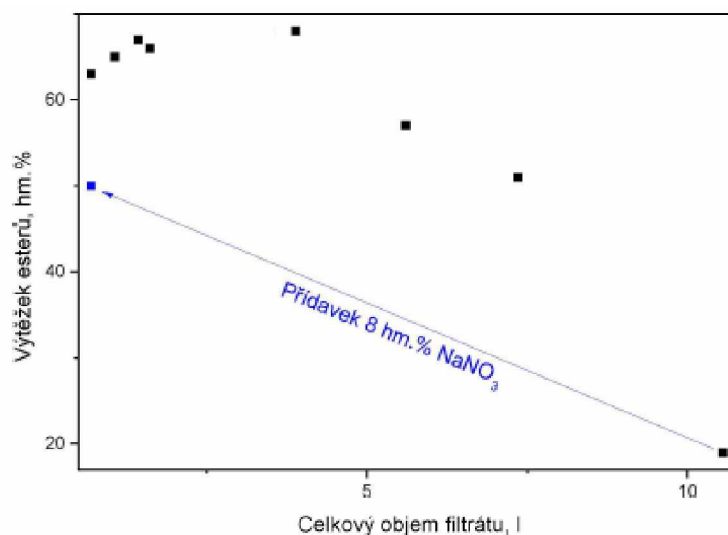
V případě CO<sub>3</sub>-hydrotalcitu byla pozorována vyšší rozpustnost v experimentech s přesycením než v experimentech s malým nasycením, což ukazuje na možnou kinetickou překážku při srážení CO<sub>3</sub>-hydrotalcitu. Taková kinetická překážka by také vysvětlovala velký rozptyl v literárních údajích v případě CO<sub>3</sub>-hydrotalcitu, kde několik experimentálních studií



založených na přesycení hydrotalcitu ukázalo mnohem vyšší rozpustnost. Pro OH-, SO<sub>4</sub>-, Cl- a NO<sub>3</sub>-hydrotalcit nebyl v experimentech pozorován žádný významný rozdíl mezi rozpustností získanou z přesycení, nebo téměř žádného nasycení. Data vykazovala rozumnou shodu s několika měřeními rozpustnosti dostupnými v literatuře. Rozpustnost studovaných hydrotalcitů vykazovala pouze slabou závislost na teplotě, podobně jako trendy pozorované u HT na bázi Ca-Al [47].

### Vliv přítomnosti sodíku na aktivitu směsných oxidů při transesterifikaci

Byl studován vliv zbytkového sodíku ve směsných oxidech na katalytickou aktivitu při transesterifikaci. Obsah esterů byl korelován redestilovanou vodou použitou k promývání hydrotalcitů po syntéze. Výtěžek esterů se nepatrně zvýšil u nejméně promývaných směsných oxidů z přibližně 63 hm. % (pro směsný oxid promytý 0,5 l vody) na 66 hm. % (pro směsný oxid promytý 2 l vody) (Obr. 7). Důvod byl následující: dusičnan sodný (nikoli transesterifikační katalyzátor), který je ve směsných oxidech stále v relativně velkém množství, blokoval aktivní místa. Při použití více než 2 l promývací vody se odstranilo více dusičnanu sodného a aktivní místa nebo vzniklý oxid sodný byly přístupnější, a tak se zvýšil obsah esterů. Ovšem při vyšším množství promývací vody než 4 l se obsah esterů snižoval, kvůli vymývání sodných iontů z katalyzátoru.



Obr. 7: Závislost výtěžku esterů na celkovém objemu filtrátu

Sodné ionty zůstaly ve formě dusičnanu sodného, který se během kalcinace rozložil na oxid sodný. Oxid sodný (i) změnil populaci bazických míst a (ii) reagoval s vodou (obsaženou v oleji a methanolu) za vzniku hydroxidu sodného, který katalyzoval transesterifikaci jako homogenní katalyzátor. Pouze 18  $\mu$ mol sodíku na jeden gram hydrotalcitů zvýšilo obsah esterů na

přibližně 50 %. Obsah esterů byl pouze 19 hm. % pro maximum vody použité k promytí HT (10 l): obsah sodíku byl 5  $\mu\text{mol/g}$  v HT. Vyluhování sodíku probíhalo i při transesterifikaci, kde se obsah esteru po čtyřech cyklech snížil na pouhých 22 hm. %. Sodík mohl být odstraněn z hydrotalcitů promytím vodou [48].

### **Vliv použití hydrotalcitů dopovaných dusičnanem sodným na transesterifikaci řepkového oleje**

Córvoda Reyes a kol. připravovali Mg-Al (4:1) hydrotalcity s různým obsahem dusičnanu sodného za použití koprecipitace bez alkálií při  $\text{pH} = 8$ . Hydrotalcitové materiály byly získány se zabudováním dusičnanu sodného v různých množstvích (přidávání dusičnanu probíhalo při promývání HT). Hydrotalcity byly kalcinovány na vzduchu při  $570\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 18 hodin, čímž se vytvořily odpovídající směsné oxidy kovů. Kalcinované Mg–Al HT byly použity jako katalyzátory při transesterifikační reakci řepkového oleje na bionaftu. Bylo zjištěno, že katalyzátor, obsahující 7 hm. % dusičnanu sodného, vykazoval nejvyšší konverzi na bionaftu dosahující až 91 hm. %. Nejvyšší konverze pozorovaná u daného katalyzátoru byla pravděpodobně způsobena přítomností  $\text{Na}_2\text{O}$ , který podporuje transesterifikační reakci od počátečního kroku. stejně jako vysoký obsah periklasové (MgO) fáze identifikované pomocí XRD. Dále, množství bazických center bylo charakterizováno TPD- $\text{CO}_2$  analýzou.

Když se dusičnan sodný zavede v malých množstvích (1 a 5 hm. %) do původního HT mechanickým mícháním, zvýší se konverze řepkového oleje na bionaftu až o 30 hm. % ve srovnání s výtěžkem dosaženým s hydrotalcitem bez dusičnanu sodného. Tento typ katalyzátoru lze úspěšně použít jako promotor regeneračních cyklů HT používaných v transesterifikačních reakcích.

Reakční mechanismus ukazuje, že  $\text{Na}_2\text{O}$  působí jako iniciátor a podporuje transesterifikační reakci řepkového oleje na bionaftu. Bylo také uvedeno, že fáze periklasu (MgO) hraje roli aktivního místa. Výsledky ukazují, jak by mohly být dopované pevné bazické katalyzátory použity v cyklech opětovného použití pro výrobu bionafty ve velkém měřítku, díky čemuž je proces ekonomičtější a výhodnější než homogenní způsob [2].

Autoři se však nezabývali stabilitou a vymýváním sodíku, ale převážně konverzí při transesterifikaci.

Stabilita doposud nebyla příliš studována. Pokud se již autoři zabývali stabilitou, tak se jednalo zejména o stabilitu samotného HT, ale nezabývali se vlivem zbytkového sodíku na reakce. Souhrn publikací zabývajících se stabilitou je v publikaci od Kocián a kol. [48].

## 1.5 Analytické metody

Pro analýzu připravených materiálů byly použity analytické metody: rentgenová difrakční analýza (XRD), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP/MS), skenovací elektronová mikroskopie s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (SEM/EDX), teplotně programovaná desorpce (TPD) a plynová chromatografie (GC).

Relevantním faktorem pro hodnocení katalytické účinnosti je hodnocení kvality finálního produktu – bionafty. Vyrobená bionafta musí být hodnocena na základě mezinárodních norem, které stanovují kvalitativní parametry čisté bionafty (B100) a jejích směsí s ropnou naftou (BX). V současnosti jsou nejznámější normy Americké společnosti pro zkoušky a materiály (ASTM) a evropské normy, které slouží jako reference pro další normy. Mezi parametry stanovené normami patří: fyzikální a chemické vlastnosti bionafty (cetanový index, bod vzplanutí, viskozita, hustota a další) a parametry související s chemickým složením a čistotou alkylesterů mastných kyselin (množství mono-, di- a triacylglyceridy, obsah esterů, volný a celkový glycerol, jodové číslo atd.).

V literatuře je uvedeno několik metod pro kvantifikaci esterů, přičemž techniky se liší mezi plynovou chromatografií (GC) [49], plynovou chromatografií spojenou s hmotnostní spektroskopií (GC-MS) [50], infračerveným spektrem s Fourierovou transformací (FTIR) [51], vodíková nukleární magnetická rezonance ( $^1\text{H}$  NMR) [30] [52], za účelem odhadu procenta hmotnosti [53]. Nicméně pro účely standardizace a komercializace produktu je obsah esterů formálně stanoven normou ČSN EN 14214 [54]. Pokud jde o kvalitu bionafty, stojí za zmínku, že konverze nezávisí pouze na reakci, ale ke vzniku bionafty mohou přispívat další faktory, jako jsou: molekulární struktury esterů, přítomnost nečistot ze surovin, výrobní proces a další [5] [55]. Vzhledem k opakovanému použití katalyzátoru pro vsádkové procesy transformuje heterogenní katalyzátor triglyceridy na bionaftu pomalu, ale ekonomicky výhodněji [42].

### Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakce je nedestruktivní, rychlá kvalitativní a kvantitativní analýza čistých i vícesložkových směsí, která vyžaduje minimální přípravu vzorků. Když rentgenový paprsek dopadá na krystalický materiál, tvoří se difrakční obrazce, které odrážejí jeho strukturní fyzikálně-chemické vlastnosti. Každá krystalická látka dává unikátní vzor, kdy ve směsi látek

každá látka vytváří svůj vzor nezávisle na ostatních. Podle typu a použití přístroje lze určit: krystalová struktura, stupeň krystalinity, velikost krystalitů, atomová vzdálenost, krystalická fáze, přechod a jejich kvantitativní podíl, mikrostruktura, kvantitativní rozlišení chemických látek. Rentgenové difrakční obrazce jsou podobné otiskům prstů, které identifikují krystalické vzorky porovnáním vzoru s knihovnou spekter. Protože se vytváří difrakční obrazce složek ve směsích, jedná se o převládající analytickou techniku ve forenzní analýze, nanomateriálech, katalýze a při analýze geochemických materiálů [56].

Když monochromatický rentgenový paprsek dopadá na povrch materiálu, atomy interagují se zářením, aby jej přenesly, lámaly, rozptýlovaly a absorbovaly. Difrakce vyžaduje koherentní rozptyl (rozptyl fotonu beze změny jeho vlnové délky, a tedy i energie) záření pevnou látkou. Ke koherentnímu rozptylu záření dochází díky rozměrové pravidelnosti jednotkových Bravaisových buněk. Směry rozptýleného paprsku závisí na meziatomové vzdálenosti roviny ( $d_{hkl}$ ) a vlnové délce záření ( $\lambda$ ). Intenzita rozptýleného paprsku závisí na orientaci krystalu vzhledem ke směru dopadajícího rentgenového záření a poloze každého atomu uvnitř základní buňky. Dva způsoby, kterými se v průběhu rozptylu překrývají, jsou konstruktivní a destruktivní způsob, vedoucí k povoleným odrazům s nenulovou intenzitou a nepovoleným odrazům s minimální intenzitou. Vzorek difraktuje záření v úhlech, které se řídí Braggovým zákonem (rovnice 5). Vzhledem k tomu, že atomová vzdálenost je v řádu (0,2 nm až 0,4 nm), je pro splnění difrakčních kritérií vyžadováno záření s vlnovou délkou menší než 0,2 nm. Pouze rentgenové záření a vysokoenergetické elektrony splňují tento rozsah vlnových délek. [56]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (5)$$

Kde  $n$  je řád spektra (1,2,3,...),  $\lambda$  je vlnová délka [nm],  $d$  je mřížková konstanta [nm],  $\theta$  je úhel mezi paprskem a rovinou krystalu [-]

### **Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP/MS)**

Touto metodou lze velmi přesně stanovovat obsah prvků v rozpuštěném vzorku. ICP/MS je destruktivní analytická spektrální metoda, která kombinuje ICP (indukčně vázané plazma) jako zdroj iontů a hmotnostní spektrometrii (MS) detekující částice.

Základní součásti přístroje tvoří zdroj plazmy, expanzní komora, iontový zdroj, hmotnostní analyzátor a detektor. V hmotnostním spektrometru je rovněž pomocí výkonných čerpadel zajištěno vysoké vakuum, aby částice vzduchu nerušily vlastní stanovení. Plazmový zdroj je tvořen radiofrekvenčním generátorem, plazmovým hořákem, indukční cívkou a mlžnou

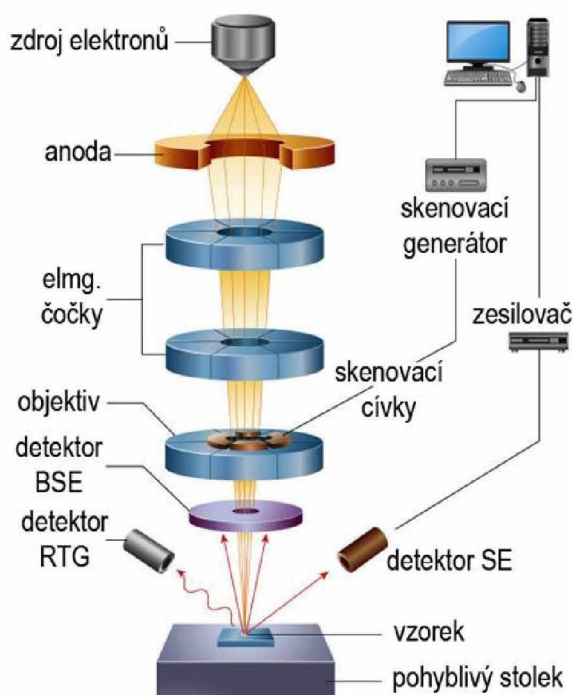
komorou se zmlžovačem. V plazmovém hořáku vzniká plazma díky radiofrekvenčnímu generátoru a indukční cívice v proudu argonu. Pomocí zmlžovače a inertního plynu (Ar) je v mlžné komoře tvořen aerosol z kapalného vzorku a vzniklé částice, menší než 5 $\mu$ m, se dostanou do plazmového hořáku. V hořáku je teplota dosahující 10 000 K, která je schopná ionizovat většinu prvků [57].

### **Skenovací elektronová mikroskopie s disperzní rentgenovou spektroskopií (SEM/EDX)**

Obecně jsou k dispozici dva typy mikroskopie: optická mikroskopie (OM) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM, Obr. 8). První jmenovaná, které se někdy říká světelná mikroskopie, je nejstarší, která se používá od posledních dvou století ve formě jednoduchého zařízení s omezenými schopnostmi. OM se liší od SEM v následujících vlastnostech a rysech: (i) OM potřebuje světlo, aby byl vzorek vidět, na rozdíl od SEM, které závisí na emisi elektronů. (ii) Zvětšení moderních OM dosahuje v rozsahu mezi 400 - 1000násobkem původních velikostí, což je velmi nízké ve srovnání se SEM se zvětšením dosahujícím až 1 000 000x. (iii) Pomocí OM lze zkoumat živé buňky i pevné materiály. Naopak SEM poskytuje detailnější pole s obrázky ve stupních šedi.

Skenovací elektronová mikroskopie se celosvětově používá v mnoha oborech. Lze ji považovat za efektivní metodu analýzy organických a anorganických materiálů v měřítku mikrometrů až nanometrů. SEM pracuje při vysokém zvětšení až 300 000x a dokonce 1 000 000x (u některých moderních modelů) při velmi přesném vytváření obrázků z široké škály materiálů. SEM může být spojena s detektorem EDX nebo dalšími detektory (EDS, IR) a poskytovat tak kvalitativní a semikvantitativní výsledky. Obě techniky dohromady mají potenciál přinést základní informace o materiálovém složení skenovaných vzorků, které běžné laboratorní testy nemohly poskytnout.

Rentgenové záření se generuje, když elektronový paprsek, který je emitován z trysky, proniká a interaguje s objemem pod povrchem vzorku. Princip je ve fyzice velmi dobře definován: když elektrony proniknou do vzorku, dojde ke zpomalení a ztráta energie elektronů se vyzáří jako foton. Takže stejný princip funguje v SEM analýze a budou emitovány rentgenové fotony. Tyto fotony mají specifickou energii pro každý prvek [58].



Obr. 8: Jednotlivé části skenovacího elektronového mikroskopu [59]

## Teplotně programovaná desorpce (TPD)

Jedná se o studium rychlosti fyzikálně-chemických procesů za definované změny teploty. Technika teplotně programované desorpce byla vyvinuta zejména v oblasti katalýzy, protože umožňuje studovat interakci reakčních plynů s pevnými povrchy. Je účinným nástrojem jak pro hodnocení aktivních míst na površích katalyzátorů, tak i pochopení mechanismů katalytických reakcí včetně adsorpce, povrchové reakce a desorpce. V typickém běhu TPD se do reaktoru umístí malé množství katalyzátoru. Poté, jsou z povrchu desorbovány nežádoucí látky a voda při teplotním intervalu daném charakterem materiálu (nejčastěji 25 – 500 °C) v přítomnosti inertního plynu. Po desorpci nežádoucích látek dojde ke chlazení, které může probíhat volně, nebo v proudu daného plynu. Naadsorbování probíhá kontinuálně nebo pulzně. (i) Při kontinuální adsorpci se nechá proudit reakční plyn ve směsi s inertem po dobu potřebnou k naadsorbování potřebného množství adsorptivu (většinou 30 min). Dále se odstraňují slabě vázané molekuly ze vzorku v proudu inertu. (ii) Pro pulzní typ se do proudu inertu pulzně přidává známé množství adsorptivu.

Typické TPD měření probíhá v proudu inertu při definované měněné teplotě vzorku, kdy je detektorem měřeno složení vystupující plynné směsi z reaktoru. Teplotní program je nutné volit s ohledem na charakter systému tak, aby se desorbovaly všechny látky, ale nezničil se zkoumaný materiál [60] [61].

## Adsorpce

Adsorpce je vlastností pevných látek přitahovat molekuly okolních plynů, s nimiž přijdou do kontaktu. Pokud je pevná látka umístěna za vhodných podmínek do uzavřeného prostoru s plynem, dochází k poklesu tlaku plynu a ke kondenzaci plynu na povrchu tuhé látky. Látka, na jejímž povrchu k této kondenzaci dochází, se nazývá **adsorbent**, zatímco plyn, který je adsorbován, je **adsorbát**. Molekuly plynu, které přilnou k povrchu adsorbentu, jsou označovány jako adsorbované molekuly. Pro opačný proces, kdy se molekuly plynu odstraní z povrchu pevné látky, se používá termín **desorpce**. Když je dosaženo rovnováhy mezi plynnou fází a adsorbovanou vrstvou, hovoříme o **adsorpční rovnováze**, kde rovnovážný tlak hraje klíčovou roli.

Adsorpce poskytuje důležité informace o pevných látkách, jako jsou (i) specifická plocha povrchu, (ii) porozita, (iii) distribuce šířek pórů a jejich objem. Specifická povrchová plocha se měří pomocí množství adsorbovaného plynu na povrchu vzorku za daných podmínek (teplota, tlak). Přesto nelze získat informace o uzavřených pórech, které mohou ovlivňovat materiálové vlastnosti látky. Využitím adsorpce a znalostí o adsorpci molekul plynu na známém množství vzorku lze vypočítat specifický povrch. Tento jev umožňuje vytvořit **adsorpční izotermy**, které charakterizují závislost objemu adsorbovaného plynu na rovnovážném tlaku při konstantní teplotě. Síly, které poutají molekuly plynu k povrchu pevné látky, mohou být fyzikální nebo chemické, což ovlivňuje druh adsorpce.

## Fyzisorpce

Plyny s nízkou reaktivitou, jako je argon, dusík a krypton, jsou spojovány s povrchem pevných látek díky van der Waalsovým silám. Tento jev, nazývaný fyzisorpce, charakterizuje poměrně nízkou adsorpční energii  $\Delta H_{ads}$ . Fyzisorpce vzniká díky slabým vazebným silám mezi molekulami plynu a povrchem materiálu. Je to proces s dlouhým dosahem, nezávislý na povrchu, který se objevuje při nízkých teplotách. Fyzisorpce je exotermní a rychle dosahuje rovnováhy mezi adsorbovanými a volnými molekulami plynu při změnách tlaku nebo teploty.

Molekuly plynu postupně pokrývají povrch pevné látky a vytvářejí vrstvy, přičemž první vrstva je obvykle tenká (monovrstva). Dalším přidáváním molekul vznikají další vrstvy (multivrstvy). Tento proces je matematicky popsán Kelvinovou rovnicí, která spojuje rovnovážný tlak plynu s velikostí kapilár, ve kterých může plynná fáze kondenzovat. K numerickému vyhodnocení specifického povrchu se často používají metody jako BET (Brunauer, Emmett, Teller) izoterma nebo BJH (Barrett, Joyner, Halenda) metoda, které umožňují výpočet distribuce šířek pórů.

Pokud jsou póry úplně naplněny adsorbovaným plynem při dosažení rovnovážného tlaku, lze z objemu vrstev a celkového objemu pórů určit hustotu použitého plynu. Obráceným odstraněním plynu ze systému lze vytvořit desorpční izotermy, které se obvykle nepřekrývají s adsorpčními izotermami, což vede k jevu nazývanému hystereze. Tvar hystereze závisí na struktuře pórů a může být teoreticky odvozen znalostí jejich tvaru.

### **Chemisorpce**

Některé plyny reagují s povrchem pevných látek vytvářením chemických vazeb. Například při adsorpci vodíku na určité kovy, jako jsou měď, nikl, platina a paladium, dochází k vytvoření chemické vazby a vzniku sloučenin typu hydridů. Tento jev, nazývaný chemisorpce, je nevratný a odlišuje se od fyzisorpce vyšší adsorpční energií a vyššími teplotami. Molekuly jsou vázány silnými kovalentními vazbami s krátkým dosahem, které jsou vyvolány překrytím elektronových orbitalů a výměnou náboje.

Chemisorpce je závislá na povrchu a často se využívá k měření plochy povrchu kovů, které slouží jako katalyzátory. Podobně jako u fyzisorpce je množství adsorbovaného plynu nepřímo úměrné teplotě. Avšak na rozdíl od fyzisorpce, chemisorpce vytváří silné chemické vazby mezi molekulami adsorbátu a aktivními místy na povrchu. Chemisorpce je tak využívána k určení počtu těchto aktivních míst, která jsou klíčová pro chemické a katalytické reakce. Může být také aktivována, přičemž změna teploty může podporovat adsorpci a povrchové reakce.

Tato technika má mnoho aplikací, včetně výzkumu adsorpce vodíku na uhlíkové nanotrubičky pro výrobu palivových článků. Pro modelování adsorpčních procesů se často používá Langmuirova izoterma.

### **Adsorpční izotermy**

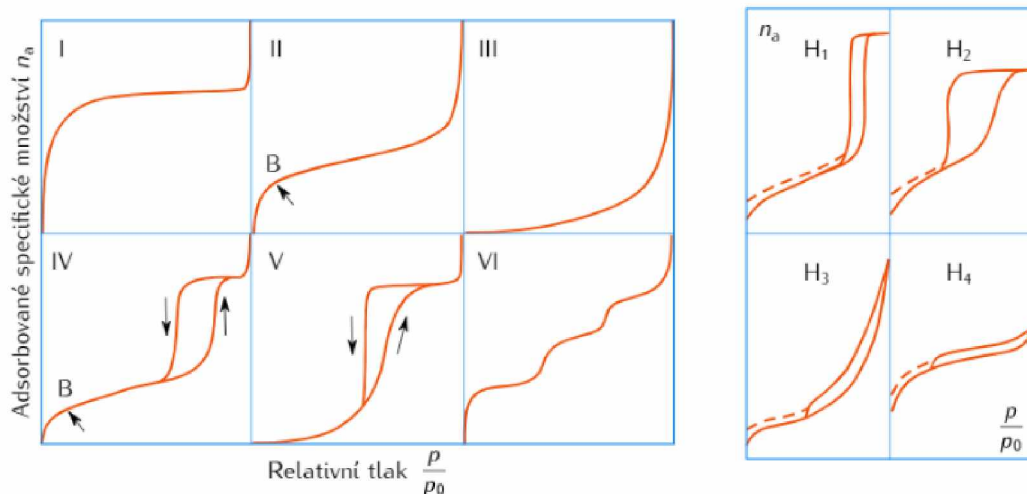
Adsorpční izotermy lze zpravidla vystihnout rovnicí, popsanou Freundlichem a Küsterem v roce 1894. Jde čistě o empirický vzorec platný pro plynné adsorbenty nazývaný Freundlichova rovnice adsorpční izotermy:

$$a = kp^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Kde  $a$  [ $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ] je hmotnostní (molární) množství plynu naadsorbované za rovnováhy na 1 g adsorbentu,  $p$  [Pa] je tlak adsorbátu,  $k$  [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ] a  $n$  [-] jsou empirické konstanty pro konkrétní pár adsorbent-adsorbát při dané teplotě.



Adsorpční izotermy lze podle tvaru zařadit do šesti typů a hysterezní křivky lze rozdělit podle čtyř typů:



Obr. 9: Typy adsorpčních izoterem (vlevo) a hysterezních křivek (vpravo)

### Typy izoterem:

Typ I – konkávní průběh v rozsahu nízkých relativních tlaků. Charakteristický pro mikroporézní materiály

Typ II – konkávní k ose tlaku, pak lineární a u vysokých tlaků konvexní. Charakteristický pro neporézní nebo makroporézní adsorbenty, které umožňují neomezenou adsorpci nastávající při vysokých tlacích.

Typ III – konvexní v celém rozsahu tlaků. Není prakticky běžný a indikuje slabou interakci plyn-vzorek.

Typ IV – vykazuje hysterezi, která souvisí s plněním prázdných pórů při tlaku závislém na rozměru pórů a s vyprazdňováním pórů při nižších tlacích. Charakteristický pro jemně rozemleté (práškové) neporézní vzorky s kapilární kondenzací v mezičásticovém prostoru.

Typ V – konvexní a pak při vysokých tlacích saturuje. Hystereze opět spojena s plněním a vyprazdňováním pórů. Velice vzácný typ.

Typ VI – „kroková“ izoterma, velice vzácná a souvisí s vrstvo-vrstvovou adsorpcí na velice jednotných površích.

### Typy hysterezních křivek:

H<sub>1</sub> – póry s velmi úzkou distribucí šířek.

H<sub>2</sub> – komplexí porézní struktura tvořená převážně z propojených porézních sítí s póry různých šířek a tvarů.

H<sub>3</sub> – dána agregáty plochých částic nebo adsorbenty obsahujícími póry s úzkými mezerami (škvírové póry).

H<sub>4</sub> – také u pórů s úzkými mezerami, ale s distribucí pórů v „mikroporézní oblasti“ [62].

Pro některé případy jednovrstvé adsorpce odvodil Irving Langmuir jednodušší rovnici adsorpční izotermy pro plyny adsorbované na pevných látkách. Při jejím odvozování využil Langmuir čtyři předpoklady:

1. Povrch adsorbentu je stejnorodý – všechna adsorpční místa si jsou rovna;
2. Adsorbující molekuly mezi sebou neinteragují – schopnost molekuly adsorbovat na daném místě je nezávislá na obsazení sousedních míst;
3. Všechny adsorpce vznikají stejným mechanismem;
4. Při maximální adsorpci se formuje pouze jedna vrstva (monovrstva) - adsorpce nemůže nastat za kompletní monovrstvou.

Tyto předpoklady jsou v praxi jen zřídka splněny, protože povrchy nejsou dokonale homogenní, molekuly nejsou zcela inertní a mechanismy adsorpce mohou být různé pro různé pro první a poslední adsorbovanou molekulu. Langmuirova izoterma umožňuje přímé stanovení objemu plynu a konstanty  $K$ , která je specifická pro danou kombinaci adsorbentu a adsorbátu při určité teplotě.

Mnoho adsorpčních procesů není popsáno ani Freundlichovou ani Langmuirovou rovnicí, a proto se často používá BET izoterma. Langmuirova izoterma je obvykle vhodnější pro chemisorpci, zatímco BET izoterma lépe vyhovuje fyzisorpci.

BET teorie rozšiřuje Langmuirovu teorii o další předpoklady. Předpokládá, že molekuly plynů fyzisorbují ve vrstvách, tyto vrstvy neinteragují a Langmuirovu teorii lze aplikovat až do prvního zkapalnění adsorbátu [62].

### **Plynová chromatografie (GC)**

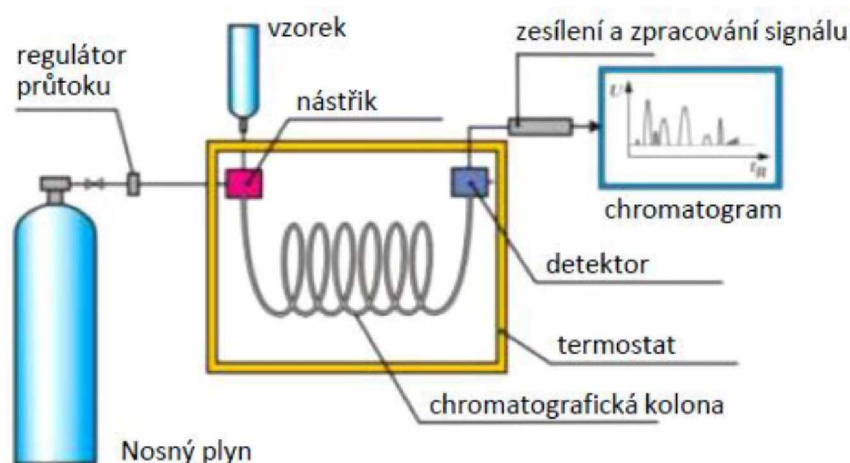
Jedná se o klasickou instrumentální techniku v kolonovém uspořádání (Obr. 10) s hlavním řídicím mechanismem založeném na rozdělování látek mezi stacionární a mobilní fázi, které se děje kontinuálně a za neustálého ustavování rovnováhy. Základní podmínkou je, aby vše probíhalo v plynné fázi a všechny látky byly dostatečně těkavé, aby je bylo možné zplynit před vstupem do kolony a nekondenzovaly. Při nahromadění málo těkavé látky dochází k nežádoucímu kapalnému stavu uvnitř kolony.

Mobilní fáze v plynové chromatografii je, pokud možno chemicky zcela inertní plyn, aby nereagoval jak se stacionární fází, tak s rozdělovanými složkami. Mezi nejčastější „nosné plyny“ patří dusík ( $N_2$ ), který splňuje chemickou inertnost, a navíc je i poměrně levný a snadno dostupný. Další používaný plyn pro mobilní fázi je helium (He), které má výhodnější vlastnosti pro dělení některých látek, ale je dražší než dusík, stejně jako argon (Ar), který má podobné vlastnosti jako helium.

Stacionární fáze se nachází uvnitř kolon jako vnitřní výplň nebo vnitřní vrstva, a to po celé délce kolony. U běžných chromatografů se objevují nejčastěji dva typy stacionárních fází a to (ad)sorbenty a tenké filmy kapalin.

Detektory jsou vesměs specifické detekční jednotky, vzhledem ke skutečnosti, že se analyzují plynné látky a páry. Klasifikace detektorů se provádí podle tří kritérií: (i) selektivita vs. neselektivita, (ii) destrukce vs. nedestrukce a (iii) univerzálnost vs. zvláštnost [63].

Výběr kolony/detektoru a podmínky (teplota, čas) závisí vždy na analyzované látce.



Obr. 10: Schéma plynového chromatografu [63]

## 2. Experimentální část

Byly syntetizovány 3 druhy hydrotalcitů a to HT\_MgAl a HT\_MgFe, které byly v případě HT\_MgAl připraveny z prekurzorů chloridů a v případě HT\_MgFe z chloridů a dusičnanů. Po syntéze byly HT promyty různým množstvím redestilované vody (0,25; 3 a 5 l), tak aby obsahovaly různé množství zbytkových alkálií. Hydrotalcity a směsné oxidy byly označeny např. HT\_MgAlCl\_0,25, kde první část znamená označení pro hydrotalcit (HT), další část označuje, z čeho je hydrotalcit připraven (MgAlCl – chloridy hořčíku a hliníku), poslední část označení je množství redestilované vody použité k promytí hydrotalcitu (0,25 l). Stejně jsou označeny i vzorky směsných oxidů, pro které je použita zkratka HTc (hydrotalcit kalcinovaný) místo HT. Jak již bylo řečeno v úvodu: zkratka HT byla pro zjednodušení použita pro všechny vrstevnaté podvojně hydroxidy i pro hydrotalcity Mg-Fe, které se jako hydrotalcity mineralogicky neoznačují.

### 2.1 Syntéza hydrotalcitů a směsných oxidů

#### Příprava hydrotalcitů

Hydrotalcity byly syntetizovány koprecipitací při konstantní teplotě 60 °C a pH = 10, které bylo udržováno za pomoci automatického titrátoru (736 GP Titrimo – Metrohm, Švýcarsko) naplněného 2 molárním roztokem hydroxidu sodného. Na předvážkách bylo naváženo 70 g MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a 12,9 g AlCl<sub>3</sub> (nebo 16 g FeCl<sub>3</sub>), případně 70 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a 31,5 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, aby bylo dosaženo molárního zastoupení jednotlivých kovů v poměru Mg:Al (Mg:Fe) 3,5:1. Přesné navážky pro syntézu jsou v Tab. 1. Aparatura pro syntézu (Obr. 11) se skládala z dvouplášťového vyhřívaného reaktoru, peristaltického čerpadla (PCD 83S, Slovensko), automatického titrátoru a hřídelového míchadla (Heidolph, Německo) s teflonovým nástavcem při rychlosti 250 otáček za minutu.



Obr. 11: Aparatura pro syntézu hydrotalcitů

Po ustálení pH byl titrátor vypnut, byla odečtena hodnota spotřeby NaOH a sraženina zrála vždy do druhého dne, kdy došlo k vypnutí míchání a filtraci vzniklé suspenze přes kalolis (Hobra – Školník, Česká republika). Po filtraci byl změřen objem filtrátu a poté byl filtrační koláč promyt různým množstvím vody (0,25; 3 a 5 l) a opět byl změřen objem filtrátu. Následovalo sušení vzniklého hydrotalcitu, které probíhalo při pokojové teplotě na Petriho misce po dobu dvou dnů. Vysušený hydrotalcit byl rozemlet v mlýnku na jemný prášek, čímž byl připraven k následné kalcinaci na směsný oxid.

Tab. 1: Navážky výchozích látek pro syntézu hydrotalcitů

Hydrotalcit	Promývací voda [l]	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O
		g	g	g	g	g
HT_MgAlCl	0,25	70,02	12,85	-	-	-
	3	70,02	12,95	-	-	-
	5	70,00	12,94	-	-	-
HT_MgFeCl	0,25	70,06	-	16,10	-	-
	3	70,02	-	16,05	-	-
	5	70,06	-	16,01	-	-
HT_MgFeN	0,25	-	-	-	70,11	31,53
	3	-	-	-	70,02	31,52
	5	-	-	-	70,02	31,53

### Příprava směsných oxidů

Rozemletý vysušený hydrotalcit byl kalcinován v peci za podmínek: 450 °C, 4 hodiny a náběh rychlosti ohřevu 1,5 hodiny (odpovídá rychlosti ohřevu přibližně 5 K.min<sup>-1</sup>). Po uplynutí stanoveného času byla kalcinace ukončena a vzorek směsného oxidu se nechal samovolně ochladit na laboratorní teplotu.

## 2.2 Transesterifikace

Pro transesterifikaci bylo použito 17,8 g oleje (PREOL, ČR), 5,6 hm. % katalyzátoru vůči oleji, molární poměr methanolu (p.a. Lach:Ner, Neratovice, ČR) k oleji 27:1 s přesnými navážkami v Tab. 2, které byly dány do tlakového reaktoru (4560 Mini reaktor Parr, USA), na kterém byly nastaveny podmínky reakce (120 °C, 350 RPM) přes ovládací panel (4848 B, Parr, USA). Po 6 hodinách byl reaktor (Obr. 12) vypnut, bylo sundáno topné hnízdo a reaktor byl ochlazen. Následovala filtrace reakční směsi, ze které byl následně oddestilován methanol. Po reakci byla stanovena konverze a u nejméně promytých HTc i množství kovů (Na, Mg, Fe a Al) uvolněných do esterové fáze.

Tab. 2: Navážky pro transesterifikaci

Směsný oxid	Promývací voda [l]	Olej	Methanol	Katalyzátor
		g	g	g
HTc_MgAlCl	0,25	17,89	18,48	1,02
	3	17,82	18,38	1,01
	5	17,79	18,51	1,01
HTc_MgFeCl	0,25	17,52	18,40	1,02
	3	17,74	18,71	1,02
	5	17,83	18,51	1,05
HTc_MgFeN	0,25	17,79	18,38	1,00
	3	17,84	18,46	1,01
	5	17,72	18,42	1,03



Obr. 12: Tlakový reaktor Parr s ovládacím panelem

Ve spolupráci se Slovenskou technickou univerzitou v Bratislavě byla provedena série měření katalytické aktivity části připravených HTc v transesterifikaci za jiných podmínek. Transesterifikace byla provedena ve dvou stupních: (i) první stupeň trval 3 hodiny při 140 °C a navážkách 80 g oleje, 3 hm. % katalyzátoru vůči oleji, molární poměr methanol:olej = 18:1. Byl odpařen methanol, odstraněn katalyzátor a oddělen glycerol, (ii) poté byla směs produktů opět dána do reakce s čerstvým katalyzátorem za stejných podmínek. Po každém kroku byly provedeny obdobné analýzy (konverze a množství kovů).

## 2.3 Analytické metody

### XRD

Ověření přípravy HT, HTc a studium nečistot bylo prováděno pomocí XRD (MiniFlex 600, Rigaku, USA, Obr. 13) na katedře anorganické technologie pod vedením Ing. Heleny Drobné, Ph.D a Ing. Petra Běliny, Ph.D. Vzorek byl rovnoměrně nanesen na měřicí destičku a vložen do přístroje. Poté byl spuštěn měřicí program s měřením závislosti intenzity na úhlu otočení (2- $\theta$ ). Měření probíhalo v intervalu 10 – 80 ° s rychlostí změny úhlu 2- $\theta$  = 6 °.min<sup>-1</sup>.



Obr. 13: XRD přístroj Rigaku MiniFlex 600

## ICP/MS

Analýza obsahu jednotlivých kovů ve vzorcích směsných oxidů byla provedena na katedře analytické chemie pod vedením doc. Ing. Lenky Husákové, Ph.D. pomocí metody ICP/MS na přístroji (7900 ICP/MS, Agilent Technologies, USA). Metoda byla využita ke zjištění molárního poměru jednotlivých kovů a množství zbytkového sodíku. Množství 50 mg vzorku bylo rozpuštěno v 5 ml podvarové kyseliny dusičné (připravuje se odpařením 65 % HNO<sub>3</sub> při teplotě pod bodem varu směsi pomocí infračervených paprsků, kdy se dosahuje vyšších koncentrací a čistoty chemikálie) a doplněno redestilovanou vodou na 25 ml. Následovala vlastní analýza na ICP/MS pomocí kalibrační křivky. Každý vzorek byl nezávisle připraven třikrát, pro výsledky byla použita průměrná hodnota, a výsledky byly z jednotek [mg.kg<sup>-1</sup>] přepočítány na [mg.g<sup>-1</sup>], ze kterých byly následně vypočteny molární poměry kovů.

Dále byla provedena analýza obsahu kovů v esterech a glycerolu vzniklých po transesterifikaci řepkového oleje. Množství 1 ml glycerolu bylo doplněno na 10 ml redestilovanou vodou. K 500 mg vzorku esteru bylo přidáno 6 ml podvarové kyseliny dusičné a 1 ml kyseliny sírové. Takto připravený roztok látek byl mineralizován za zvýšené teploty v přístroji Speedwave XPERT (Berghof, Německo) po dobu 1 hodiny. Po ochlazení byl roztok doplněn redestilovanou vodou na 25 ml. Poté následovala analýza na ICP/MS pomocí kalibrační křivky. Každý vzorek byl připraven dvakrát.

## SEM/EDX

Účelem analýzy bylo zjištění zastoupení jednotlivých prvků a rozmístění atomů na povrchu jednotlivých HTc. Vzorky byly nanесeny na uhlíkovou pásku, která byla na měřicí destičce, u které se poté nastavila výška pro měření SEM nebo EDX. Následovalo vložení vzorku do přístroje (TM4000Plus, Hitachi, Japonsko, Obr. 14) a spuštění vakua a měřicího programu. V programu bylo zvoleno několik míst a stupňů přiblížení, která se následně měřila.



Obr. 14: Skenovací elektronový mikroskop Hitachi, TM4000Plus s EDX)

## TPD

Analýza byla provedena za účelem stanovení množství bazických center. Navážka 100 mg HTc byla vložena do reaktoru s křemennou vatou, pro zamezení úletu vzorku. Na reaktor byly následně nasazeny kovové trubice se závity, které byly uchyceny v přístroji (Autochem II 2920, Micrometrics Instruments Corp. USA, Obr. 15) vybaveném hmotnostním spektrometrem (Pfeiffer Vacuum OmniStar TM GSD 320, Pfeiffer, Německo). Reaktor se vzorkem byl uzavřen v peci a na počítači byl zapnut měřicí program (AutoChem II 2920 V4.06) s následujícími kroky:

1. Ohřev z 30 °C na 450 °C rychlostí ohřevu 10 °C.min<sup>-1</sup> se současným prouděním He s rychlostí průtoku 25 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> a čistotou 5.0. Po dosažení 450 °C teplota zůstala konstantní po dobu 5 min.
2. Chlazení z 450 °C na 35 °C.
3. Změna proudu plynu z He na 10% CO<sub>2</sub> v He s rychlostí průtoku 25 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.
4. Sycení vzorku po dobu 60 min při teplotě 35 °C.
5. Změna proudu plynu z 10% CO<sub>2</sub> na čisté He s rychlostí průtoku 25 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.
6. Proplach vzorku čistým He při teplotě 35 °C po dobu 30 min, rychlostí průtoku 25 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> za účelem odstranění fyzisorbovaných molekul.
7. Spuštění hmotnostního spektrometru.
8. Začátek měření.
9. Ohřev z 35 °C na 550 °C rychlostí ohřevu 10 °C.min<sup>-1</sup>, v proudu čistého He s rychlostí průtoku 25 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.
10. Ukončení měření.
11. Chlazení na 25 °C.
12. Ukončení programu.





Obr. 15: TPD přístroj Autochem II 2920, Micrometcs Instruments Corp. USA

Během měření byly zaznamenávány signály hmoty  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2$ ), 30 (NO) a 4 (He), ze kterých byla vypočtena redukovaná hmota 44/4 pro analýzu množství a distribuce bazických center a byly sestrojeny grafy závislosti 44/4 na teplotě. Dále bylo pomocí signálu hmoty 30/4 zjištěno, zda dochází k uvolňování  $\text{NO}_x$ . Pro zjištění případného úbytku během měření byl vzorek nakonec zvážen.

### **Texturní analýza**

Texturní analýza byla prováděna za účelem zjištění distribuce pórů ve směsných oxidech a za účelem zjištění jejich specifického povrchu. Měření bylo prováděno ve spolupráci s Ústavem chemických procesů AV ČR v Praze.

### **GC – FID**

Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem (FID) (Shimadzu – GC 2010, Japonsko, Obr. 16) byla použita pro zjištění konverze při transesterifikaci řepkového oleje. K přibližně 35 mg esteru bylo přidáno 100  $\mu\text{l}$  derivatizačního činidla ((N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoracetamidu 98 %), kvůli snížení bodu varu. Tato směs se nechala 15 minut třepat a poté bylo přidáno 8 ml n-hexanu. Vše se znovu na pár sekund protřepalo v ruce a připravený vzorek byl nalit do vialky, která se dala do autosampleru plynového chromatografu. Na konci měření bylo stanoveno za pomoci kalibrační křivky množství esterů ve vzorku, které bylo počítáno z kalibrace esteru.



Obr. 16: Plynový chromatograf Shimadzu – GC 2010

### 3. Výsledky a diskuse

Byly připravovány hydrotalcity, které byly převedeny kalcinací na směsné oxidy. Vzniklé směsné oxidy byly následně použity jako katalyzátory transesterifikační reakce, jejíž produkty byly také analyzovány.

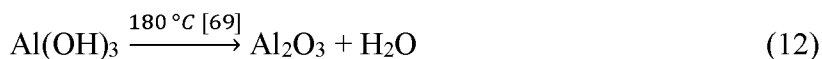
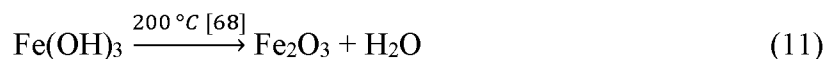
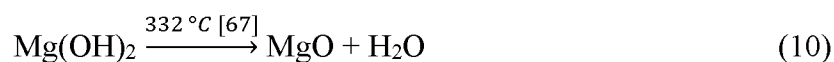
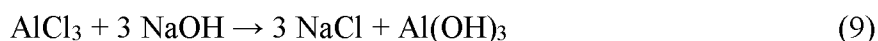
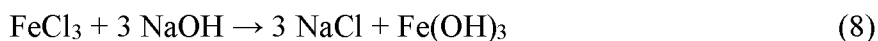
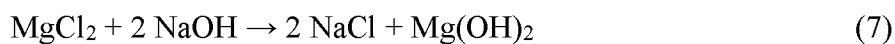
#### 3.1 Charakterizace hydrotalcitů a směsných oxidů

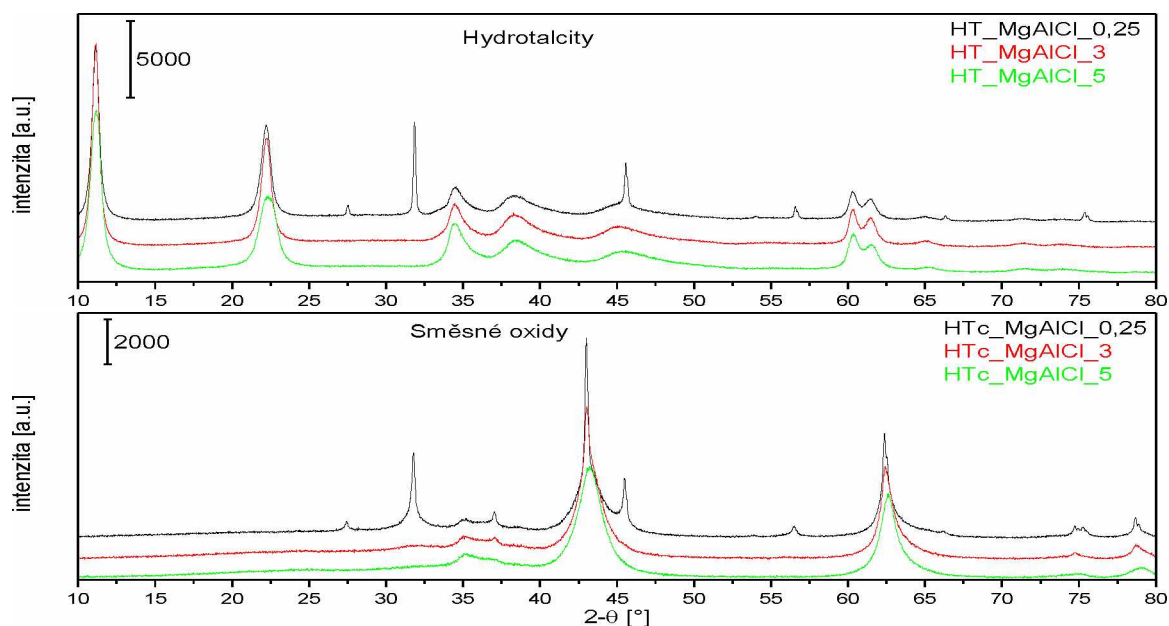
Hydrotalcity a směsné oxidy byly analyzovány různými metodami, pro zjištění struktury, obsahu kovů, porozity a množství bazických center.

##### Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Prášková rentgenová difrakční analýza byla použita pro zjištění úspěšné syntézy HT, HTc a zjištění případných nečistot, převážně se jednalo o látky obsahující sodík.

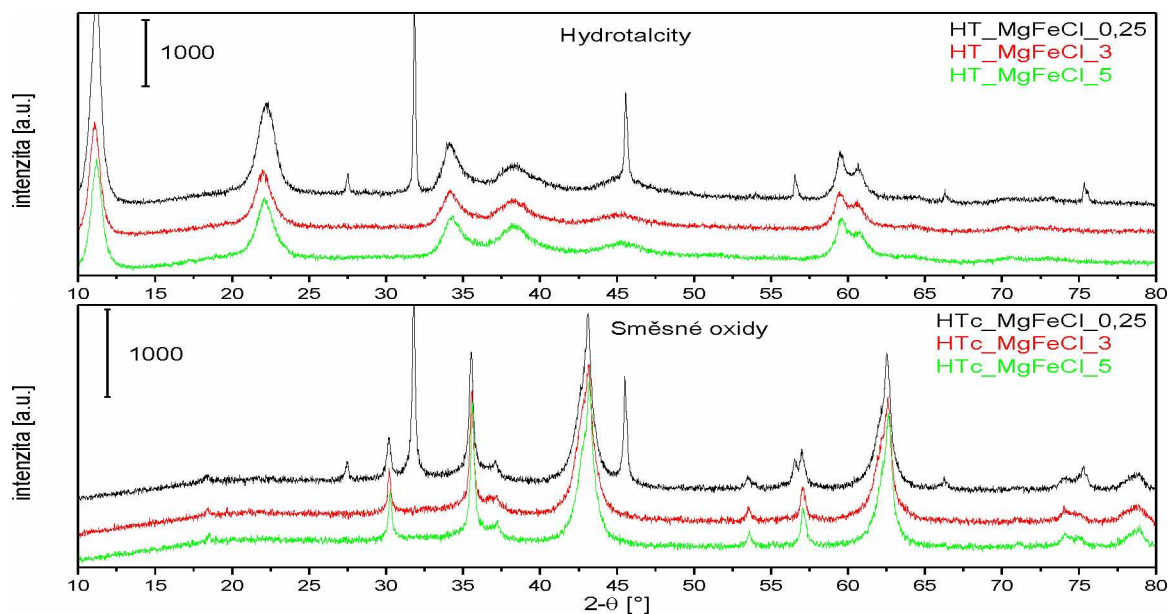
Difraktogramy hydrotalcitů HT\_MgAlCl poskytovaly stejné difrakční linie v polohách  $2\theta \approx 11,2; 22,3; 34,4; 38,2; 45; 60,2$  a  $61,4^\circ$  (Obr. 17). Tyto hodnoty byly porovnány s publikacemi zabývajícími se obdobným tématem a například práce od Frolich a kol. která také popisuje syntézu Mg-Al směsných oxidů potvrzuje shodu poloh signálů [64]. Ve vzorcích HT\_MgAlCl\_0,25 a HTc\_MgAlCl\_0,25 (nejméně promyté) byly nalezeny navíc difrakční linie se signály  $2\theta \approx 27,5; 31,8; 45,6; 56,6$  a  $75,4^\circ$ , které podle literatury a knihovny spekter odpovídají liniím NaCl, což potvrzuje, že v nejméně promytem vzorku zůstalo významné množství sodíku [65] [66]. Chlorid sodný vznikl při reakci chloridů ze vstupních surovin s NaOH (přidáváno k udržení konstantního pH) a při použití menšího množství promývací vody po syntéze nebyl ze vzorku vymyt. Pro větší množství promývací vody nejsou linie NaCl vidět, protože byla jeho koncentrace malá. Na základě přítomnosti NaCl bylo navrženo reakční schéma vedoucí k jeho vzniku. Vzniklé hydroxidy kovů Mg, Fe a Al se během kalcinace přeměnily na příslušné oxidy (10-12), protože jejich teplota rozkladu (uvedena nad šipkou) je nižší než kalcinační teplota ( $450^\circ\text{C}$ ).





Obr. 17: XRD záznam pro HT\_MgAlCl a HTc\_MgAlCl

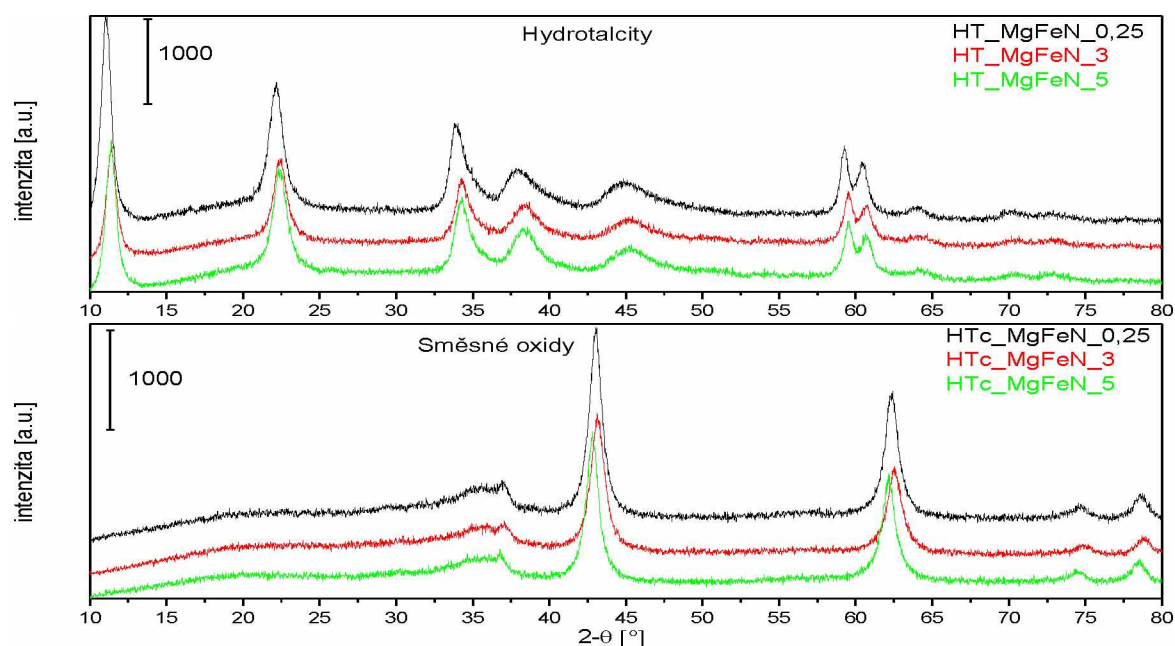
Difrakční linie po kalcinaci (HTc\_MgAlCl) byly v polohách  $2\theta \approx 37; 43,1; 62,4$  a  $78,9^\circ$ , kdy hlavní dva signály ( $43,1$  a  $62,4^\circ$ ) potvrzují přítomnost MgO, který vznikl přeměnou původního HT kalcinací [48] [70]. Vzniklý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  není v záznamu vidět, protože má nízkou intenzitu, která se ztrácí v šumu.



Obr. 18: XRD záznam pro HT\_MgFeCl a HTc\_MgFeCl

Dalšími připravenými materiály byly Mg-Fe hydrotalcity a směsné oxidy, které byly analyzovány na XRD (Obr. 18). Pro HT\_MgFeCl naměřené difrakční linie  $2\theta \approx 11,3; 22,6;$

33,9; 38,2; 59,5 a 60,7 ° odpovídají struktuře HT\_MgFe [71], která opět potvrzuje úspěšnou přípravu daného HT. Pro HTc\_MgFeCl odpovídají difrakční linie  $2\theta \approx 43,1$  a  $62,4^\circ$  oxidu hořečnatému [48] [70] a difrakční linie  $2\theta \approx 30,1; 35,5; 43,1; 53,5; 57; 62,4$  a  $74,1^\circ$  odpovídají oxidům železa (Obr. 18, směsné oxidy) [72], což bylo způsobeno rozpadem struktury HT na směsný oxid. U vzorků HT\_MgFeCl\_0,25 a HTc\_MgFeCl\_0,25 byla také přítomnost NaCl zjištěna pomocí srovnání difrakčních linií s knihovnou spekter [65] [66].



Obr. 19: XRD záznam pro HT\_MgFeN a HTc\_MgFeN

Záznam z Obr. 19 pro HT\_MgFeN a HTc\_MgFeN (prekurzor dusičnan) je až na signály příslušící NaCl a oxidům železa se záznamy hydrotalcitů a směsných oxidů připravených z chloridů. Syntéza všech HT a následně i HTc tedy proběhla úspěšně. Signály NaCl nebyly přítomné, protože se ve směsi nenacházely žádné chloridy. Podle publikací (Kocián a kol. a Hájek a kol.) by se v hydrotalcitech měl nacházet dusičnan sodný, jehož difrakční linie však nebyly detekovány [48] [73]. Důvodem může být (i) jeho malé množství, že signál zaniká v šumu a/nebo (ii) amorfní stav (ne krystalický). Obdobné zjištění bylo v publikaci od Kocián a kol., kde pro malé množství dusičnanu sodného také nebyl signál zaznamenán [48]. Dusičnan sodný má nižší teplotní stabilitu (teplota rozpadu =  $380^\circ\text{C}$  při standardním tlaku) než NaCl (teplota rozpadu =  $1465^\circ\text{C}$  při standardním tlaku), který zůstává ve směsných oxidech jako další fáze [74] [75].

## Prvková analýza (ICP/MS)

Metodou ICP/MS byl stanovován obsah jednotlivých kovů ve směsných oxidech (Tab. 3). Ze dvou hlavních kovů (Mg:Al nebo Mg:Fe) bylo vypočítáno jejich molární zastoupení, které bylo předpokládáno 3,5:1.

Tab. 3: Výsledky měření ICP/MS

Směsný oxid	Promývací voda [l]	Na	Mg	Al	Fe
		mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>
HTc_MgAlCl	0,25	77,7	299,4	125,7	-
	3	8,4	344,4	111,6	-
	5	5,6	339,5	110,4	-
HTc_MgFeCl	0,25	47,8	266,9	-	187,3
	3	4,0	315,2	-	221,8
	5	4,5	305,7	-	218,0
HTc_MgFeN	0,25	5,9	291,7	-	219,6
	3	-	301,2	-	227,4
	5	-	302,4	-	236,3

Z hodnot obsahu kovů ve HTc byly vypočteny molární poměry pro Mg:Al a Mg:Fe, které jsou v Tab. 6. (strana 49). Z výsledků (Tab. 3) dále vyplývá, že množství sodíku obsaženého ve směsných oxidech ubývá při zvyšujícím se objemu proplachu redestilovanou vodou, což bylo předpokládáno. Pro HTc\_MgAlCl se obsah sodíku pohyboval v rozmezí 77,7 – 5,6 mg.g<sup>-1</sup>, menší množství sodíku bylo u HTc\_MgFeCl, které se pohybovalo v rozmezí 47,8 – 4,0 mg.g<sup>-1</sup> a ve HTc\_MgFeN se sodík vyskytoval pouze pro HTc\_MgFeN\_0,25 (nejméně promytý) s obsahem 5,9 mg.g<sup>-1</sup>. Důvodem rozdílu je mnohem větší rozpustnost dusičnanu sodného ve vodě (91,2 g/100 ml H<sub>2</sub>O) než NaCl (36,0 g/100 ml H<sub>2</sub>O) při teplotě promývání 25 °C. (Obr. 24, strana 50) [74] [75].

Tab. 4: Srovnání množství sodíku přidaného do reakce se zbylým ve HTc

Směsný oxid	Promývací voda [l]	Sodík přidaný do reakce	Zbylý sodík ve směsných oxidech	Množství vymytého sodíku
		g	g	%
HTc_MgAlCl	0,25	18,5	2,6	86,2
	3	22,0	0,3	98,8
	5	16,4	0,2	99,0
HTc_MgFeCl	0,25	21,6	1,7	92,1
	3	22,2	0,1	99,4
	5	22,2	0,2	99,2
HTc_MgFeN	0,25	16,6	0,2	99,0
	3	17,1	-	100,0
	5	17,2	-	100,0

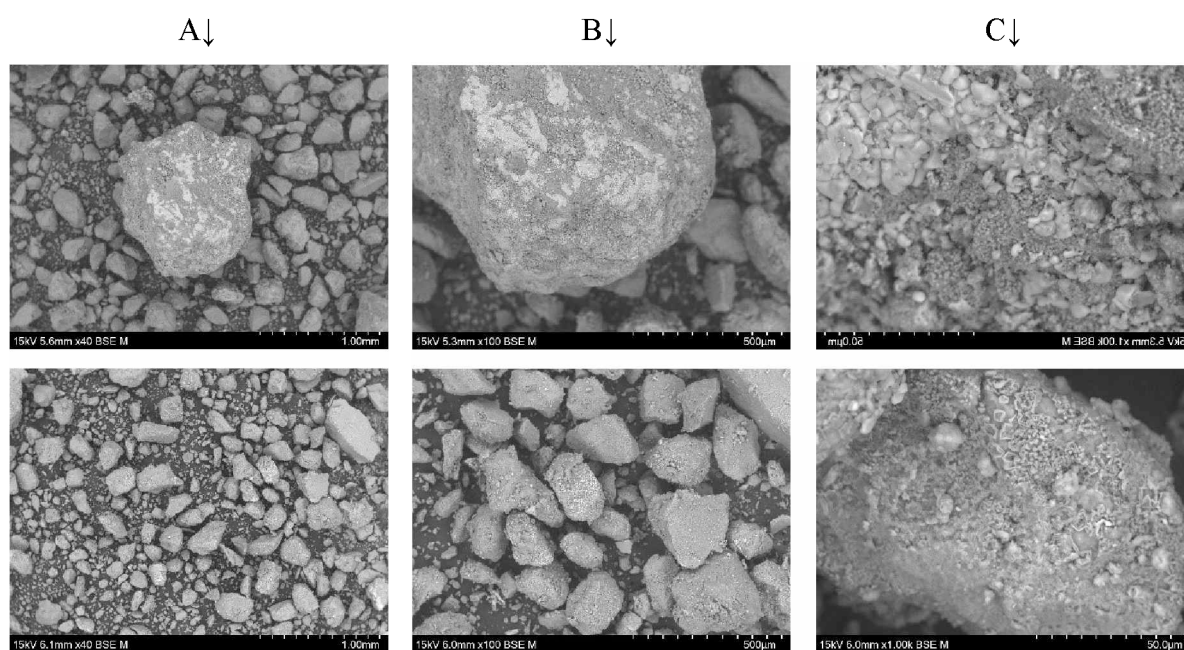
Bylo srovnáno množství sodíku přidaného do reakce se sodíkem, který zůstal ve směsných oxidech (Tab. 4). U HTc\_MgAlCl se při zvyšujícím objemu promývací vody zvýšilo vymyté množství sodíku z 86,2 na 99,0 %, pro HTc\_MgFeCl z 92,1 na 99,2 % a pro HTc\_MgFeN z 99,0 na 100,0 %. Z hodnot je lépe vidět vyšší rozpustnost NaNO<sub>3</sub> vůči NaCl.

### **Skenovací elektronová mikroskopie s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (SEM/EDX)**

Směsné oxidy byly analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií pro zjištění struktury a distribuce jednotlivých prvků v daném místě na povrchu směsných oxidů.

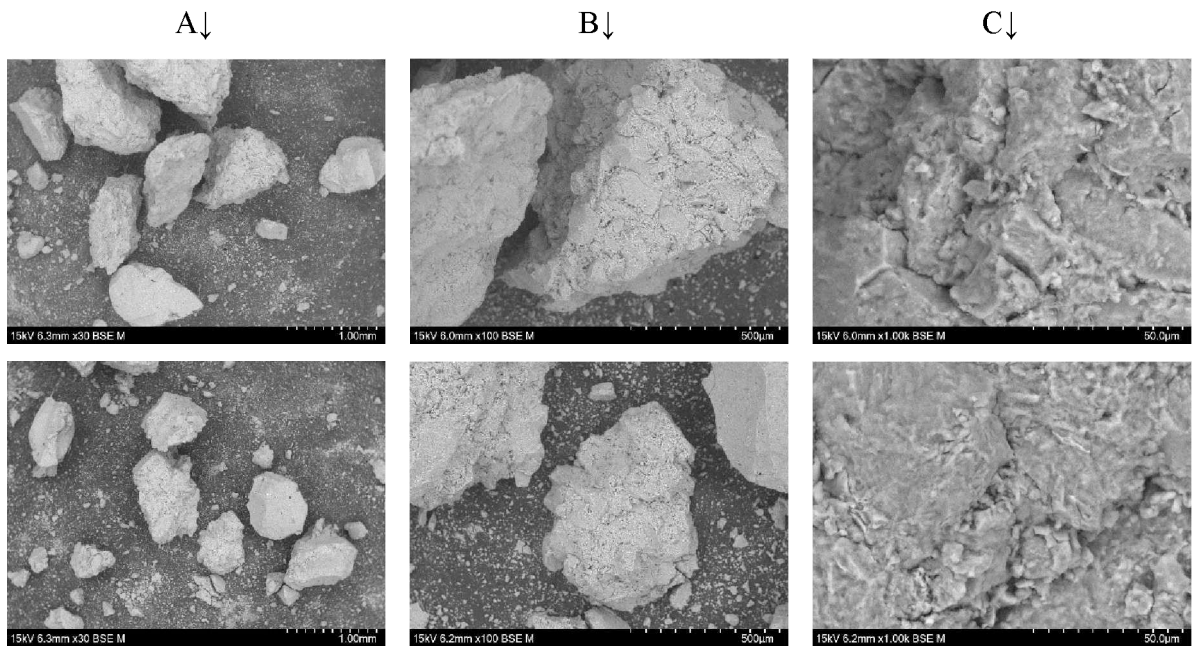
#### **SEM/EDX**

SEM byla použita pro zjištění struktury všech směsných oxidů, kdy u každého HTc bylo pozorováno několik míst. V následujícím textu jsou vybrány pouze některé reprezentativní vzorky.



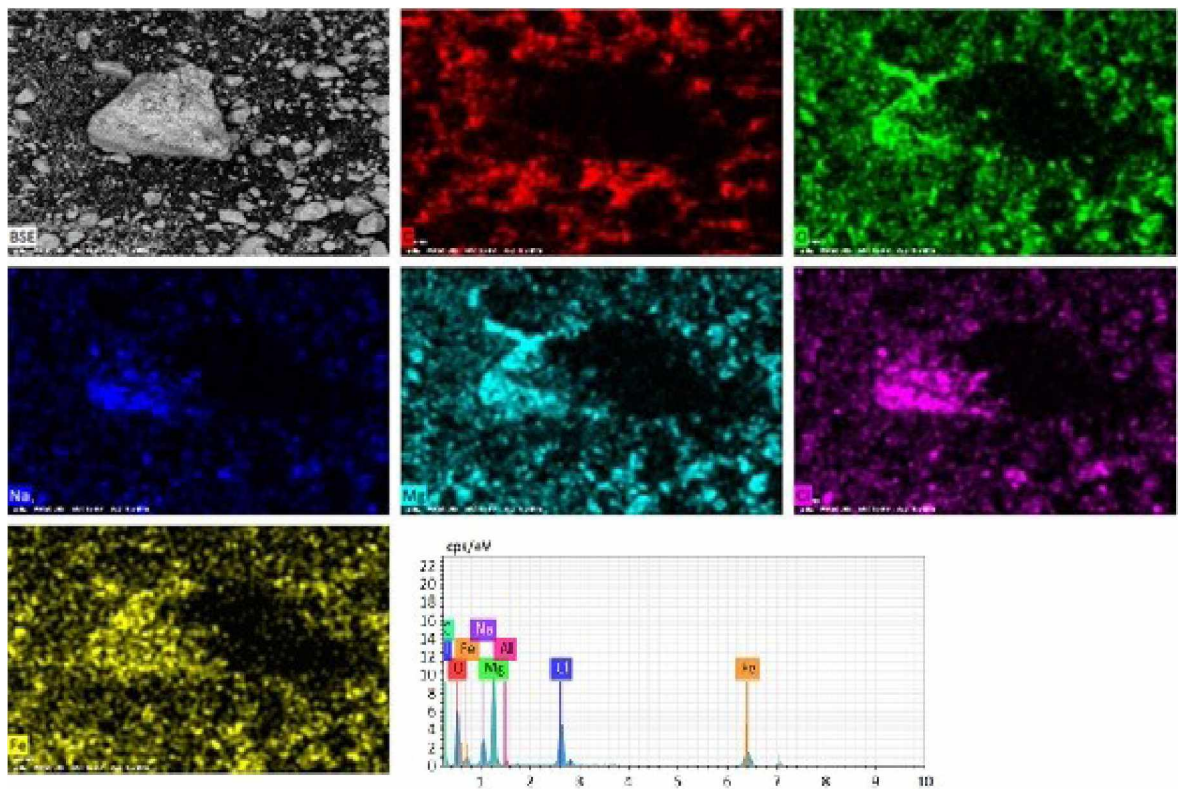
*Obr. 20: Záznam SEM pro HTc\_MgAlCl<sub>0,25</sub> – (A) 40x přibližné, (B) 100x přibliženo, (C) 1000x přibliženo*

Na Obr. 20 jsou zobrazeny SEM záznamy z měření HTc\_MgAlCl<sub>0,25</sub> při různých zvětšeních (40x, 100x a 1000x) a na různých místech. Na povrchu lze pozorovat chlorid sodný, který byl potvrzen měřením s EDX (změřena vysoká koncentrace sodíku a chloru na jednom místě). Chlorid sodný se vyskytoval pouze u materiálů syntetizovaných z chloridů a jeho přítomnost byla také detekována pomocí XRD.

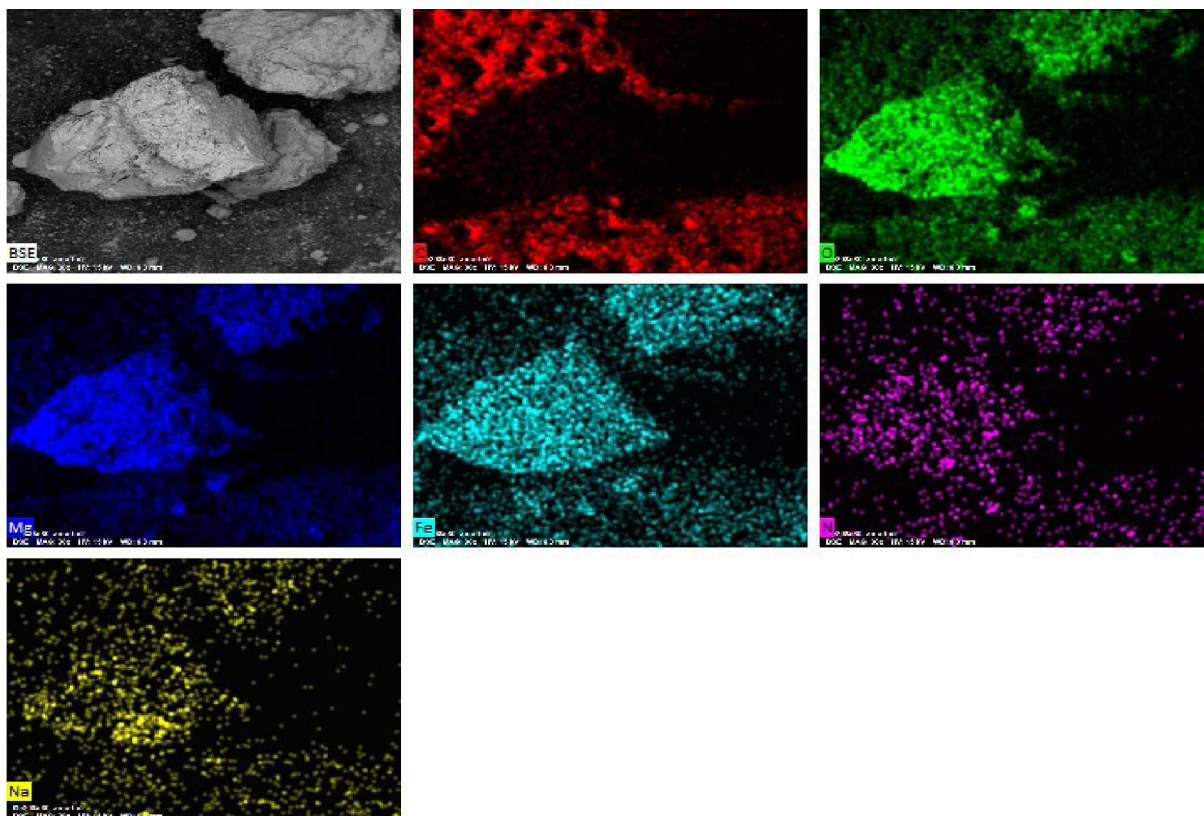


Obr. 21: Záznam SEM pro HTc\_MgFeN\_0,25 – (A) 30x přibližné, (B) 100x přibliženo, (C) 1000x přibliženo

SEM/EDX bylo měřeno pro zjištění rozložení jednotlivých prvků na povrchu směsných oxidů. Na Obr. 22 jsou záznamy jednotlivých prvků na vzorku HTc\_MgFeCl\_0,25. Červeně vyobrazený uhlík znázorňuje uhlíkovou pásku, která byla použita pro uchycení vzorku na měřící podložce. Hořčík, kyslík a železo jsou nahodile rozptýlené a nacházejí se také na stejných pozicích a zobrazují rozdělení atomů daných prvků směsného oxidu.



Obr. 22: EDX záznam vybraných prvků HTc\_MgFeCl\_0,25 se spektrem



Obr. 23: EDX záznam vybraných prvků HTc\_MgFeN\_0,25

Na záznamu pro HTc\_MgFeN\_0,25 (prekurzor dusičnan) na Obr. 23 jsou opět vybrané prvky. Dusík a sodík se vyskytovaly na stejných místech a tím se potvrdil vznik dusičnanu sodného, který však měl nízkou koncentraci (Tab. 5) a při měření XRD ani nebyly zaznamenány příslušné difrakční linie (Obr. 19). Kyslík, hořčík a železo se také nacházely na stejném místě a tím byl potvrzen vznik směšného oxidu. Všechny zmíněné prvky se však na povrchu směšných oxidů nenacházely rovnoměrně rozmístěny a měření potvrdilo heterogenní rozmístění prvků na povrchu a pravděpodobně i v celém objemu směšných oxidů.

Ze SEM/EDX byla získána i spektra intenzit jednotlivých prvků (Obr. 22) a jejich zastoupení na povrchu směšných oxidů, která byla zprůměrována z několika měřených míst daného HTc (Tab. 5). Ze zastoupení prvků vyplývá, že při zvyšujícím se objemu vody na promytí se snižuje obsah sodíku u HTc, což bylo předpokládáno a odpovídá zjištěním z ICP/MS analýzy. Pro HTc\_MgFeCl byl sodík naměřen pouze pro HTc\_MgFeCl\_0,25 (nejméně promytém) a pro zbylé dva HTc již nebyl detekován. U HTc\_MgFeN byl sodík detekován při množství promývací vody 0,25 a 5 l, což může být způsobeno tím, že sodík není ve směšných oxidech rovnoměrně zastoupen a bude se pravděpodobně nacházet v klastrech a byly analyzovány místa kde se sodík nevyskytoval.



Tab. 5: Zastoupení prvků na povrchu směsných oxidů

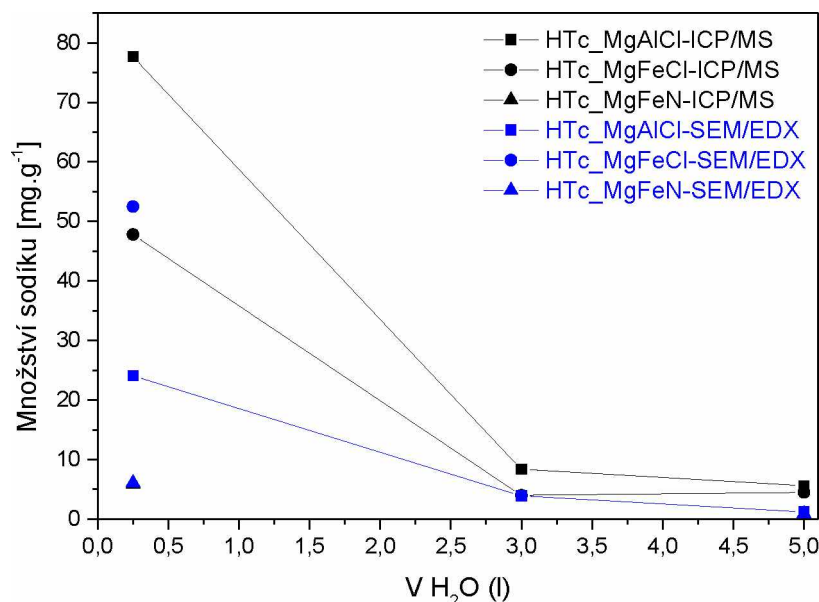
Směsný oxid	Promývací voda [l]	Mg	Al	Fe	Na	Cl	N	O
		mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>
HTc_MgAlCl	0,25	319,8	56,4	-	24,1	70,7	-	415,9
	3	271,1	82,1	-	3,9	47,9	-	444,0
	5	302,1	96,2	-	1,2	47,7	-	442,0
HTc_MgFeCl	0,25	190,0	-	177,7	52,5	103,6	-	308,7
	3	249,6	-	238,3	-	21,8	-	383,0
	5	271,8	-	267,1	-	24,6	-	346,2
HTc_MgFeN	0,25	278,0	-	188,6	6,1	-	7,0	404,0
	3	249,7	-	257,4	-	-	1,0	387,5
	5	279,0	-	249,3	0,9	-	1,9	370,3

Z hodnoty v Tab. 5 byly dále spočítány molární poměry kovů Mg:Al a Mg:Fe, které byly dále porovnány s hodnotami molárních poměrů z ICP/MS (Tab. 6). Pro molární poměry se měla hodnota Mg:Al nebo Mg:Fe pohybovat okolo 3,5:1. Tato hodnota byla téměř dosažena, protože hodnoty poměrů se pohybovaly v rozmezí 2,64:1 až 3,43:1 pro hodnoty z ICP/MS. Z hodnot získaných z EDX se poměry pohybovaly v rozmezí 2,23:1 až 3,67:1 což bylo způsobeno nerovnoměrným rozmístěním prvků ve HTc. Z EDX výsledků vyplývá, že se železo z dusičnanů vymývá méně než z chloridů, což naznačují menší molární poměry mezi Mg:Fe a vyšší hodnoty koncentrací železa v dusičnanech. V případě ICP/MS bylo toto tvrzení obrácené, což potvrzuje nerovnoměrné rozmístění prvků nejen na povrchu, ale také v objemu směsných oxidů. Nízké promytí, při kterém zůstalo ve směsných oxidech více sodíku způsobilo „zastínění“ dalších kovů měřených SEM/EDX, jejichž analýza je zatížena větší chybou, než v ICP/MS, kde se vše rozpustilo a nezáleželo tak na pozici

Tab. 6: Hodnoty poměrů Mg:Al nebo Mg:Fe pro směsné oxidy

Směsný oxid	Promývací voda [l]	Molární poměr Mg:Al nebo Mg:Fe z ICP/MS	Molární poměr Mg:Al nebo Mg:Fe z EDX
HTc_MgAlCl	0,25	2,64:1	6,30:1
	3	3,43:1	3,67:1
	5	3,41:1	3,49:1
HTc_MgFeCl	0,25	3,27:1	2,46:1
	3	3,26:1	2,41:1
	5	3,22:1	2,34:1
HTc_MgFeN	0,25	3,05:1	3,39:1
	3	3,04:1	2,23:1
	5	2,94:1	2,57:1

Bylo také analyzováno množství sodíku ve všech vzorcích. Pro hodnoty sodíku v HTc\_MgFeN\_3 je vidět že sodík nebyl analyzován (Tab. 5), to může být způsobeno vymytím sodíku a jeho nerovnoměrným rozdělením na povrchu směšného oxidu. Dusík se však u vzorku vyskytoval, což potvrzuje hypotézu heterogenního rozdělení prvků.



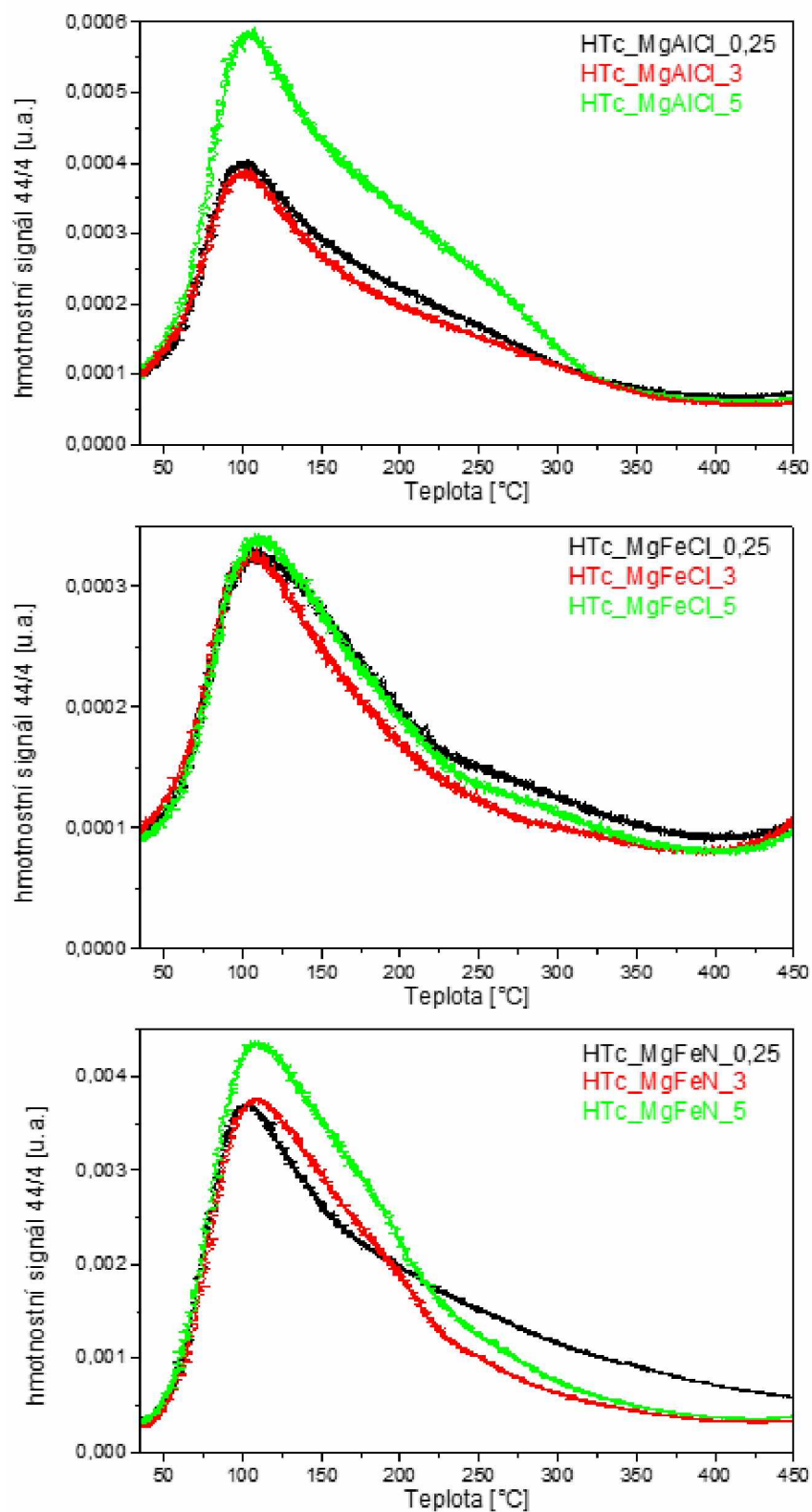
Obr. 24: Závislost množství promývací vody na množství sodíku v HTc

Dále byl sestrojen graf závislosti množství sodíku ve směšných oxidech měřených na ICP/MS a SEM/EDX na množství promývací vody (Obr. 24), který dokazuje snižující se množství sodíku, které by se při určitém množství promývací vody dostalo na své minimum. K tomu však nebylo provedeno dostatečné množství experimentů a touto problematikou se také zabýval Kocián a kol., kteří určili, že při použití 3 a více litrů promývací vody se obsah sodíku již nemění [48].

Některé modré body (HTc\_MgFeCl-SEM/EDX a HTc\_MgFeN-SEM/EDX) nejsou propojeny spojnici bodů z důvodu, že sodík nebyl nalezen pro všechny tři objemy promývací vody, ale pouze pro jeden (HTc\_MgFeCl-SEM/EDX) nebo dva (HTc\_MgFeN-SEM/EDX) objemy.

### Teplotně programovaná desorpce (TPD)

Teplotně programovaná desorpce byla prováděna za účelem zjištění množství bazických center u vzorků směšných oxidů (Obr. 25).



Obr. 25: TPD záznam směsných oxidů

Z ploch pod křivkami bylo vypočteno množství desorbovaného CO<sub>2</sub> a to integrací závislosti normalizované hodnoty 44/4 (CO<sub>2</sub>/He) na teplotě v rozmezí 35 °C – 400 °C (nad 400 °C křivka začala stoupat). Mezi množstvím desorbovaného CO<sub>2</sub> a množstvím sodíku nebyla nalezena

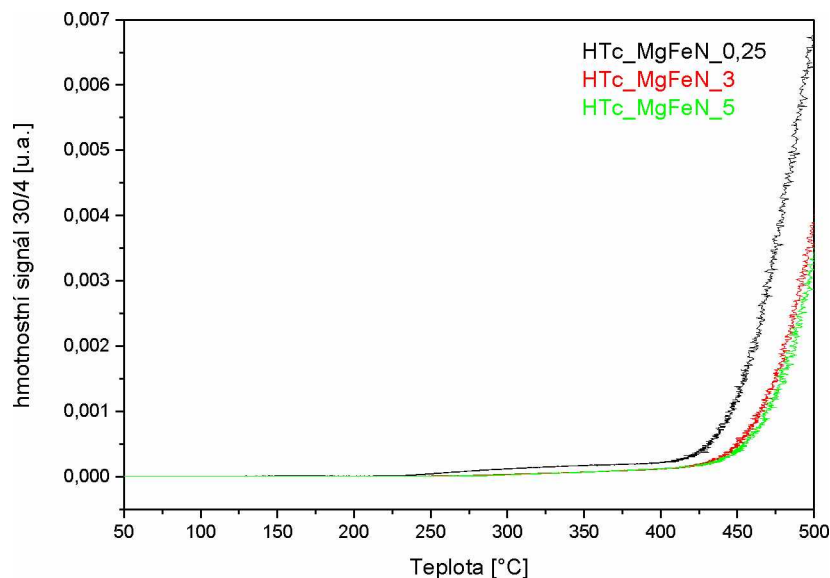
žádná korelace. Bylo zjištěno, že u HTc z chloridů nezačíná hmotnostní signál od 0, což mohlo být způsobeno použitím chloridů, které posunuly základní linii nahoru. Při teplotě okolo 200 – 250 °C bylo detekováno mírné zvýšení křivky, což naznačuje vznik dalšího píku, který mohl být způsoben vlivem sodíku na distribuci pórů ve struktuře směsných oxidů nebo různou distribucí bazických center (pravděpodobně středně silná centra). Pro vzorky připravené z dusičnanů se objevoval také, ale při nižší teplotě 150 – 200 °C, což by odpovídalo nižší teplotní stabilitě NaNO<sub>3</sub> oproti NaCl [74] [75].

U směsných oxidů syntetizovaných z chloridů bylo desorbované množství CO<sub>2</sub> asi 10x menší (41,7 μmol.g<sup>-1</sup> – 69,7 μmol.g<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>) než v případě HTc připravených z dusičnanů (375,6 – 466,1 μmol.g<sup>-1</sup>). To mohlo být způsobeno zamezením přístupu do pórů vzniklým NaCl a tím zabránění CO<sub>2</sub> se adsorbovat (NaCl jako neutrální sůl nebude CO<sub>2</sub> vůbec vázat) na rozdíl od Na<sub>2</sub>O (případně vzniklého NaOH), které bude CO<sub>2</sub> vázat silně. Při teplotě nad 450 °C (větší než kalcinační teplota) se u vzorků HTc\_MgFeCl začal objevovat další pík uvolňujícího se CO<sub>2</sub>, který by mohl znamenat uvolňování z vnitřní struktury směsných oxidů, kde byl CO<sub>2</sub> vázán silněji.

Tab. 7: Hodnoty desorbovaného množství CO<sub>2</sub>

Směsný oxid	Promývací voda [l]	Desorbované množství CO <sub>2</sub>	Sodík z ICP/MS
		μmol.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>
HTc_MgAlCl	0,25	50,4	77,7
	3	47,5	8,4
	5	69,7	5,6
HTc_MgFeCl	0,25	45,6	47,8
	3	41,7	4,0
	5	45,4	4,5
HTc_MgFeN	0,25	445,5	5,9
	3	375,6	-
	5	466,1	-

V průběhu ohřevu byla měřena i hmota m/z = 30, která odpovídá vzniku NO<sub>x</sub> (Obr. 26), což opět potvrdilo, že po promytí zůstávají dusičnany jako další fáze, která se při kalcinaci rozpadá a ovlivňuje tím vlastní katalýzu. Obdobné zjištění byly naměřena také v publikaci od Mališová a kol. [46]. Pro směsné oxidy připravené z chloridů je m/z = 30 nulový, protože NaCl je stabilní látka, která nemůže uvolňovat oxidy dusíku.



Obr. 26: Záznam uvolňování  $\text{NO}_x$  z  $\text{HTc\_MgFeN}$

Byl měřen i úbytek hmoty při měření, které se během měření do 550 °C snížily. Z původních přibližně 100 mg byly hodnoty o 5,7 – 18,0 mg menší, což znamená, že při měření pravděpodobně došlo k rozpadu nebo uvolnění nějaké sorbované látky.

Tab. 8: Hodnoty hmotnosti směsných oxidů použitých pro TPD

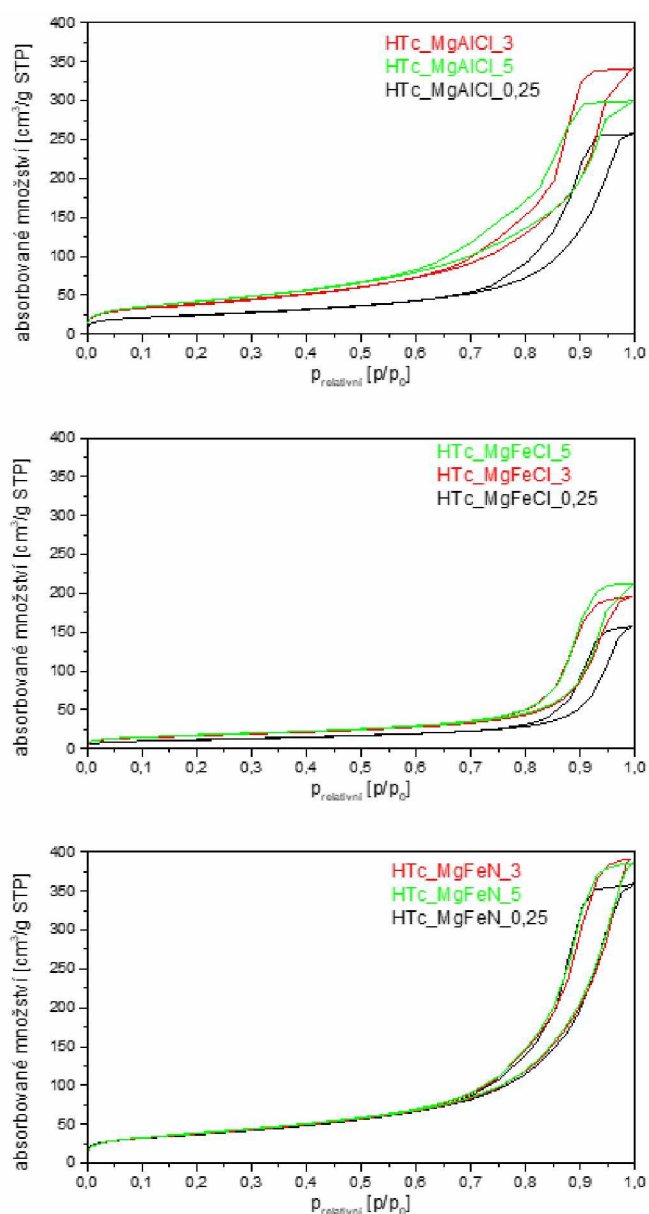
Směsný oxid	Promývací voda [l]	Původní hmotnost	Hmotnost po měření	Úbytek hmotnosti
		mg	mg	mg
HTc_MgAlCl	0,25	100,4	93,7	6,7
	3	96,8	85,7	11,1
	5	100,3	90,8	9,5
HTc_MgFeCl	0,25	99,3	81,3	18,0
	3	99,8	83,0	16,8
	5	100,0	91,4	8,6
HTc_MgFeN	0,25	97,8	92,0	5,8
	3	100,1	94,4	5,7
	5	101,3	88,5	12,8

### Texturní analýza

Texturní analýza pro zjištění povrchu katalyzátorů a distribuce pórů byla provedena ve spolupráci s Ústavem chemických procesů AV ČR v Praze.

Ze tvaru BET izoterem (Obr. 27) vyplývá, že se jedná o izotermu typu IV (vykazuje hysterezi, která souvisí s plněním prázdných pórů při tlaku závislém na rozměru pórů a s vyprazdňováním pórů při nižších tlacích). Charakteristický pro jemně rozemleté (práškové) neporézní vzorky

s kapilární kondenzací v mezičásticovém prostoru, Obr. 9 v teorii na straně 33) specifickou pro mezoporezní materiály. Tvar hysterezních křivek odpovídal typu H<sub>3</sub>, která je dána agregáty plochých částic nebo adsorbenty obsahujícími póry s úzkými mezerami [62]. Pro HTc připravené z chloridů je stejně jako v případě TPD menší adsorbované množství N<sub>2</sub> než pro HTc syntetizované z dusičnanů. To může být opět způsobeno zablokováním pórů NaCl, který při přípravě vzniká.



Obr. 27: BET izotermy pro HTc

Z analýzy (Tab. 9) vyplývá, že čím větší je objem promytí redestilovanou vodou, tím větší je specifický povrch stanovený z adsorpční izotermy N<sub>2</sub> ( $S_{BET}$ ) a to u všech typů připravovaných katalyzátorů. Větší množství promývací vody vymylo ze vzorků větší množství sodných iontů, které blokovaly póry a tím snižovaly specifický povrch. Pro dusičnany je však rozdíl mezi

specifickými povrchy zanedbatelný (rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší hodnotou je jen  $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), v porovnání se HTc připravovanými z chloridů (rozdíl je  $72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pro HTc\_MgAlCl a  $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pro HTc\_MgFeCl). Při porovnání výsledků s literaturou bylo zjištěno, že se specifický povrch HTc pohybuje v rozmezí  $48 - 174 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  v závislosti na teplotě kalcinace (byla použita pouze teplota  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  pro všechny připravované HTc), způsobu syntézy, molárním poměru kovů atd. [76] [77]. Také mohly mít vliv na specifický povrch i sodné ionty, ale přítomnost sodíku autoři neuvádí, a tak není jisté, jestli, kolik a zda se sodík v měřených HTc nacházel.

HTc\_MgFeN měly specifický povrch okolo  $136 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , který ve srovnání s více publikacemi byl v rozmezí naměřených specifických povrchů, protože byly nalezeny hodnoty  $S_{BET} = 48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , při teplotě kalcinace  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , ale také  $174 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  při teplotě kalcinace  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  [76] [77]. Pro směsné oxidy z dusičnanů bylo nalezeno více publikací pro porovnání než z chloridů. Pro HTc\_MgFeCl se specifický povrch pohyboval v rozmezí  $42 - 63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , nalezená data se pohybovala v rozmezí  $75 - 110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  v závislosti na teplotě kalcinace [73].  $S_{BET}$  pro HTc\_MgAlCl se pohyboval mezi  $88$  a  $152 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , v porovnání s literaturou, kde byla nalezena hodnota  $179 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , která se liší, ale lze usoudit, že množství NaCl má negativní vliv na specifický povrch [76].

Tab. 9: Výsledky texturní analýzy

Směsný oxid	Promývací voda [l]	$S_{BET}$	$S_{meso}$	$V_{tot}$	$V_{micro}$
		$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mm}^3_{\text{liq}} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mm}^3_{\text{liq}} \cdot \text{g}^{-1}$
HTc_MgAlCl	0,25	88	80	394	4
	3	141	136	511	1
	5	152	152	487	-
HTc_MgFeCl	0,25	42	39	233	1
	3	60	56	317	3
	5	63	61	11	2
HTc_MgFeN	0,25	135	125	544	4
	3	136	132	624	4
	5	138	135	626	3

Specifický povrch mesopórů ( $S_{meso}$ ), určený metodou  $t$ -plot za použití standardní izotermy dle Harkinse a Jury, se také zvyšoval při zvyšujícím se objemu promytí redestilovanou vodou. To bylo pravděpodobně způsobeno odstraněním NaCl, který blokoval póry a jeho vymytím byly póry uvolněny. Dále byl stanoven specifický celkový objem pórů ( $V_{tot}$ ), který byl při použití dusičnanů větší než při použití chloridů. Specifický objem mikropórů ( $V_{micro}$ ) byl

u všech vzorků přibližně stejný, v rozmezí  $1 - 4 \text{ mm}^3_{\text{liq.g}^{-1}}$ , což znamená, že se mikropóry v připravených směsných oxidech téměř nevyskytují, což bylo předpokládáno, protože směsné oxidy jsou převážně makroporézní materiály.  $V_{\text{tot}}$  se pohyboval v rozmezí  $11 - 626 \text{ mm}^3_{\text{liq.g}^{-1}}$ . Hodnota  $V_{\text{tot}} = 11 \text{ mm}^3_{\text{liq.g}^{-1}}$  se výrazně liší od ostatních a bylo zjištěno, že se jedná o chybu vyhodnocení. Měření a vyhodnocení tohoto vzorku nebylo opakováno z důvodu nedostatku času pro vypracování diplomové práce. Největší vliv chloridu sodného na  $S_{\text{BET}}$  měl však pouze u vzorků připravovaných s hliníkem, a to vede k hypotéze, že se NaCl neusazuje v pórech obsahujících železo, ale v pórech s hliníkem. Proto vyšší obsah NaCl ve vzorku, způsobuje menší  $S_{\text{BET}}$ .

### 3.2 Analýza produktů reakce

Směsné oxidy byly použity jako katalyzátory v transesterifikační reakci, pro (i) zjištění katalytické aktivity a (ii) vlivu zbytkových látek obsahujících sodík na reakci. Reakce byla prováděna vsádkově vždy po dobu 6 hodin, kdy reakční směs obsahovala rostlinný olej, methanol a katalyzátor, který byl po ukončení reakce filtrován. Filtrace probíhala na vakuové filtrační aparatuře, kdy při použití katalyzátorů HTc\_MgAlCl probíhala rychle a bez jakýchkoliv problémů.

V případě katalyzátorů obsahujících železo se však filtrace několikanásobně prodloužila (místo několika sekund trvala desítky minut). To bylo způsobeno rychlým zanášením filtrů jemným katalyzátorem, který byl při reakci (i) rozmělněn míchadlem, nebo (ii) byla jeho struktura rozrušena přítomným methanolem nebo olejem. Při zanášení filtru příliš nepomohla ani jeho výměna, jelikož se nový filtr zanesl stejně rychle. Nejlepším způsobem bylo reakční směs nechat sedimentovat, a poté odfiltrovat vrchní vrstvu. Katalyzátor byl ovšem tak jemný, že sedimentace plně neusadila všechny katalyzátor a ten stejně při filtraci zanesl filtr.

#### Obsah methylesterů

Ke zjištění obsahu methylesterů po transesterifikaci byla použita plynová chromatografie. Z výsledků v Tab. 10 lze usoudit, že HTc připravené ze železitých solí jsou lepšími katalyzátory než směsné oxidy připravené z hlinitých solí. Výťažky methylesterů se při použití směsných oxidů připravených z chloridů pohybovaly v úzkém rozmezí hodnot (pro HTc\_MgAlCl v rozmezí  $25,7 - 27,7 \text{ hm. \%}$  a pro HTc\_MgFeCl v rozmezí  $55,9 - 57,9 \text{ hm. \%}$ ) na rozdíl od HTc připravených z dusičnanů ( $49,8 - 58,8 \text{ hm. \%}$ ). Z toho vyplývá že chlorid sodný ovlivňuje transesterifikaci mnohem méně než dusičnan sodný, který je nestabilní a rozkládá se na  $\text{Na}_2\text{O}$  a ten s vodou dále přechází na NaOH (voda je obsažena v oleji i methanolu). Poté se jedná



o homogenní katalýzu, jak již bylo potvrzeno v publikaci od Kocián a kol. [48]. Přítomnost NaCl tedy neovlivňuje katalýzu při transesterifikaci, výtěžek záleží tedy jen na samotném směsném oxidu, kdežto v případě dusičnanu ovlivňuje katalýzu jak samotný směsný oxid, tak i NaNO<sub>3</sub>, který přechází na NaOH. Při reakcích nevznikla glycerolová fáze, která pro HTc\_MgAlCl nebyla kvůli nízkým výtěžkům očekávána. U ostatních HTc byla glycerolová fáze očekávána a nejspíše byla rozpuštěna v esterové fázi, nebo mohla zůstat na filtru spolu s katalyzátorem.

Tab. 10: Hodnoty hmotnostních zastoupení esterů po transesterifikaci z měření GC

Směsný oxid	Promývací voda [l]	Výtěžek esterů
		hm. %
HTc_MgAlCl	0,25	27,7
	3	24,0
	5	25,7
HTc_MgFeCl	0,25	55,9
	3	57,9
	5	57,3
HTc_MgFeN	0,25	58,8
	3	51,9
	5	49,8

Ve spolupráci se Slovenskou technickou univerzitou v Bratislavě byla provedena série dvoustupňové transesterifikace prováděné ve vsádkovém reaktoru. Po ukončení prvního stupně byl katalyzátor přefiltrován, oddestilován nezreagovaný methanol a odseparován glycerol (výtěžky esterů v Tab. 10 a Tab. 11). Maximální množství esterů po prvním stupni bylo dosaženo pro HTc\_MgFeCl\_3 a to 62,6 hm. %, naopak nejméně esterů vzniklo při použití HTc\_MgAlCl\_3 (34,5 hm. %), a tím se potvrdila i lepší aktivita při použití směsných oxidů obsahujících železo. Podle literatury a předchozích zkušenosti na katedře fyzikální chemie však byla aktivita směsných oxidů z prekurzorů hliníku a železa obráceně tj. směsný oxid Mg-Al měl lepší katalytickou aktivitu než Mg-Fe, což mohlo být způsobeno přítomností chloridů v HTc\_MgFe [48] [73] [78].

Pro druhý stupeň transesterifikace byl použit „čerstvý“ katalyzátor (reakce probíhala za stejných podmínek jako v případě prvního stupně). Nejnižší celkový výtěžek měl opět HTc\_MgAlCl\_3 (68 hm. %) a největší výtěžek měl HTc\_MgFeCl\_0,25 (84,7 hm. %). Výsledky odpovídají lepší katalytické aktivitě pro HTc s železem a s menším množstvím

promývací vody pro druhý stupeň reakce. Více měření probíhajících ve dvou stupních nebylo provedeno z důvodu časové vyčerpání spolupracující univerzity v Bratislavě.

Tab. 11: Výsledky zastoupení esterů po transesterifikaci ve dvou stupních

Směsný oxid	Estery	
	1. stupeň	2. stupeň
	hm. %	hm. %
<b>HTc_MgAlCl_3</b>	34,5	68,0
<b>HTc_MgFeCl_0,25</b>	58,1	84,7
<b>HTc_MgFeCl_3</b>	62,6	84,1
<b>HTc_MgFeCl_5</b>	57,4	80,8

### **Analýza prvků uvolněných do produktů reakce po transesterifikaci (ICP/MS)**

Kvůli zjištění stability katalyzátorů byl změřen obsah kovů (Na, Mg, Al a Fe) uvolněných do esterové a glycerolové fáze pomocí ICP/MS. Byly měřeny pouze vybrané vzorky, u kterých byl použit vždy směsný oxid s nejmenším objemem promývací vody (0,25 l) z dané série z důvodu pravděpodobně největšího úniku kovů do kapalné fáze.

Analýza potvrdila částečné uvolňování kovů do esterové i glycerolové fáze. V následujícím textu jsou analýzy rozděleny na dva druhy měření: (i) v první tabulce (Tab. 12) jsou hodnoty uvolňování kovů do esterové fáze, která byla prováděna jednostupňově (kapitola 2.2 Transesterifikace, strana 37), (ii) druhé hodnoty jsou z transesterifikace prováděné dvoustupňově, a to z prvního stupně (Tab. 13) a druhého stupně (Tab. 14), tj. reakce prováděné ve spolupráci se Slovenskou technickou univerzitou v Bratislavě.

V případě jednostupňové transesterifikace je množství uvolněného sodíku obdobné pro všechny směsné oxidy (47,7 – 52,1 mg.kg<sup>-1</sup>), tj. k vymývání dochází stejně neohledně na typ směsného oxidu (Tab. 12). Více se však uvolňoval hořčík v rozmezí 43,3 – 285,0 mg.kg<sup>-1</sup> a při srovnání, zda byl hořčík v kombinaci s hliníkem nebo železem se uvolňuje několika násobně méně v kombinaci s hliníkem (cca 5x). Přítomnost hliníku ve směsných oxidech tedy stabilizuje hořčík. Hliník se ze směsných oxidů uvolňoval nejméně (jen 4,5 mg.kg<sup>-1</sup> v kapalné fázi). V případě HTc obsahujících železo je koncentrace v kapalné fázi také velmi podobná a nezávislá na typu prekurzoru (47,4 – 49,0 mg.kg<sup>-1</sup>).

Tab. 12: Hodnoty uvolňování kovů do esterové fáze pro nejméně promyté HTc

Směsný oxid	Na	Mg	Al	Fe
	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>
HTc_MgAlCl_0,25	47,7	43,3	4,5	-
HTc_MgFeCl_0,25	50,8	285,0	-	47,4
HTc_MgFeN_0,25	52,1	166,0	-	49,0

Tab. 13: Hodnoty uvolňování kovů do esterové fáze po transesterifikaci prvního stupně

Směsný oxid	Na	Mg	Al	Fe
	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>
HTc_MgAlCl_0,25 (1. stupeň)	29,5	189,0	108,1	-
HTc_MgFeCl_0,25 (1. stupeň)	68,1	349,3	-	143,3

Tab. 14: Hodnoty uvolňování kovů do esterové fáze po transesterifikaci druhého stupně

Směsný oxid	Na	Mg	Al	Fe
	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>
HTc_MgAlCl_0,25 (2. stupeň)	47,3	282,3	149,4	-
HTc_MgFeCl_0,25 (2. stupeň)	31,3	618,6	-	246,5

Vzorky ze Slovenské technické univerzity (

Tab. 13 a Tab. 14) obsahovaly obdobné množství sodíku v esterové fázi jako při jednostupňové reakci (nehledě, jestli první nebo druhý stupeň reakce). Podle očekávání, které bralo v úvahu, že esterová fáze z prvního stupně byla použita i pro druhý stupeň, bylo v esterové fázi druhého stupně více kovů než v prvním stupni. Celkově se tedy uvolnilo: 47,3 mg.kg<sup>-1</sup> sodíku pro HTc\_MgAlCl\_0,25 z toho 29,5 mg.kg<sup>-1</sup> v prvním stupni, dále se uvolnilo 68,1 mg.kg<sup>-1</sup> sodíku pro HTc\_MgFeCl\_0,25 v prvním stupni a 31,3 mg.kg<sup>-1</sup> ve druhém stupni, což bylo způsobeno chybou měření, které nebylo z důvodu nedostatku času opakováno. Hořčík se uvolňoval nejvíce v kombinaci s železem (618,6 mg.kg<sup>-1</sup> pro druhý stupeň HTc\_MgFeCl\_0,25 a 349,3 mg.kg<sup>-1</sup> pro první stupeň) a pro HTc\_MgAlCl\_0,25 se uvolnilo 282,3 mg.kg<sup>-1</sup> pro druhý stupeň a 189,0 mg.kg<sup>-1</sup> pro první stupeň. Hliník se uvolňoval nejméně, stejně jako pro jednostupňovou reakci. U železa se uvolnilo celkově 246,5 mg.kg<sup>-1</sup> z toho 143,3 mg.kg<sup>-1</sup> v prvním stupni.

Tab. 15: Hodnoty uvolňování kovů do glycerolové fáze po transesterifikaci (ze Slovenska)

Směsný oxid	Na	Mg	Al	Fe
	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>	mg.g <sup>-1</sup>
<b>HTc_MgAlCl_0,25 (2. stupeň)</b>	14,1	2,8	-	-
<b>HTc_MgFeCl_0,25 (1. stupeň)</b>	21,4	2,5	-	-
<b>HTc_MgFeCl_0,25 (2. stupeň)</b>	19,6	0,8	-	-

Kovové ionty sodíku a hořčíku se díky svému polárnímu charakteru dobře rozpouští v polárních rozpouštědlech, takže jejich koncentrace byla mnohonásobně vyšší v glycerolové fázi oproti fázi esterové. Množství sodíku a hořčíku, které přešly do glycerolové fáze se přibližně 1000x zvýšilo oproti množství, které se uvolnilo do nepolární esterové fáze. Sodík se v glycerolu nacházel v hodnotách 14,1 – 21,4 mg.g<sup>-1</sup> a hořčík v rozmezí 0,8 – 2,8 mg.g<sup>-1</sup>. Hliník a železo nebyly v glycerolové fázi nalezeny, což je zajímavé, protože ačkoliv mají polární charakter tak byly nalezeny v nepolární esterové fázi.

## 4. Závěr

Práce se zabývá převážně vlivem zbytkového sodíku na vlastnosti Mg-Al a Mg-Fe směsných oxidů a jejich stabilitu v transesterifikaci rostlinného oleje.

V teoretické části byla popsána transesterifikace a druhy katalýzy, přičemž nejvíce byla popsána heterogenní katalýza. Dále byla pozornost zaměřena na syntézu hydrotalcitů a směsných oxidů jako katalyzátorů a byl popsán vliv různých prekurzorů na stabilitu hydrotalcitů a směsných oxidů, zejména jako katalyzátorů transesterifikační reakce. Hydrotalcity a jejich přípravou se zabývá mnoho autorů, např: různými způsoby přípravy z různých prekurzorů, za různé teploty a různým poměrem dvou hlavních kovů v hydrotalcitech. Nicméně vlivem sloučenin sodíku na vlastnosti a stabilitu se téměř nikdo nezabýval. Byla připravena série devíti hydrotalcitů ze dvou prekurzorů (dusičnanů a chloridů příslušných kovů) a s různým množstvím vody k promytí.

Připravené hydrotalcity byly analyzovány pomocí XRD, která potvrdila jejich vznik i následný rozpad na směsné oxidy. Analýza odhalila u nejméně promytých vzorků připravených z chloridů přítomnost chloridu sodného, která byla potvrzena i SEM/EDX analýzou. Samotný sodík byl zjištěn i měřením ICP/MS, které bylo použito i pro zjištění poměru Mg:Al nebo Mg:Fe. Poměr mezi Mg:Al byl v rozmezí 2,64:1 – 3,43:1; pro Mg:Fe byl poměr v rozmezí 2,94:1 – 3,27:1 což se oproti zamýšlenému poměru 3,5:1 lišilo a bylo to pravděpodobně způsobeno nestejným vymytím kovů při syntéze hydrotalcitů. Z měření SEM/EDX byl také zjišťován poměr mezi Mg:Al v rozmezí 3,49:1 – 3,67:1 a Mg:Fe v rozmezí 2,34:1 – 3,39:1, který byl oproti výsledkům z ICP/MS jiný, což bude způsobeno heterogenním rozmístěním atomů na povrchu a uvnitř směsných oxidů.

Bazicita směsných oxidů byla sledována pomocí CO<sub>2</sub>-TPD. Nebyl zjištěn vliv množství vody použité k promytí hydrotalcitů na celkovou bazicitu směsných oxidů. Bazicita byla ale ovlivněna použitými prekurzory: směsné oxidy připravené z chloridů měly mnohem menší množství bazických center (45,1 – 71,9 μmol.g<sup>-1</sup>) než HTc připravené z dusičnanů (386,9 – 478,5 μmol.g<sup>-1</sup>). Rozdíl v bazicitě byl pravděpodobně způsoben zablokováním bazických center chloridem sodným, který se vyskytoval ve směsných oxidech a také mohl mít vliv na distribuci bazických center.

Byla provedena texturní analýza, která odhalila zvyšující se specifický povrch při zvyšujícím se objemu promývací vody vzniklých hydrotalcitů po syntéze. Pro HTc\_MgAlCl se specifické povrchy měnily nejvíce a to od 88 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pro HTc\_MgAlCl\_0,25 po 152 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pro

HTc\_MgAlCl\_5. Přítomný chlorid sodný, který zůstává ve směsných oxidech měl tedy vliv na specifický povrch tím, že blokoval póry. U HTc\_MgFeCl nemělo vymytí chloridu sodného takový vliv na specifický povrch, který se pohyboval v relativně úzkém rozmezí 42 – 63 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Obdobná závislost byla sledována i u specifického povrchu mesopórů, kde byl předpokládán stejný vliv sodíku. Sodík měl také vliv na celkový objem pórů, kdy se opět při zvyšujícím se objemu promývací vody (snižující množství sodíku) zvyšoval specifický objem pórů.  $V_{tot}$  se pro promývací objem 3 a 5 l příliš nelišil a v případě HTc\_MgAlCl\_5 se dokonce snížil oproti HTc\_MgAlCl\_3, takže vliv sodíku při určitém objemu promytí již neměl vliv na celkový objem pórů.

Směsné oxidy byly použity jako katalyzátory transesterifikační reakce rostlinného oleje. Vzniklé methylestery byly stanovovány pomocí GC-FID. Výtěžek methylesterů se při použití HTc\_MgAlCl pohyboval v rozmezí 24,0 – 27,7 hm. % a pro HTc\_MgFeCl 55,9 – 57,9 hm. %. Tato množství vedou k závěru, že směsné oxidy s železem jsou lepšími katalyzátory transesterifikace než směsné oxidy s hliníkem. Dále byly použity HTc\_MgFeN, pro které se výtěžek methylesterů pohyboval v rozmezí 49,8 – 58,8 hm. %. Tento rozptyl byl způsoben rozdílným množstvím sodíku ve směsných oxidech, které tvořily dusičnan sodný, po jehož rozpadu vznikal oxid sodný a následně hydroxid sodný (reakce s vodou), který působil jako homogenní katalyzátor. Bylo zjištěno že se sodík uvolňuje do produktů transesterifikace a to především do glycerolové fáze, kde bylo nalezeno množství sodíku v rozmezí 14,1 – 21,4 mg.g<sup>-1</sup>, kdežto v esterové fázi bylo 29,5 – 68,1 mg.kg<sup>-1</sup>, což je přibližně 1000x méně.

Sodík, přítomný ve směsných oxidech připravených z chloridů nemá vliv na katalytické vlastnosti směsných oxidů při transesterifikaci, ale zanáší póry a tím snižuje povrch směsných oxidů i množství směsného oxidu použitého do reakce (obsahuje neaktivní fáze NaCl).

## 5. Použitá literatura

- [1] ARHZAF, Said, Jamal HOUSSAINI, Mohammed NACIRI BENNANI, Marwa ALAQARBEH a Mohammed BOUACHRINE. Effect of interlayer anions on the catalytic activity of Mg-Al layered double hydroxides for furfural and acetone aldol condensation reaction. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2024, **17**(1), 8 [cit. 2024-02-07]. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2023.105412
- [2] CÓRDOVA REYES, I., J. SALMONES, B. ZEIFERT, J.L. CONTRERAS a F. ROJAS. Transesterification of canola oil catalized by calcined Mg-Al hydrotalcite doped with nitrate. *Chemical Engineering Science* [online]. 2014, **119**, 174-181 [cit. 2024-02-12]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/j.ces.2014.08.009
- [3] HINCAPIÉ, Gina, Diana LÓPEZ a Andrés MORENO. Infrared analysis of methanol adsorption on mixed oxides derived from Mg/Al hydrotalcite catalysts for transesterification reactions. *Catalysis Today* [online]. 2018, **302**, 277-285 [cit. 2024-02-12]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2017.05.052
- [4] MUKHTAR, Ahmad, Sidra SAQIB, Hongfei LIN et al. Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2022, **157** [cit. 2024-02-15]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2021.112012
- [5] GABRIEL, Rafaela, Sandra CARVALHO, José DUARTE, Leonardo OLIVEIRA, Dimitrios GIANNAKOUDAKIS, Konstantinos TRIANTAFYLIDIS, João SOLETTI a Lucas MEILI. Mixed metal oxides derived from layered double hydroxide as catalysts for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2022, **630**, 1-17 [cit. 2024-02-17]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2021.118470
- [6] OTERA, Junzo. Transesterification. *Chemical Reviews* [online]. 1993, **93**(4), 1449-1470 [cit. 2024-02-15]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr00020a004
- [7] SHUMAKER, J., Czarena CROFCHECK, S. TACKETT, Eduardo SANTILLAN-JIMENEZ a Mark CROCKER. Biodiesel production from soybean oil using calcined Li-Al layered double hydroxide catalysts. *Catalysis Letters* [online]. 2007, **115**(1-2), 56-61 [cit. 2024-02-18]. ISSN 1011-372X. Dostupné z: doi:10.1007/s10562-007-9071-3
- [8] DI SERIO, Martino, Riccardo TESSER, Lu PENGMEI a Elio SANTACESARIA. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & fuels* [online]. 2008, **22**(1), 207-217 [cit. 2024-02-18]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef700250g
- [9] YADAV, Gaurav, Nidhi YADAV a Md. AHMARUZZAMAN. Microwave-assisted sustainable synthesis of biodiesel on *Oryza sativa* catalyst derived from agricultural waste by esterification reaction. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* [online]. 2023, **187**, 1-12 [cit. 2024-02-16]. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2023.109327
- [10] HELWANI, Z., M.R. OTHMAN, N. AZIZ, W.J.N. FERNANDO a J. KIM. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology* [online]. 2009, **90**(12), 1502-1514 [cit. 2024-02-18]. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2009.07.016
- [11] DEMIRBAS, Ayhan. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* [online]. 2009, **50**(1), 14-34 [cit. 2024-02-18]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2008.09.001
- [12] FUKUDA, Hideki, Akihiko KONDO a Hideo NODA. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. 2001,

- 92(5)**, 405-416 [cit. 2024-02-18]. ISSN 13891723. Dostupné z: doi:10.1016/S1389-1723(01)80288-7
- [13] REZANIA, Shahabaldin, Saeideh MAHDINIA, Bahareh ORYANI et al. Biodiesel production from wild mustard (*Sinapis Arvensis*) seed oil using a novel heterogeneous catalyst of LaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. *Fuel* [online]. 2022, **307**, 1-7 [cit. 2024-02-16]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2021.121759
- [14] XIE, Wenlei a Jing CHEN. Heterogeneous Interesterification of Triacylglycerols Catalyzed by Using Potassium-Doped Alumina as a Solid Catalyst. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2014, **62(43)**, 10414-10421 [cit. 2024-02-16]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf503726a
- [15] DEMIRBAS, Ayhan. *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*. London: Springer, 2008. ISBN 978-1-84628-995-8.
- [16] SHARMA, Y.C., B. SINGH a S.N. UPADHYAY. Response to the comments on “Advancements in development and characterization of biodiesel: A review”. Sharma YC, Singh B, Upadhyay SN. *Fuel* 2008;87. *Fuel* [online]. 2009, **88(4)**, 768-769 [cit. 2024-02-18]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2008.10.012
- [17] VAN GERPEN, J., B. SHANKS, R. PRUSZKO, D. CLEMENTS a G. KNOTHE. *Biodiesel Production Technology* [online]. United States, 2004 [cit. 2024-02-18]. Dostupné z: doi:10.2172/15008801
- [18] CHONGKHONG, S., C. TONGURAI a P. CHETPATTANANONDH. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. *Renewable Energy* [online]. 2009, **34(4)**, 1059-1063 [cit. 2024-02-18]. ISSN 09601481. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2008.07.008
- [19] BOZBAS, Kahraman. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2008, **12(2)**, 542-552 [cit. 2024-02-18]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2005.06.001
- [20] DIZGE, Nadir, Coskun AYDINER, Derya IMER, Mahmut BAYRAMOGLU, Aziz TANRISEVEN a Bülent KESKINLER. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. *Bioresource Technology* [online]. 2009, **100(6)**, 1983-1991 [cit. 2024-02-16]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2008.10.008
- [21] ANITESCU, George a Thomas BRUNO. Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – A review. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. 2012, **63**, 133-149 [cit. 2024-02-17]. ISSN 08968446. Dostupné z: doi:10.1016/j.supflu.2011.11.020
- [22] SAWANGKEAW, Ruengwit, Sunsanee TEERAVITUD, Kunchana BUNYAKIAT a Somkiat NGAMPRASERTSITH. Biofuel production from palm oil with supercritical alcohols: Effects of the alcohol to oil molar ratios on the biofuel chemical composition and properties. *Bioresource Technology* [online]. 2011, **102(22)**, 10704-10710 [cit. 2024-02-17]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2011.08.105
- [23] AKKARAWATKHOOSITH, Nattee, Amaraporn KAEWCHADA a Attasak JAREE. Enhancement of continuous supercritical biodiesel production: influence of co-solvent types. *Energy Procedia* [online]. 2019, **156**, 48-52 [cit. 2024-02-17]. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2018.11.085
- [24] CANTRELL, David, Lisa GILLIE, Adam LEE a Karen WILSON. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A:*



- General* [online]. 2005, **287**(2), 183-190 [cit. 2024-02-17]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2005.03.027
- [25] BOEY, Peng-Lim, Gaanty MANIAM a Shafida HAMID. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* [online]. 2009, **100**(24), 6362-6368 [cit. 2024-02-17]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2009.07.036
- [26] NODA PÉREZ, C., C.A. PÉREZ, C.A. HENRIQUES a J.L.F. MONTEIRO. Hydrotalcites as precursors for Mg,Al-mixed oxides used as catalysts on the aldol condensation of citral with acetone. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2004, **272**(1-2), 229-240 [cit. 2024-02-17]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2004.05.045
- [27] SHUMAKER, J., Czarena CROFCHECK, S. TACKETT, Eduardo SANTILLAN-JIMENEZ, Tonya MORGAN, Yaying JI, Mark CROCKER a Todd TOOPS. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2008, **82**(1-2), 120-130 [cit. 2024-02-17]. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2008.01.010
- [28] HÁJEK, Martin, Adéla TOMÁŠOVÁ, Jaroslav KOCÍK a Veronika PODZEMNÁ. Statistical evaluation of the mutual relations of properties of Mg/Fe hydrotalcites and mixed oxides as transesterification catalysts. *Applied Clay Science* [online]. 2018, **154**, 28-35 [cit. 2024-02-17]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2017.12.039
- [29] KOUZU, Masato, Takekazu KASUNO, Masahiko TAJIKA, Yoshikazu SUGIMOTO, Shinya YAMANAKA a Jusuke HIDAHA. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* [online]. 2008, **87**(12), 2798-2806 [cit. 2024-02-18]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2007.10.019
- [30] SANKARANARAYANAN, Sivashunmugam, Churchil ANTONYRAJ a S. KANNAN. Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts. *Bioresource Technology* [online]. 2012, **109**, 57-62 [cit. 2024-02-18]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2012.01.022
- [31] RACKLEY, Steve. CO<sub>2</sub> adsorption. *Negative Emissions Technologies for Climate Change Mitigation* [online]. Elsevier, 2023, 133-161 [cit. 2023-11-19]. ISBN 9780128196632. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-819663-2.00012-5
- [32] TRUJILLANO, Raquel, Francisco LABAJOS a Vicente RIVES. Hydrotalcites, a rapid survey on the very recent synthesis and applications procedures. *Applied Clay Science* [online]. 2023, **238** [cit. 2023-11-28]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2023.106927
- [33] CAVANI, F., F. TRIFIRÒ a A. VACCARI. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* [online]. 1991, **11**(2), 173-301 [cit. 2024-02-21]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K
- [34] XU, XiangYu, YanJun LIN, David EVANS a Xue DUAN. Layered intercalated functional materials based on efficient utilization of magnesium resources in China. *Science China Chemistry* [online]. 2010, **53**(7), 1461-1469 [cit. 2024-02-21]. ISSN 1674-7291. Dostupné z: doi:10.1007/s11426-010-4031-y
- [35] ZHANG, W.H., X.D. GUO, J. HE a Z.Y. QIAN. Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2008, **28**(8), 1623-1629 [cit. 2024-02-21]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.016

- [36] KOVANDA, František, Tomáš GRYGAR, Vít DORNIČÁK, Tomáš ROJKA, Petr BEZDIČKA a Květa JIRÁTOVÁ. Thermal behaviour of Cu–Mg–Mn and Ni–Mg–Mn layered double hydroxides and characterization of formed oxides. *Applied Clay Science* [online]. 2005, **28**(1-4), 121-136 [cit. 2024-02-21]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2004.01.007
- [37] YANG, Z, H ZHOU, J ZHANG a W CAO. Relationship between Al/Mg Ratio and the Stability of Single-layer Hydrotalcite. *Acta Physico-Chimica Sinica* [online]. 2007, **23**(6), 795-800 [cit. 2024-02-21]. ISSN 18721508. Dostupné z: doi:10.1016/S1872-1508(07)60045-X
- [38] BAR-ON, P. a S. NADIV. The effect of raw material type on the characteristics of Mg-Al double hydroxides synthesized by hydrothermal method. *Thermochimica Acta* [online]. 1988, **133**, 119-124 [cit. 2024-02-21]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(88)87146-6
- [39] OTHMAN, M., Z. HELWANI, MARTUNUS a W. 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 [cit. 2024-02-21]. ISSN 0268-2605. Dostupné z: doi:10.1002/aoc.1517
- [40] LEE, Wen-Fu a Yung-Chu CHEN. Effects of intercalated hydrotalcite on drug release behavior for poly(acrylic acid-co-N-isopropyl acrylamide)/intercalated hydrotalcite hydrogels. *European Polymer Journal* [online]. 2006, **42**(7), 1634-1642 [cit. 2024-02-21]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.01.014
- [41] ERICKSON, Kristy, Thor BOSTROM a Ray FROST. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters* [online]. 2005, **59**(2-3), 226-229 [cit. 2024-03-14]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2004.08.035
- [42] GADORE, Vishal, Soumya MISHRA, Nidhi YADAV, Gaurav YADAV a Md. AHMARUZZAMAN. Metal oxide-based heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Next Sustainability* [online]. 2023, **2**, 1-11 [cit. 2024-02-16]. ISSN 29498236. Dostupné z: doi:10.1016/j.nxsust.2023.100012
- [43] BÁLSAMO, N., S. MENDIETA, A. HEREDIA a M. CRIVELLO. Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product. *Molecular Catalysis* [online]. 2020, **481**, 1-9 [cit. 2024-02-18]. ISSN 24688231. Dostupné z: doi:10.1016/j.mcat.2019.01.010
- [44] NAVAJAS, A., I. CAMPO, A. MORAL et al. Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel. *Fuel* [online]. 2018, **211**, 173-181 [cit. 2024-02-18]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2017.09.061
- [45] ČAPEK, Libor, Petr KUTÁLEK, Lucie SMOLÁKOVÁ, Martin HÁJEK, Ivana TROPPOVÁ a David KUBIČKA. The Effect of Thermal Pre-Treatment on Structure, Composition, Basicity and Catalytic Activity of Mg/Al Mixed Oxides. *Topics in Catalysis* [online]. 2013, **56**(9-10), 586-593 [cit. 2024-02-18]. ISSN 1022-5528. Dostupné z: doi:10.1007/s11244-013-0008-3
- [46] MALIŠOVÁ, Miroslava, Martin HÁJEK, David KOCIÁN, Jan MALINA, Andras PELLER a Michal HORNÁČEK. The influence of various anions in Mg-Al mixed oxides on presence of sodium ions in transesterification of oil. *Fuel* [online]. 2022, **319** [cit. 2024-03-01]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2022.123781
- [47] BERNARD, Ellina, Wolfgang ZUCHA, Barbara LOTHENBACH a Urs MÄDER. Stability of hydrotalcite (Mg-Al layered double hydroxide) in presence of different

- anions. *Cement and Concrete Research* [online]. 2022, **152** [cit. 2024-02-07]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2021.106674
- [48] KOCIÁN, David, Martin HÁJEK, Aleš VÁVRA, Karel FROLICH a Jaroslav KOCÍK. The influence of residue sodium ions in mixed oxide on catalytic activity in transesterification of vegetable oil. *Molecular Catalysis* [online]. 2022, **517** [cit. 2024-03-02]. ISSN 24688231. Dostupné z: doi:10.1016/j.mcat.2021.112017
- [49] NADERI, Freshteh a Hamed NAYEBZADEH. Performance and stability assessment of Mg-Al-Fe nanocatalyst in the transesterification of sunflower oil: Effect of Al/Fe molar ratio. *Industrial Crops and Products* [online]. 2019, **141** [cit. 2024-02-18]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2019.111814
- [50] SANGKHUM, Prissana, Jirapong YANAMPORN, Aunchana WANGRIYA a Chawalit NGAMCHARUSSRIVICHAI. Ca–Mg–Al ternary mixed oxides derived from layered double hydroxide for selective etherification of glycerol to short-chain polyglycerols. *Applied Clay Science* [online]. 2019, **173**, 79-87 [cit. 2024-02-18]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2019.03.006
- [51] REYNA-VILLANUEVA, L.R., J. M. DIAS, N.A. MEDELLÍN-CASTILLO, R. OCAMPO-PÉREZ, J.M. MARTÍNEZ-ROSALES, T. PEÑAFLORES-GALINDO a G. ALVAREZ FUENTES. Biodiesel production using layered double hydroxides and derived mixed oxides: The role of the synthesis conditions and the catalysts properties on biodiesel conversion. *Fuel* [online]. 2019, **251**, 285-292 [cit. 2024-02-18]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2019.03.128
- [52] PRADO, Roberta, Gilselia DE ALMEIDA, Mariana DE O. CARVALHO et al. Multivariate Method for Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Calcined Mg–Al Layered Double Hydroxide as Catalyst. *Catalysis Letters* [online]. 2014, **144**(6), 1062-1073 [cit. 2024-02-18]. ISSN 1011-372X. Dostupné z: doi:10.1007/s10562-014-1252-2
- [53] MA, Yingqun, Qunhui WANG, Lu ZHENG, Zhen GAO, Qiang WANG a Yuhui MA. Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst. *Energy* [online]. 2016, **107**, 523-531 [cit. 2024-02-18]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2016.04.066
- [54] TECHNICKÁ NORMALIZAČNÍ KOMISE. *Kapalné ropné výrobky - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory a topné oleje - Technické požadavky a metody zkoušení*. 09/2019.
- [55] LÔBO, Ivon, Sérgio FERREIRA a Rosenira CRUZ. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova* [online]. 2009, **32**(6), 1596-1608 [cit. 2024-02-18]. ISSN 0100-4042. Dostupné z: doi:10.1590/S0100-40422009000600044
- [56] KHAN, Hayat, Aditya YERRAMILI, Adrien D'OLIVEIRA, Terry ALFORD, Daria BOFFITO a Gregory PATIENCE. Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy— XRD. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2020, **98**(6), 1255-1266 [cit. 2024-02-24]. ISSN 0008-4034. Dostupné z: doi:10.1002/cjce.23747
- [57] MIHALJEVIČ, Martin, Ladislav STRNAD a Ondřej ŠEBEK. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*. 2004, **98**(3), 123-130.
- [58] MOHAMMED, Azad a Avin ABDULLAH. Scanning electron microscopy (SEM): A review: A review. In: *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. 2018, , s. 7-9.

- [59] Skenovací elektronový mikroskop. In: *Encyklopedie fyziky* [online]. 2006-2024 [cit. 2024-03-03]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
- [60] BULÁNEK, Roman. *Experimentální metody studia adsorpčních jevů III: Teplotně programované techniky, Chromatografické studium adsorpce*. Pardubice, 2023.
- [61] ISHII, Takafumi a Takashi KYOTANI. *Chapter 14 - Temperature Programmed Desorption*. In: . Butterworth-Heinemann, 2016, s. 287-305. ISBN 978-0-12-805256-3. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00014-3>
- [62] PECHOŠEK, Jiří. *Měření plochy povrchu pevných látek určování jejich porozity metodou sorpce plynu*. Verze z 25. ledna 2010. Olomouc, 2010, 19 s. Dostupné také z: [https://docplayer.cz/5373522-Mereni-plochy-povrchu-pevnych-latek-a-urcovani-jejich-porozity-metodou-sorpce-plynu.html#show\\_full\\_text](https://docplayer.cz/5373522-Mereni-plochy-povrchu-pevnych-latek-a-urcovani-jejich-porozity-metodou-sorpce-plynu.html#show_full_text)
- [63] ŠVANCARA, Ivan. *Plynová chromatografie*. Pardubice, 2020, 10 s.
- [64] 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. In: *Renewable Energy* [online]. 2019, , s. 1259-1267 [cit. 2024-02-06]. ISSN 09601481. Dostupné z: doi:[10.1016/j.renene.2019.05.083](https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.083)
- [65] RADNIA, Hamideh, Alimorad RASHIDI a Ali Reza SOLAIMANY NAZAR. Synthesis of Helical and Straight Carbon Nanofibers on Water Soluble Sodium Chloride Supported Catalyst. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* [online]. 2020, **30**(5), 1600-1608 [cit. 2024-03-29]. ISSN 1574-1443. Dostupné z: doi:[10.1007/s10904-019-01381-z](https://doi.org/10.1007/s10904-019-01381-z)
- [66] AHMAD, Khalil, M. Basim KAKAKHEL, Sikander HAYAT, M. WAZIR-UD-DIN, M. Masood MAHMOOD, Shakeel UR REHMAN, M. Tariq SIDDIQUE a Sikander M. MIRZA. Thermoluminescence study of pellets prepared using NaCl from Khewra Salt Mines in Pakistan. *Radiation and Environmental Biophysics* [online]. 2021, **60**(2), 365-375 [cit. 2024-03-29]. ISSN 0301-634X. Dostupné z: doi:[10.1007/s00411-021-00894-x](https://doi.org/10.1007/s00411-021-00894-x)
- [67] Magnesium hydroxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2024 [cit. 2024-04-23]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium\\_hydroxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_hydroxide)
- [68] Ferric oxide. In: *Wiki Doc* [online]. 2011 [cit. 2024-04-23]. Dostupné z: [https://www.wikidoc.org/index.php/Ferric\\_oxide](https://www.wikidoc.org/index.php/Ferric_oxide)
- [69] Aluminium hydroxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2024 [cit. 2024-04-23]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium\\_hydroxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_hydroxide)
- [70] ZENG, H, Z FENG, X DENG a Y LI. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. *Fuel* [online]. 2008, **87**(13-14), 3071-3076 [cit. 2024-03-14]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:[10.1016/j.fuel.2008.04.001](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.001)
- [71] DAI, Xuan, Yanjiao CHEN, WeiYou ZHOU a Xinhua PENG. Reduced MgFe hydrotalcite efficiently catalyzes the aerobic oxidation of alkylarenes. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2023, **657** [cit. 2024-03-31]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:[10.1016/j.apcata.2023.119143](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119143)
- [72] MISHRA, Abhijeet a Meryam SARDAR. *Isolation of Genomic DNA by Silane-Modified Iron Oxide Nanoparticles*. In: . 2015, s. 309-15. ISBN 978-93-392-2109-6.
- [73] HÁJEK, Martin, Jaroslav KOCÍK, Karel FROLICH a Aleš VÁVRA. Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification. *Journal of*

- Cleaner Production* [online]. 2017, **161**, 1423-1431 [cit. 2024-04-25]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2017.05.199
- [74] Sodium nitrate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2024 [cit. 2024-05-01]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_nitrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_nitrate)
- [75] Sodium chloride. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2024 [cit. 2024-05-01]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_chloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_chloride)
- [76] KUMBHAR, Pramod S., Jaime SANCHEZ-VALENTE, Jean Marc M. MILLET a François FIGUERAS. Mg–Fe Hydrotalcite as a Catalyst for the Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate. *Journal of Catalysis* [online]. 2000, **191**(2), 467-473 [cit. 2024-04-25]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1006/jcat.2000.2827
- [77] HEREDIA, Angélica C., Marcos I. OLIVA, Ulises AGÚ, Carlos I. ZANDALAZINI, Sergio G. MARCHETTI, Eduardo R. HERRERO a Mónica E. CRIVELLO. Synthesis, characterization and magnetic behavior of Mg–Fe–Al mixed oxides based on layered double hydroxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2013, **342**, 38-46 [cit. 2024-04-25]. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2013.04.057
- [78] TANTIRUNGROTECHAI, Jonggol, Pannapat CHOTMONGKOLSAP a Manat POHMAKOTR. Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2010, **128**(1-3), 41-47 [cit. 2024-05-05]. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2009.08.001