

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

PETR BURIÁNEK

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Směsné oxidy jako katalyzátory pro přípravu vyšších alkoholů z ethanolu  
Bakalářská práce

2024

Petr Buriánek

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

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Petr Buriánek**  
Osobní číslo: **C21107**  
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**  
Téma práce: **Směsné oxidy jako katalyzátory pro přípravu vyšších alkoholů z ethanolu**  
Téma práce anglicky: **Mixed oxides as catalysts for the preparation of higher alcohols from ethanol**  
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

## Zásady pro vypracování

1. Popište možnosti přeměny ethanolu na další produkty.
2. Proveďte rešerši o hydrotalcitech a směsných oxidech (syntéza, vlastnosti a využití).
3. Syntetizujte směsné oxidy Li-Ni-Al, charakterizujte vybranými technikami a případně otestujte pro přeměnu ethanolu.
4. Vytvořte počítačový program usnadňující vyhodnocení chromatografických dat.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **29. února 2024**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 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 Směsné oxidy jako katalyzátory pro přípravu vyšších alkoholů z ethanolu 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 25. 6. 2024

Petr Buriánek v. r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji panu docentu Martinu Hájkovi za jeho vřelý přístup a odborné vedení při vypracovávání této práce. Poděkování patří také inženýru Janu Malinovi za jeho rady a poznatky nejen ohledně instrumentálních technik.

Část experimentálních dat pochází ze stáže v ORLEN UniCRE a.s., a proto děkuji panu doktoru Jaroslavu Kocíkovi a celé společnosti za příležitost získat vědomosti a zkušenosti.

## **ANOTACE**

Práce popisuje přeměnu ethanolu na vyšší alkoholy pomocí Guerbetovy reakce katalyzované směsnými oxidy kovů. V teoretické části práce jsou uvedeny možnosti valorizace ethanolu, základy katalýzy a vlastnosti materiálů, jejichž syntézou se práce zabývá, včetně popisu relevantních analytických metod. Samostatná kapitola se věnuje Guerbetově reakci. V rámci experimentální části práce byly syntetizovány směsné oxidy Li, Ni a Al o různých molárních poměrech kovů a byly charakterizovány pomocí několika analytických metod (např. ICP-MS, XRD). Tyto materiály byly použity jako katalyzátory. Výsledky katalytických testů, jejichž produkty byly analyzovány pomocí plynové chromatografie, byly vyhodnoceny s pomocí vytvořeného Python programu, který vyhodnocení dat zjednodušuje.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

směsný oxid, katalyzátor, heterogenní katalýza, Guerbetova reakce, ethanol, lithium, nikl, hliník, hydrotalcit, valorizace ethanolu, vyšší alkoholy

## **TITLE**

Mixed metal oxides as catalysts for preparation of higher alcohols from ethanol

## **ANNOTATION**

The work describes the conversion of ethanol to higher alcohols using the Guerbet reaction catalyzed by mixed metal oxides. The theoretical part of the thesis presents the possibilities of ethanol valorization, the basics of catalysis and the properties of materials whose synthesis is dealt with, including a description of relevant analytical methods. A separate chapter is devoted to Guerbet's reaction. In the experimental part of the work, mixed oxides of Li, Ni and Al with different molar ratios of metals were synthesized and characterized using several analytical methods (e.g. ICP-MS, XRD). These materials were used as catalysts. The results of the catalytic tests, the products of which were analyzed using gas chromatography, were evaluated with the help of a created Python program that simplifies the data processing.

## **KEYWORDS**

mixed metal oxide, catalyst, heterogenous catalysis, Guerbet reaction, ethanol, lithium, nickel, aluminium, hydrotalcite, ethanol valorization, higher alcohols

# OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ.....	9
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	11
ÚVOD .....	12
1. TEORETICKÁ ČÁST .....	13
1.1 Bioethanol.....	13
1.2 Katalýza .....	17
1.3 Prekurzory.....	19
1.4 Směsné oxidy.....	21
1.5 Guerbetova reakce .....	23
1.6 Analytické metody.....	25
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	28
2.1 Syntéza katalyzátorů .....	28
2.2 Stanovení teploty kalcinace .....	29
2.3 Charakterizace katalyzátorů.....	30
2.4 Zkoušky katalytické aktivity připravených katalyzátorů.....	32
3. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	34
3.1 Stanovení teploty kalcinace .....	34
3.2 Charakterizace katalyzátorů.....	34
3.3 Zkoušky katalytické aktivity připravených katalyzátorů.....	41
ZÁVĚR .....	44
POUŽITÁ LITERATURA .....	45
SEZNAM PŘÍLOH.....	50

# SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ

## Obrázky

Obr. 1: Intramolekulární dehydratace ethanolu .....	14
Obr. 2: Intermolekulární dehydratace ethanolu .....	14
Obr. 3: Syntéza buta-1,3-dienů z ethanolu .....	15
Obr. 4: Parní reformování ethanolu .....	15
Obr. 5: WGS reakce.....	16
Obr. 6: Amoxidace ethanolu.....	16
Obr. 7: Dehydroaminace ethanolu.....	16
Obr. 8: Mechanismus vzniku aromátů.....	17
Obr. 9: Schematická struktura hydrotalcitu [30]. Zelená: Mg, šedá (hydroxidová vrstva): Al, šedá (mezivrstva): C, červená: O, bílá: H. Atomy H oktaedrů nejsou zobrazeny pro lepší přehlednost.....	19
Obr. 10: Mechanismus Guerbetovy reakce vycházející z ethanolu.....	23
Obr. 11: Schéma aparatury pro fyzisorpční měření [50] .....	26
Obr. 12: Aparatura pro syntézy prekurzorů .....	29
Obr. 13: Fotografie produktů (A) LDH, (B) vysušený, (C) namletý, (D) kalcinovaný Li-Ni-Al (3:0,75:1) .....	29
Obr. 14: Průtočný reaktor s pevným ložem [16] .....	33
Obr. 15: Ukázka původních dat .....	41
Obr. 16: Ukázka přeuspořádaných (vyhodnocených) dat.....	42

## Tabulky

Tab. 1: Použité chemikálie.....	28
Tab. 2: Připravené směsné oxidy a skutečné syntézní navážky .....	29
Tab. 3: Program měření NH <sub>3</sub> -TPD .....	31
Tab. 4: Plyny použité pro teplotně programované metody.....	31
Tab. 5: Program měření TPR.....	32
Tab. 6: Syntézní a skutečné molární poměry připravených směsných oxidů.....	35
Tab. 7: Krystalinita vzorků bez Ni.....	35
Tab. 8: Acidobazické vlastnosti připravených oxidů.....	37
Tab. 9: Kvantitativní vyhodnocení TPR záznamů.....	39
Tab. 10: Texturní vlastnosti vzorků směsných oxidů.....	40
Tab. 11: Výsledky katalytických testů (vybrané produkty).....	43

Tab. 12: Výsledky katalytických testů (ostatní produkty). Produkty se selektivitou nižší než 1 % nejsou uvedeny. ....	43
---	----

## **Grafy**

Graf 1: Příklad energetického průběhu reakce [28] (upraveno) .....	18
Graf 2: Příklad teplotního programu teplotně programované desorpce amoniaku.....	25
Graf 3: Příklad záznamu TPD-MS (normalizovaný signál je odvozen od hmot $m/z = 16$ a $m/z = 4$ ).....	26
Graf 4: Záznam rozkladu LDH prekurzoru vzorku Li-Ni-Al (3:0,25:1) .....	34
Graf 5: Difraktogramy vzorků bez Ni.....	35
Graf 6: TPD měření směsných oxidů (A, B) včetně normalizovaných datových řad (C, D) ...	36
Graf 7: TCD záznamy $\text{NH}_3$ -TPD a $\text{CO}_2$ -TPD směsných oxidů .....	38
Graf 8: TPR vzorků s niklem.....	38
Graf 9: Adsorpční izotermy (nahore) a distribuční křivky objemů pórů (dole) připravených směsných oxidů.....	40

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

Al	hliník, případně $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
FID	plamenově ionizační detektor
GC	plynový chromatograf, plynová chromatografie
HTlc	<i>hydrotalcite-like compound</i>
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
LDH	<i>layered double hydroxide</i>
Li	lithium, případně $\text{LiNO}_3$
mo	močovina
MS	hmotnostní spektrometr, hmotnostní spektrometrie
Ni	nikl, případně $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
TCD	tepelně vodivostní detektor
TPD	teplotně programovaná desorpce
TPD-MS	teplotně programovaná desorpce s hmotnostním spektrometrem
WGS reakce	<i>water gas shift reaction</i>
XRD	rentgenová difrakční analýza

## ÚVOD

V současnosti se vyrábí velké množství ethanolu z obnovitelných zdrojů a tato produkce ročně narůstá [1]. Vyrobený ethanol se používá hlavně jako palivové aditivum [2], ale zkoumají se možnosti jeho přeměny na produkty s vyšší přidanou hodnotou (valorizace) [3], kterými mohou být např. butan-1-ol a další vyšší alkoholy, buta-1,3-dien, aromáty atd. Právě přípravou vyšších alkoholů se zabývá tato práce, neboť mají širokou škálu využití (palivová aditiva [4], plastifikátory, rozpouštědla, lubrikanty [5]) a nahrazují produkty získávané z ropy.

Přeměny ethanolu na vyšší alkoholy lze docílit pomocí Guerbetovy reakce [6], která zahrnuje sekvenci 4 kroků: dehydrogenace, aldolizace, dehydratace a hydrogenace. Klíčovým krokem je aldolizace umožňující vznik nové vazby uhlík-uhlík. Pro jednotlivé reakční kroky jsou potřeba odlišné vlastnosti (acidobazické a redoxní), a proto je vyvinutí aktivního katalyzátoru relativně náročné. I přes to byla již navržena řada homogenních i heterogenních katalyzátorů a mnoho z nich si získalo i patent [6].

Jedním druhem katalyzátoru studovaného pro použití v Guerbetově reakci jsou směsné oxidy, jejichž předností je možnost optimalizace složení, a tedy možnost volby požadovaných vlastností. Např. přídavek lithia (alkalický kov) podporuje bazicitu oxidu, která je potřeba pro aldolizaci, a nikl (přechodný kov) zajišťuje redoxní vlastnosti, které se uplatňují při hydrogenaci a dehydrogenaci. Základem katalyzátoru je běžně  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , který tvoří základní kyselou strukturu oxidu, jenž napomáhá dehydrataci. Směsné oxidy mohou být snadno a opakovaně používány a vzhledem k jejich příznivé ceně mají široké použití v heterogenní katalýze [7].

Jednou metodou přípravy směsných oxidů je kalcinace prekurzorů označovaných jako LDHs (*layered double hydroxides*). To jsou vrstevnaté materiály s unikátními vlastnostmi (iontovýměnné, katalytické a další), jejichž použití podporuje vhodné texturní vlastnosti výsledných oxidů [8]. Je možné je připravit koprecipitací (spolusrážením) z alkalického roztoku dobře rozpustných solí vybraných kovů. Koprecipitace je výhodná např. díky vysokým výtěžkům a aplikovatelnosti v průmyslovém měřítku [9].

Následující stránky uvádí podrobnější teoretické poznatky týkající se tématu práce.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Bioethanol

### Výroba

Jako bioethanol je označován „ethanol vyrobený mikrobiální fermentací sacharidů získaných z rostlin a řas“ [10]. Tradiční způsob jeho výroby vychází ze surovin obsahujících převážně škrob (např. pšenice a kukuřice) a sacharózu (např. cukrová třtina) a produkt je označován jako bioethanol první generace. Výhodou je nenáročný předzpracování surovin díky jejich kvalitě, nevýhodou však je využívání zdrojů, které mohou sloužit jako potrava nebo krmivo. Proto se zkoumají moderní způsoby výroby založené převážně na zpracování lignocelulózové biomasy, jež se skládá hlavně z celulózy, hemicelulózy a ligninu. Díky obsahu těchto složek je však lignocelulózová biomasa hůře zpracovatelná a je nutné ji podrobit důkladnému předzpracování. Toto předzpracování zahrnuje několik procesů (fyzikální, chemické a biologické úpravy), jejichž míra a optimální podmínky se liší v závislosti na typu suroviny. Po předzpracování suroviny a enzymatické hydrolýze celulózy (za účasti celuláz a hemiceluláz) následuje mikrobiální fermentace, kde jedním z produktů je ethanol (bioethanol druhé generace).

Dnes se zkoumají i další surovinové zdroje pro výrobu bioethanolu a způsoby jeho produkce. Použití mořských řas je obtížné, ale výhodou je, že nezabírají prostor na pevnině. Ethanol z nich vyrobený se označuje jako bioethanol třetí generace [10]. Za bioethanol čtvrté generace se považuje takový, který byl vyroben s využitím geneticky modifikovaných organismů. Při jeho výrobě se používají i další metody zlepšující fermentační procesy.

Celková produkce bioethanolu dosáhla v roce 2022 množství 106,6 miliónů m<sup>3</sup>, přičemž hlavními producenty jsou Spojené státy americké (55 % světové produkce) a Brazílie (27 %) [1]. Dnes se využívá hlavně jako příměs do motorových paliv [2], ale do budoucna je slibným zdrojem pro výrobu látek s vyšší (přidanou) hodnotou (tzv. *value-added chemicals*), kterými jsou např. ethylen, diethylether, butan-1-ol, buta-1,3-dien a další. Možné způsoby produkce těchto látek jsou popsány níže.

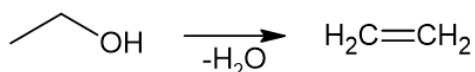
### Valorizace

Valorizací chemické suroviny se rozumí procesy, kterými je surovina přeměněna na produkty s přidanou hodnotou, které jsou dále využitelné chemickým či jiným průmyslem. Slibnou látkou, která by mohla v budoucnu sloužit jako stavební kámen chemického průmyslu, je ethanol [3]. Možných cest valorizace ethanolu je mnoho – jednotlivé způsoby jsou popsány

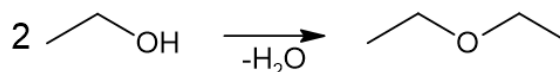
níže podle produktů, které poskytují, se zaměřením na principy reakcí, katalyzátory a využití produktů.

**Ethylen** je možné získat dehydratací ethanolu v plynné fázi za zvýšené teploty – standardně 200–450 °C [3]. K reakci je potřeba kyselý katalyzátor, např. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo HZSM-5. Klíčová je eliminace konkurenční reakce vedoucí na diethylether a optimalizace katalyzátoru – některé se deaktivují koksováním (tvorba uhlíkatých úsad) [11]. Dnes už jsou v provozu technologie schopné proces realizovat (např. Braskem). Vzniklý ethylen lze využít pro výrobu polymerů, acetaldehydu, kyseliny octové, oxiranu, styrenu atd.

**Diethylether** je možné připravit podobným způsobem jako ethylen, neboť se v obou případech jedná o dehydrataci (Obr. 1 a Obr. 2). Obecně vedou nižší teploty na diethylether a vyšší na ethylen. Reakce je rovněž kyselě katalyzovaná, lze použít oxidy přechodných kovů, zeolity či heteropolykyseliny (*heteropolyacid HPA*) [12]. Diethylether nachází své využití hlavně jako rozpouštědlo, extrakční činidlo a reakční médium (např. Grignardovy reakce) [13].



Obr. 1: Intramolekulární dehydratace ethanolu



Obr. 2: Intermolekulární dehydratace ethanolu

Vzorci, reakce apod. v této práci byly vytvořeny v programu: ChemSketch, version 2023.1.2, Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs), Toronto, ON, Canada, [www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com).

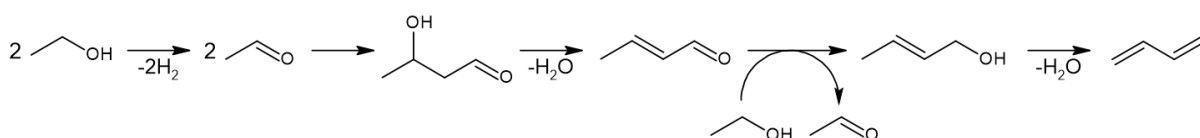
**Acetaldehyd** může vznikat z ethanolu dehydrogenací nebo parciální oxidací. Každý z procesů probíhá za specifických podmínek a je katalyzován specifickými katalyzátory, např. katalyzátorem dehydrogenačního procesu je Cu na aktivním uhlí [14] a oxidačního procesu je V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [15]. Acetaldehyd je surovinou pro výrobu některých základních chemikálií, např. kyseliny octové, acetanhydridu, ethyl-acetátu a dalších.

**Butan-1-ol a vyšší alkoholy** lze získat tzv. Guerbetovou reakcí, které se věnuje samostatná kapitola (1.5). V sekvenci reakčních kroků se uplatňuje dehydrogenace, aldolizace, dehydratace a hydrogenace, a proto musí být katalyzátor aktivní z hlediska redoxních procesů (hydrogenace a dehydrogenace) i acidobazických procesů (aldolizace a dehydratace). Příkladem takového katalyzátoru je např. CuO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16]. Obecně se butan-1-ol používá jako rozpouštědlo, pro výrobu odvozených látek (např. esterů) a lze ho použít jako palivovou příměs, která má jisté výhody oproti použití ethanolu, např. vyšší energetickou hustotu [17].

Butan-1-ol může vznikat také přímou kondenzací dvou molekul ethanolu za vyšších teplot (oproti Guerbetově reakci) na silně bazickém katalyzátoru (např. na bazických zeolitech [3]).

Mezi vyšší alkoholy, které vznikají při Guerbetově kondenzaci ethanolu, patří 2-ethylbutan-1-ol, hexan-1-ol, 2-ethylhexan-1-ol, oktan-1-ol a další. Např. 2-ethylhexan-1-ol má široké využití v oblasti syntéz změkčovadel (plastifikátorů), a používá se také pro výrobu 2-ethylhexyl-akrylátu [18].

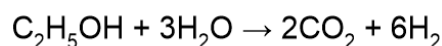
**Buta-1,3-dien** se vyrábí převážně z ropy a jeho výroba z obnovitelných zdrojů je zájmem výzkumu [3]. Možnost přeměny ethanolu na buta-1,3-dien je známa již od počátku 20. století. Proces se skládá z dehydrogenace, dehydratace a aldolové kondenzace a jeho pravděpodobný mechanismus znázorňuje Obr. 3.



Obr. 3: Syntéza buta-1,3-dienu z ethanolu

Celý proces lze uskutečnit buď naráz v jednom kroku (tzv. *Lebedev process*) nebo postupně ve dvou krocích (*Ostromislenski process*). Jednokrokový proces se uskutečňuje v rozmezí teplot 350–450 °C [3, 19] za katalýzy např. MgO/SiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V dvoukrokovém procesu je nejprve ethanol dehydrogenován na acetaldehyd (viz výše) a další reakce probíhají až v dalším reaktoru za mírně nižších teplot 300–400 °C (oproti jednokrokovému procesu) a za katalýzy např. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>. Zatímco jednokrokový proces je jednodušší na provoz, dvoukrokový proces poskytuje možnost nastavení optimálních podmínek v jednotlivých reaktorech. Široké využití buta-1,3-dienu spočívá v oblasti polymerních materiálů, např. styren-butadienový kaučuk, polybutadien, chloropren, adiponitril a další.

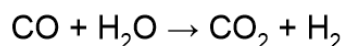
**Vodík** je možnou náhradou fosilních paliv, a také účinným redukčním činidlem. Používá se jak při hydrogenačních syntézách, tak při rafinacích (včetně rafinace ropy). Výhodou vodíku jako paliva je, že jeho spalováním vzniká pouze voda. Zkoumají se dva procesy jeho produkce z ethanolu: parní reformování a reformování ve vodné fázi. Procesy reformování jsou složité, ale přesto je lze vystihnout jednoduchou celkovou rovnicí (Obr. 4).



Obr. 4: Parní reformování ethanolu

Proces reformování ethanolu v plynné fázi probíhá typicky ve třech krocích [20]: vlastní parní reformování, WGS reakce (*water gas shift reaction*) a čištění produktu. Parní reformování probíhá okolo teploty 775 °C za přítomnosti katalyzátoru – je možné použít oxidy s obsahem přechodných kovů (např. Co/ZnO nebo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) či některé zeolity. Problémem jsou

vedlejší reakce, které často způsobují koksování katalyzátoru. Podstatné je, že změnou složení katalyzátoru lze tento jev významně zmírnit. WGS reakce (Obr. 5) je druhým krokem procesu a zajišťuje další produkci vodíku oxidací oxidu uhelnatého, který při reformování často vzniká.

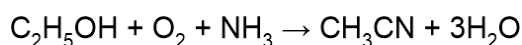


Obr. 5: WGS reakce

Reakce probíhá oproti reformování za nižších teplot, přibližně 200–370 °C. Katalyzátor je zde vhodné volit s ohledem na složení vstupní směsi, které ovlivňuje katalytickou aktivitu, příkladem je Pt/TiO<sub>2</sub>. Poslední krok procesu – čištění produktu – zajišťuje odstranění zbytkového oxidu uhelnatého (např. katalytickou methanací) a separaci vodíku.

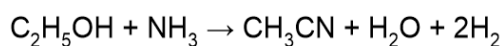
Reformování ethanolu ve vodné fázi je alternativou k parnímu reformování [21]. Probíhá při teplotě okolo 225 °C za zvýšeného tlaku. Jako katalyzátor lze použít např. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Při tomto procesu vzniká méně CO, neboť je za daných podmínek WGS reakce termodynamicky výhodná. Bioethanol však není optimální surovinou, protože je získáván destilací, a to je energeticky náročný proces. Přesto může být použit jako jedna ze složek vstupních surovin, např. vzhledem k jeho aktuální dostupnosti. Vhodnější výchozí látkou je např. sorbitol.

**Acetonitril** je v průmyslovém měřítku získáván hlavně jako vedlejší produkt syntézy akrylonitrilu a jeho výroba z obnovitelných zdrojů je předmětem zájmu. Z ethanolu ho lze vyrobit amoxidací nebo dehydroaminací [22]. Amoxidace spočívá v aerobní oxidaci ethanolu za přítomnosti amoniaku (Obr. 6). Možným katalyzátorem je V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>, pracující v teplotním rozmezí 350–370 °C [23].



Obr. 6: Amoxidace ethanolu

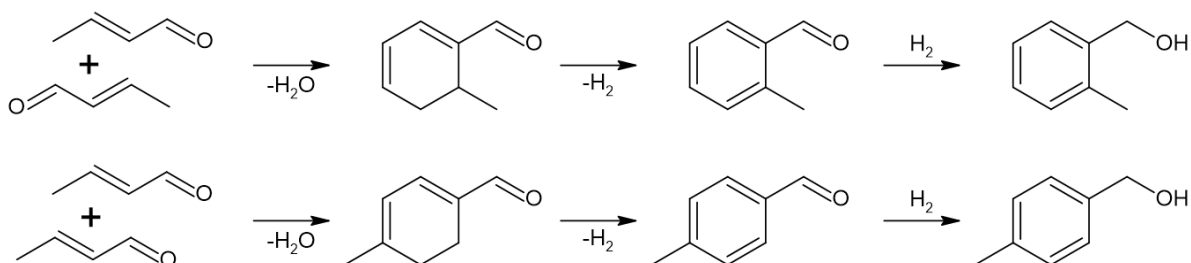
Dehydroaminace je v literatuře též nazývána jako redukční aminace či aminační dehydratace. Jde o reakci ethanolu s amoniakem bez přístupu kyslíku (Obr. 7). Z řady navržených katalyzátorů lze jmenovat např. niklem dopovaný Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který je aktivní při 420 °C [24] a dosahuje vysoké konverze ethanolu a selektivity na acetonitril.



Obr. 7: Dehydroaminace ethanolu

Acetonitril je využíván jako rozpouštědlo (pro polární i nepolární látky) a lze ho využít i pro syntézu dalších látek (např. malononitril).

**Aromáty** slouží k výrobě široké škály materiálů. Mechanismus jejich vzniku (Obr. 8) je obdobou Guerbetovy reakce až na poslední krok. Místo závěrečné hydrogenace krotonaldehydu až na butan-1-ol probíhá nukleofilní adice dvou molekul krotonaldehydu. Po dehydrataci a dehydrogenaci vzniká aromatický systém, jehož aldehydická skupina se může dále redukovat vodíkem či ethanollem.



Obr. 8: Mechanismus vzniku aromátů

Z ethanolu lze vyrábět i **další látky** [3, 25].

## 1.2 Katalýza

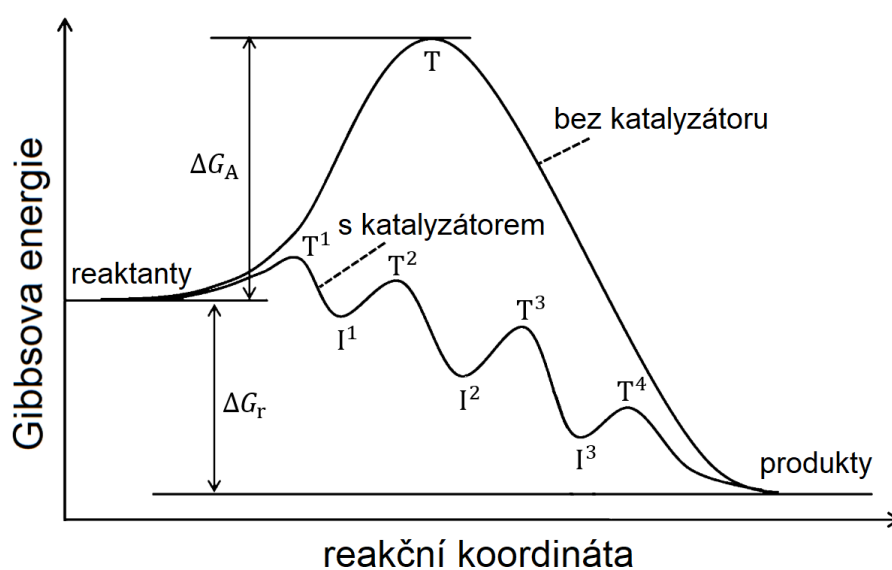
Výše popsané procesy používají katalyzátory, a tak jsou dále popsány základy katalýzy.

Pojem katalýza vystihuje ovlivnění kinetiky reakce přítomností katalyzátoru, jde o urychlení či zpomalení chemické reakce. Katalyzátor je tedy obecně jakákoliv chemická látka, která ovlivňuje kinetiku reakce, ale není reakcí spotřebována a vystupuje z ní v nezměněné formě. Ve většině využívaných případů je reakce urychlena, a proto dospěje do rovnovážného stavu (dynamické rovnováhy směsi produktů a výchozích látek) dříve, než v případě nekatalyzované reakce. Poloha této rovnováhy však není přítomností katalyzátoru ovlivněna, katalyzátor tedy neovlivňuje termodynamiku reakce. Účinek katalyzátoru lze podpořit přidáním dalších sloučenin, které se nazývají promotory. V případě zpomalení reakce bývá katalyzátor označován pojmem inhibitor. Sloučeniny, které tvoří příliš pevnou vazbu s katalyzátorem, se nazývají katalytické jedy, protože znemožňují další průběh reakce, u pevných katalyzátorů jde často o sloučeniny síry.

Pro tuto práci je podstatná heterogenní katalýza v systémech tuhá fáze – plynná fáze. Heterogenně katalyzovaný proces se skládá z několika postupných kroků: transport hmoty k povrchu katalyzátoru, adsorpce, vlastní chemická reakce, desorpce a transport produktů z povrchu katalyzátoru zpět do objemu plynné fáze [26]. Transport hmoty se odehrává v objemu plynné fáze prouděním a v pórech katalyzátoru difuzí. Adsorpce na povrch

katalyzátoru je samovolný exothermní proces, při kterém dochází k tvorbě nové chemické vazby (chemisorpce). Pokud je tato vazba příliš silná, pak se jedná o katalytický jed.

Vlastní reakce probíhá přes tranzitní (přechodové) stavy a intermediáty, které jsou znázorněny v energetickém průběhu reakce (Graf 1). Aby se částice dostala do tranzitního stavu (T), tak musí překonat energetickou bariéru, tzv. aktivační energii ( $E_A$  či  $\Delta G_A$ ), jejíž velikost určuje rychlost reakce. Katalyzátor svou přítomností umožňuje průběh reakce jiným mechanismem s nižší aktivační energií, a tím reakci urychluje. Částice, která se nachází v tranzitním stavu (T), se označuje jako aktivovaný komplex. Intermediáty (I) jsou nestabilní meziprodukty, které se vyskytují na chemické cestě od výchozích látek k produktům (tzv. reakční koordináta [27]).



Graf 1: Příklad energetického průběhu reakce [28] (upraveno)

Katalyzátor je nutné ve většině případů aktivovat před použitím, tj. převést ho do aktivní formy. Aktivace zajišťuje např. redukci oxidů přechodných kovů na příslušné elementární kovy, které jsou tzv. katalyticky aktivní, a provádí se často proudem plynu s obsahem vodíku za zvýšené teploty. Využívání katalyzátoru zpravidla způsobuje jeho nežádoucí deaktivaci, která bývá způsobena různými procesy – zanášení nečistotami a blokování pórů (např. koksování), tvorba stabilních komplexů s katalytickými jedy, migrace a aglomerace atomů kovů (zánik aktivních center), slinování (způsobující úbytek plochy povrchu), obrušování katalyzátoru (fluidní reaktory) a další jiné strukturní změny.

K popisu katalytického účinku katalyzátoru lze využít bezrozměrné veličiny konverze  $X$ , selektivita  $S$  a výtěžek  $Y$ , které jsou definovány následujícími vztahy (1–4) [29]. Vzájemný vztah těchto veličin udává poslední rovnice.

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad S_B = \frac{n_B}{n_{A0} - n_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} \quad Y_B = \frac{n_B}{n_{A0}} \cdot \frac{|v_A|}{|v_B|} \quad Y_B = X_A \cdot S_B \quad (1-4)$$

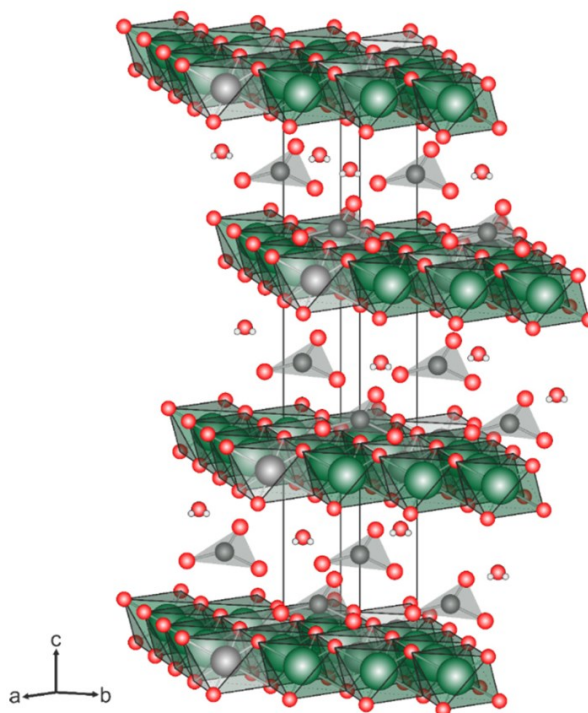
Index A (B) označuje reaktant (produkt), 0 označuje počátek reakce, veličina  $n$  je látkové množství a  $v$  je stechiometrický koeficient. Aby byl katalyzátor použitelný, musí mít přijatelné parametry (např.  $S$ ,  $Y$ , stabilita), čemuž se lze přiblížit jeho návrhem – obecně je výhodou např. velký specifický povrch, tedy plocha povrchu vztažená na jednotku hmotnosti katalyzátoru ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), či dobrá disperze kovu na povrchu katalyzátoru.

### 1.3 Prekurzory

V této práci používané katalyzátory (směsné oxidy) byly získány kalcinací prekurzorů, které jsou podrobně popsány níže.

#### Struktura

Prekurzory v této práci lze označit zkratkou LDH (*layered double hydroxide*) či synonymem HTlc (*hydrotalcite-like compound*) [8]. Tyto látky mají vrstevnatou strukturu podobnou hydrotalcitu, přírodnímu minerálu se vzorcem  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Obr. 9).



Obr. 9: Schematická struktura hydrotalcitu [30]. Zelená: Mg, šedá (hydroxidová vrstva): Al, šedá (mezivrstva): C, červená: O, bílá: H. Atomy H oktaedrů nejsou zobrazeny pro lepší přehlednost.

Jsou složeny z hydroxidových vrstev a mezivrstev. Hydroxidové vrstvy jsou tvořené oktaedry, jenž ve svém středu obsahují jedno- až čtyřmocné kovové kationty. V případě  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  jsou tyto vrstvy elektroneutrální – doléhají na sebe a struktura neobsahuje mezivrstvy. Jsou-li

některé  $Mg^{2+}$  ionty v  $Mg(OH)_2$  nahrazeny např.  $Al^{3+}$  ionty, tak jako v případě hydrotalcitu, pak mají hydroxidové vrstvy kladný náboj. V tom případě jsou od sebe oddáleny a přítomné mezivrstvy jsou obsazeny anionty či neutrálními částicemi, aby byla zachována celková elektroneutralita. Pro LDH materiály je tedy charakteristická vrstevnatá struktura obsahující kationty kovů ( $Li^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , ...), anionty ( $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ , ...) a neutrální částice ( $H_2O$ ).

### Syntéza

LDHs lze připravit různými způsoby, mezi ty běžné patří: koprecipitace, aniontová výměna a rekonstrukce [9].

**Koprecipitace** – využitá v této práci – je nejběžnější a je založená na spolusrážení kovových kationtů z alkalického roztoku. Kovy pro reakci pochází z rozpustných solí, jde např. o dusičnany či chloridy. Alkalizace je zajištěna roztokem NaOH,  $NaHCO_3$  či jinými zásadami. Výhodná je alkalizace tepelným rozkladem močoviny, který je běžně realizován při  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , protože umožňuje rovnoměrnou regulaci pH roztoku. Tím je zajištěna homogenita prostředí, což má pozitivní vliv na vlastnosti vzniklého LDH, zejména jde o zlepšení krystalinity [31]. V závislosti na prostředí se do mezivrstev LDH interkalují různé anionty a molekuly – mohou to být  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$  či organické anionty (např. octan).

Po vlastní koprecipitaci LDH většinou následuje fáze zrání sraženiny, která podporuje krystalinitu. Běžně probíhá za zvýšené teploty (okolo  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), někdy bez míchání, po různé dlouhou dobu (hodiny). Produkt se izoluje filtrací či centrifugací a následně se suší.

Při přípravě LDHs koprecipitační metodou lze volit různé syntézní parametry, které mají vliv na strukturu produktu, např. teplota, pH, různé molární poměry, celková koncentrace kovových kationtů v roztoku či složení prostředí. Molárními poměry se myslí např. poměry  $n(Li)/n(Al)$  a  $n(\text{močovina})/n(NO_3^-)$  při syntéze Li-Al LDH. Složení prostředí poukazuje na možnost použití směsi vody a organického rozpouštědla, např. ethylenglykol výrazně zvýšil specifický povrch Mg-Al LDH [32].

Koprecipitační metoda má oproti jiným postupům mnoho výhod: vysoký výtěžek, aplikovatelnost v průmyslovém měřítku, možnost volby několika nezávislých parametrů syntézy, široké možnosti provedení procesu atd.

**Aniontová výměna** využívá předem připraveného LDH s tzv. hostujícími anionty (např.  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ), které se vyměňují za cílové anionty. Touto metodou lze připravit LDHs s velkými (objemnými) anionty a molekulami, které nelze snadno připravit koprecipitací [9].

**Rekonstrukce** spočívá s obnovení LDH struktury po hydrataci kalcinovaného LDH. Tuto metodu lze využít pro tvorbu speciálních materiálů [9].

### Využití

LDHs mají široké využití díky svým unikátním vlastnostem (iontová výměna, struktura, biokompatibilita) [9]. Mohou sloužit např. jako katalyzátory či prekurzory pro katalyzátory (směsné oxidy), adsorbenty, iontoměniče, roznašeče léčiv, biosenzory atd. Mají aplikace i v oblasti separačních a environmentálních technologií.

## 1.4 Směsné oxidy

### Syntéza

Směsné oxidy lze syntetizovat mnoha metodami, které se liší postupem a vlastnostmi vniklého produktu. Pro tuto práci je nejpodstatnější syntéza kalcinací LDH prekurzorů.

**Kalcinace** je definována jako „zahřívání na vysoké teploty na vzduchu nebo v kyslíku“ [33]. Provádí se běžně déle než 1 hodinu. Její průběh v případě LDHs je u každého vzorku obdobný, ale přesné teplotní intervaly jednotlivých dějů velice závisí na konkrétním složení (zejména na druhu kovu). Nejprve dochází ke ztrátě vody, a to jak slabě vázané (fyzisorbované), tak mezivrstvé, která je vázána pevněji a ztrácí se běžně i při teplotách nad 100 °C [34]. Po ztrátě mezivrstvé vody je pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) stále rozeznatelná původní struktura LDH, její vrstvy jsou však blíže u sebe [34]. Dále dochází k dehydrataci hydroxylových skupin a uvolnění CO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>3</sub> apod. v závislosti na typu přítomného aniontu – LDH struktura se rozpadá a dochází k tvorbě nových fází, které mohou být krystalické, amorfní či parakrystalické (přechodný metastabilní stav mezi krystalickým a amorfním uspořádáním [35]) [8].

Povaha vznikajících fází závisí mimo jiné na konkrétní teplotě kalcinace. Při vyšších teplotách často dochází ke slinování a vzniku spinelových fází (spinel je minerál o složení MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Ty mívají nižší specifický povrch oproti směsným oxidům a jsou doprovázeny čistou oxidovou fází. Příkladem je tvorba spinelové fáze (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a čisté oxidové fáze (NiO) při kalcinaci Ni-Al LDH za vysoké teploty (900 °C) [36]. Vliv na průběh kalcinace mají i přítomné aniony, příkladem je SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vyžadující obecně vysokou teplotu (okolo 850 °C [34]) v porovnání s CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Jako konkrétní příklad kalcinace lze uvést rozklad vzorku Ni-Al LDH připraveného koprecipitací s použitím močoviny [37]: vzorek nejprve ztrácel slabě vázanou vodu

(50–150 °C), poté mezivrstvou vodu a slabě vázané uhličitany (150–250 °C) a dále došlo k dehydroxilaci a ztrátě zbylých uhličitánů (250–350 °C). Tento krok se překrýval s odstraněním dusičnanů (300–400 °C).

Mezi další metody syntézy směsných oxidů patří např. příprava z práškových materiálů, hydrotermální metoda či sol-gel proces [38]. **Příprava z práškových materiálů** spočívá v použití směsi různých surovin (např. směs oxidů nebo směs solí). Po případném drcení či mletí následuje ohřev na vysokou teplotu (>1000 °C nebo nižší při slinování). **Hydrotermální metoda** je podobná koprecipitaci – vodná reakční směs je podrobena vysoké teplotě (až 374 °C) a tlaku (až 15 MPa). Kalcinace v tomto případě není nutná, k tvorbě směsných oxidů dochází přímo. **Sol-gel proces** spočívá v rozpuštění směsi surovin (např. alkoxydů kovů) a tvorbě amorfního gelu. Poté následuje sušení a kalcinace.

### **Vlastnosti a využití**

Směsné oxidy mají široké využití v praxi díky svým vlastnostem. Jsou často využívány jako plniva a pigmenty, protože bývají žáruvzdorné, inertní a stálé v nepříznivých povětrnostních podmínkách [38]. Používají se též v keramice, elektronice (např. baterie a kondenzátory [39]), optice, solárních panelech, senzorech atd. [40]. Velmi cenné jsou v oblasti heterogenní katalýzy. Slouží jako nosiče katalyzátorů nebo jako katalyzátory samotné, a to díky svému acidobazickému a redoxnímu charakteru, a také kvůli poměrně vysokému specifickému povrchu a porositě. V organické chemii jsou využívány ke katalýze mnoha reakcí (např. Guerbetova reakce) vzhledem k snadnosti použití, ceně a opětovné použitelnosti [7].

Acidobazické vlastnosti se uplatňují při chemisorpci a jsou ovlivněny složením směsného oxidu, na jehož povrchu se vyskytují Lewisova centra [41]. Kyselá centra jsou ionty přechodných kovů s nezaplňnými d-orbitaly, např.  $\text{Al}^{3+}$ . Bazická centra jsou oxidové anionty  $\text{O}^{2-}$ , které mají různou sílu v závislosti na chemickém okolí (přítomnost jiných iontů a defektů). Tato centra mohou být považována za Brønstedova, když se jedná o přenos  $\text{H}^+$ , např. při disociativní adsorpci molekuly obsahující kyselý vodík.

Kyselé vlastnosti směsných oxidů jsou využívány např. při dehydratačních reakcích a bazické vlastnosti např. při aldolové kondenzaci. Katalytická aktivita je ovlivněna mimo jiné distribucí center na povrchu katalyzátoru. Příkladem je disociativní adsorpce molekuly ethanolu, která je usnadněna přítomností páru center kyselá-bazické [41]. Informace o síle a množství přítomných center poskytuje analytická metoda zvaná teplotně programovaná desorpce (TPD).

Přítomnost přechodných kovů jako např. Cu, Ni či Pt způsobuje typické redoxní vlastnosti oxidů. Příkladem využití jsou hydrogenační a dehydrogenační reakce.

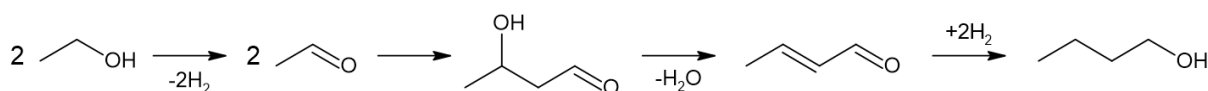
Zajímavou vlastností směsných oxidů připravených kalcinací LDHs na nepřiliš vysoké teploty je tzv. paměťový efekt, kdy dochází k rekonstrukci LDH struktury po hydrataci kalcinovaného vzorku [42]. Podmínkou je, že směsný oxid neobsahuje spinelovou fázi. Hydrataci lze provést buď ve vodné nebo v plynné fázi. Oba přístupy jsou odlišné, poskytují produkty s odlišnými vlastnostmi a mohou probíhat odlišnými mechanismy. Některé směsné oxidy nemusí paměťový efekt vykazovat, jde např. o vzorky s obsahem Co.

## 1.5 Guerbetova reakce

Směsné oxidy umožňují přeměnu ethanolu či jiných alkoholů na vyšší alkoholy v tzv. Guerbetově reakci. Ta je známa již od roku 1899, kdy ji objevil francouzský vědec Marcel Guerbet [43]. V současnosti je opět důkladně studována, přičemž důraz je často kladen na valorizaci nižších alkoholů [44]. Vyšší alkoholy lze využít jako paliva, palivová aditiva a při výrobě palivových aditiv [45]. Slouží také jako rozpouštědla, plastifikátory, součásti lubrikačních a kosmetických směsí [5] a mohou být využívány při výrobě detergentů, povrchově aktivních látek a dalších příbuzných derivátů.

### Mechanismus

Mechanismus Guerbetovy reakce katalyzované směsnými oxidy s přechodným kovem se skládá ze 4 kroků (Obr. 10): dehydrogenace, aldolová kondenzace, dehydratace a hydrogenace [44].



Obr. 10: Mechanismus Guerbetovy reakce vycházející z ethanolu

Ještě před dehydrogenací nastává disociativní adsorpce molekuly výchozího alkoholu za tvorby povrchového alkoxidu [41]. Tento děj probíhá na sdruženém páru center kyselá-bazické, kde bazické centrum podporuje disociaci kyselého vodíku alkoholu a kyselé centrum následně váže vzniklý alkoxid. Hydrogenace a dehydrogenace jsou katalyzovány přechodným kovem (např. Cu, Co, Ni). Aldolová kondenzace je katalyzovaná bazickými centry [44], tj. hlavně  $O^{2-}$ . Dehydratace probíhá na kyselých centrech katalyzátoru [41], např.  $Al^{3+}$ .

Existuje i další mechanismus, který se však uplatňuje za jiných podmínek – vyšší teploty (350–450 °C), silně bazický katalyzátor (např. MgO nebo bazické zeolity) – a byl prokázán

pouze pro ethanol jako výchozí alkohol [6]. Takový mechanismus spočívá v přímé kondenzaci dvou molekul ethanolu nebo molekuly ethanolu a acetaldehydu s následnou hydrogenací.

### **Vedlejší reakce**

Mnohé vedlejší reakce, které probíhají při Guerbetově reakci, byly již popsány (1.1 Bioethanol → Valorizace). Jedná se např. o dehydrataci alkoholů na alkeny a ethery, která probíhá na kyselých centrech, dále může probíhat i tvorba esterů, ketonů, karboxylových kyselin a aromátů [6].

### **Katalyzátory**

Pro Guerbetovu reakci byla navržena celá řada různých katalyzátorů. Homogenní katalyzátory často využívají alkalických hydroxidů v kombinaci s přechodným kovem např. ve formě organokovového komplexu [6]. Mezi heterogenní katalyzátory patří hlavně směsné oxidy, lze využít i hydroxyapatity nebo bazické zeolity [6]. Pro směsné oxidy je charakteristická optimalizovatelnost acidobazických vlastností, které ovlivňují selektivitu na žádané produkty.

### **Technologické provedení**

Guerbetovu reakci lze provést v jednom reaktoru, což má své výhody – poměrně nízké investiční náklady a jednoduchost řízení procesu. Problémem jsou však velké požadavky na aktivitu katalyzátoru, jehož vlastnosti (acidobazické a redoxní) musí být dobře vyvážené. Také je potřeba, aby byl katalyzátor stálý, levný atd. Proces by proces mohl být rozdělen do více reaktorů, kde by byly nastaveny optimální podmínky pro každý reakční krok. Zejména úvodní dehydrogenace vyžaduje vysoké teploty a nízké tlaky, přičemž zbytek procesu probíhá lépe za nižších teplot a vyšších tlaků [46]. Taková technologie umožňuje docílit vyšší selektivity zařazením separačních kroků, ale má i své nevýhody např. ve vyšších investičních nákladech a nákladech na údržbu. Oproti technologii s jedním reaktorem je náročnější z hlediska provozu. Zajímavým řešením je použití jednoho reaktoru rozděleného do více reakčních zón s různými katalyzátory a teplotami. Je možné použít reaktor se 3 zónami, kde postupně probíhá dehydrogenace, aldolová kondenzace a hydrogenace [47].

Významným hlediskem technologického provedení je volba fáze, ve které reakce probíhá. V případě vyšších alkoholů je reakce vedena v kapalně fázi vzhledem k vysokým bodům varu. Omezená mísitelnost těchto alkoholů s vodou dovoluje relativně snadnou separaci vznikající vody. Nižší alkoholy mohou být vedeny do reakce v plynné i v kapalně fázi, oba postupy mají své výhody i nevýhody.

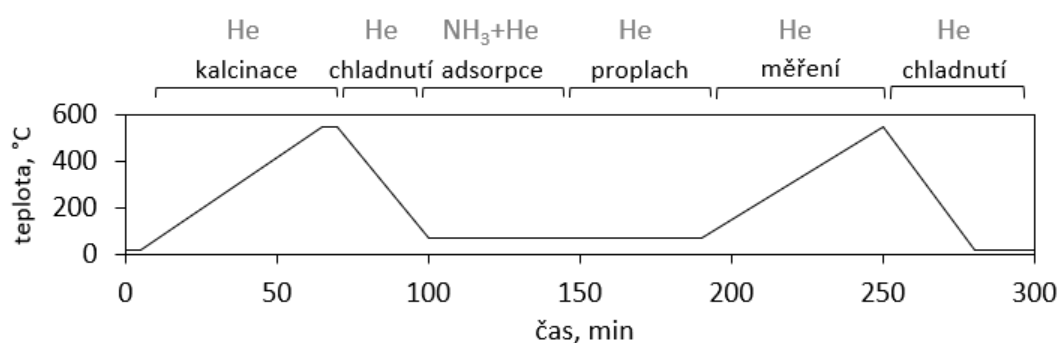
## 1.6 Analytické metody

Níže jsou popsány analytické metody, které byly použity k charakterizaci materiálů a analýze produktů katalytických testů. Podrobněji jsou popsány metody TPD a  $N_2$  fyzisorpce, ostatní jsou běžně známé a je uveden pouze jejich krátký popis.

### Teplotně programovaná desorpce (TPD)

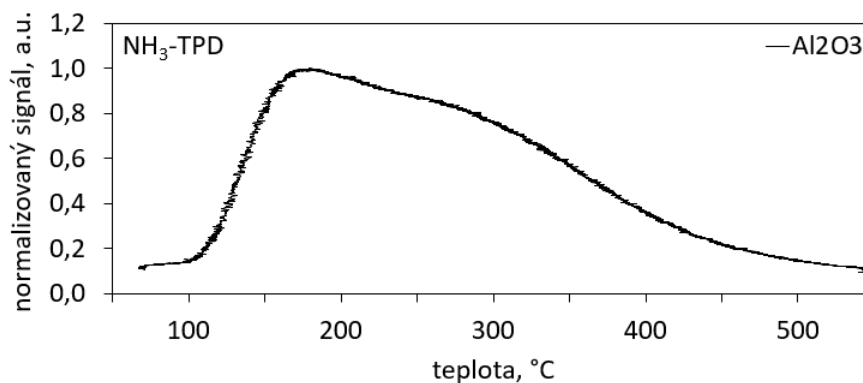
TPD slouží převážně ke studiu acidobazických vlastností povrchů materiálů, často heterogenních katalyzátorů. Lze ji také využít pro jiné účely, např. pro stanovení plochy povrchu kovové Cu v katalyzátorech s obsahem mědi [48]. Metoda poskytuje informace o síle a koncentraci přítomných center. Tuto koncentraci lze označit  $c_A$  v případě použití bazického plynu (např.  $NH_3$ ) či  $c_B$  v případě kyselého plynu (např.  $CO_2$ ) a běžně se uvádí v  $\mu\text{mol}$  center vztahených na 1 g materiálu.

Při jednom z možných provedení TPD je vzorek umístěn v přístroji, který dovoluje řídit teplotu měřicí cely (Graf 2) a průtoky různých plynů. Nejprve se vzorek zbaví všech těkavých látek zahřátím na vysokou teplotu v proudu inertního plynu (helia). Po zchlazení vzorku je do cely zaveden další plyn, např.  $NH_3$  či pyridin (studium kyselých vlastností) nebo  $CO_2$  (zásadité vlastnosti). Dojde k chemisorpci i fyzisorpci, tj. na povrchu vzorku vznikne vrstva adsorbátu. Pro určení acidobazických vlastností povrchu je však žádoucí monomolekulární vrstva adsorbátu, která je úměrná počtu aktivních center. Proto je do cely znovu zaveden pouze inertní plyn, který odnese fyzisorbované molekuly z cely (z povrchu studovaného materiálu). Následuje vlastní měření: roste teplota, plyn desorbuje a je zaznamenán detektorem. Lze využít např. tepelně vodivostní detektor (TCD) nebo hmotnostní spektrometr (MS).



Graf 2: Příklad teplotního programu teplotně programované desorpce amoniaku

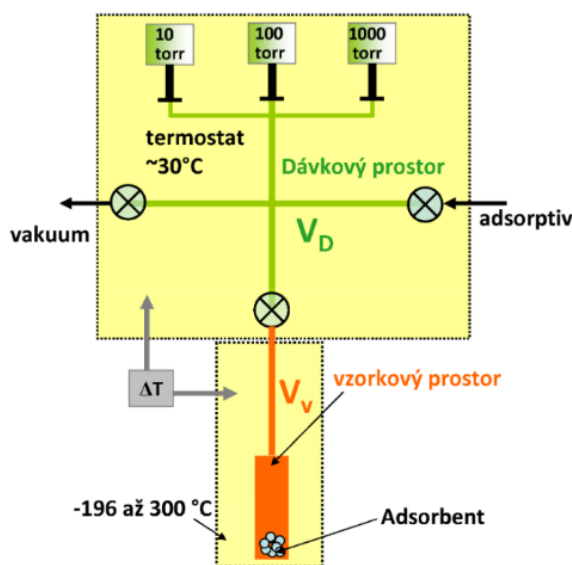
Výsledný záznam, neboli závislost odezvy detektoru na teplotě, má tvar křivky (Graf 3). Veličiny  $c_A$  či  $c_B$  jsou přímo úměrné ploše pod TPD křivkou, kterou lze získat integrací, a lze je vypočítat po přepočtu s pomocí kalibrace. TPD křivky dokládají také sílu přítomných center – čím je teplota, při které plyn desorbuje, vyšší, tím jsou přítomná centra silnější.



Graf 3: Příklad záznamu TPD-MS (normalizovaný signál je odvozen od hmot  $m/z = 16$  a  $m/z = 4$ )

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

Fyzisorpce dusíku při 77 K (bod varu N<sub>2</sub>) je jedna z metod, které umožňují stanovení adsorpční izotermy. Měření lze provést různými způsoby [49], zde je vysvětlena pouze manometrická metoda použitá v této práci. Aparatura sloužící k měření (Obr. 11) se skládá ze vzorkového prostoru, kde je kyveta s adsorbentem uložena v lázni s tekutým dusíkem, a termostatovaného dávkového prostoru s tlakoměry a ventily (pro vakuum a dusík).



Obr. 11: Schéma aparatury pro fyzisorpční měření [50]

Fyzisorpční experiment lze zjednodušeně popsat takto: dochází k postupnému dávkování definovaných množství dusíku do vzorkového prostoru a k měření ustáleného rovnovážného tlaku  $p$  (Pa). Pokles tlaku vlivem adsorpce určuje adsorbované množství dusíku, které se vztahuje na jednotku hmotnosti katalyzátoru a lze ho vyjádřit např. v mol/g. Grafická závislost adsorbovaného množství na relativním tlaku  $p/p^\circ$  se nazývá adsorpční izoterma. Z té lze pomocí různých metod určit specifický povrch (m<sup>2</sup>/g), tedy plochu povrchu vztaženou na jednotku hmotnosti katalyzátoru, a distribuční křivku objemů pórů. V této práci byla pro

stanovení specifického povrchu využita metoda BET (Brunauer–Emmett–Teller) a pro stanovení distribučních křivek metoda NLDFIT (*non-local density functional theory*). Distribuční křivky se také běžně určují pomocí metody BJH (Barrett–Joyner–Halenda).

### **Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)**

ICP-OES je metoda prvkové analýzy umožňující kvantitativní charakterizaci složení vzorku. Při analýze je vzorek ve formě aerosolu přiveden do indukčně vázaného plazmatu, kde dochází k jeho atomizaci, ionizaci a excitaci vlivem vysokých teplot. Vzniklé částice při deexcitaci vyzařují záření, které je pro ně charakteristické. Protože intenzita vyzařovaného záření je úměrná obsahu dané částice ve vzorku, tak lze její obsah stanovit s pomocí kalibrace. Metodu lze také kombinovat s hmotnostním spektrometrem (ICP-MS).

### **Rentgenová difrakční analýza (XRD)**

XRD slouží mimo jiné k identifikaci a určení struktury krystalických látek. Krystal nebo práškový vzorek je při analýze ozařován rentgenovým zářením pod různými úhly  $\theta$  ( $^\circ$ ) a dochází k difrakci (ohybu) tohoto záření na jednotlivých rovinách přítomných v krystalové struktuře. Při splnění Braggovy podmínky dochází ke konstruktivní interferenci odcházejícího záření, které dopadá na detektor. Záznam detektoru lze převést na difraktogram, neboli závislost intenzity signálu na  $2\theta$ . Píky v difraktogramu jsou označovány jako difrakční linie a jsou pro daný materiál charakteristické. Identifikace materiálu se provádí porovnáním difraktogramu získaného vlastním měřením s databází referentních difraktogramů. Pomocí výpočtů lze získat další informace, jako např. parametry elementární buňky nebo podíl krystalické fáze.

### **Plynová chromatografie (GC)**

Plynová chromatografie je separační metoda použitelná pro směsi plynů nebo směsi těkavých kapalin. Dělení složek směsi probíhá v chromatografické koloně, kde jsou přítomny dvě fáze: mobilní (plynná) a stacionární. Často se používají kolony naplněné vhodným inertním materiálem, který je pokryt vrstvou zakotvené kapaliny, jenž tvoří stacionární fázi. V případě kapilárních kolon bývá kapalina zakotvená přímo na stěně kapiláry. Tím je zajištěná velká styčná plocha fází, kde dochází k absorpci a zpětné exsorpci. Tuto rozdělovací rovnováhu popisuje rozdělovací koeficient, který se liší pro každou látku v koloně. Různé látky jsou tedy zadržovány různou mírou, putují kolonou odlišnými rychlostmi, a proto dorazí k detektoru v ideálním případě separované. Záznam odezvy detektoru na čase se nazývá chromatogram a obsahuje píky, jejichž plocha je přímo úměrná detekovanému množství. Pomocí kalibrace lze vypočítat obsah jednotlivých složek směsi.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Byly syntetizovány a charakterizovány směsné oxidy Li, Ni a Al jako katalyzátory pro Guerbetovu reakci.

### 2.1 Syntéza katalyzátorů

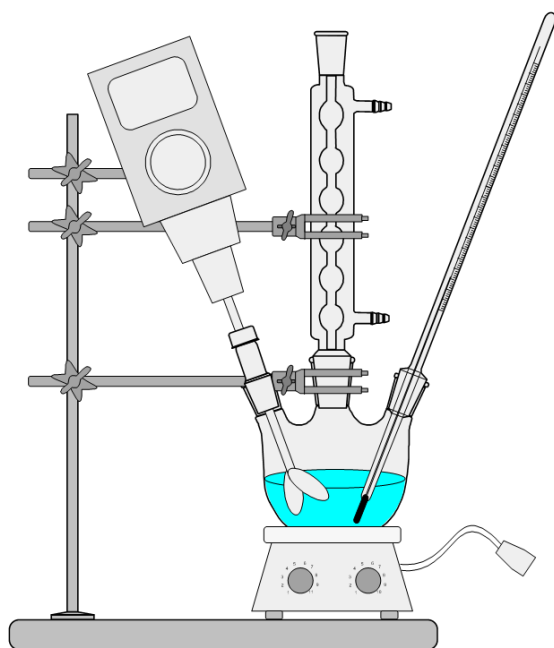
Všechny vzorky byly syntetizovány stejným postupem ze stejných chemikálií (Tab. 1).

Tab. 1: Použité chemikálie

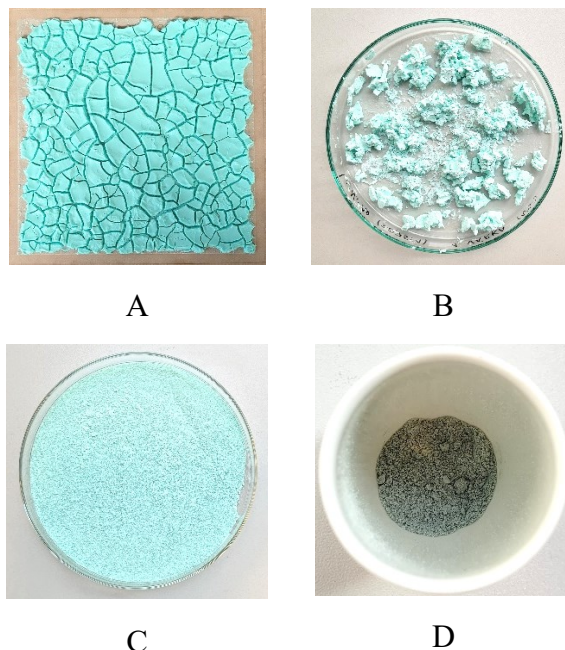
zkratka	látka	čistota	dodavatel
Li	LiNO <sub>3</sub>	≥ 99,5 %, <i>wasserfrei</i>	ROTH
Ni	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	p.a.	PENTA
Al	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	≥ 98 %, <i>reinst</i>	ROTH
mo	močovina	<i>pure</i>	LACHNER
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	demineralizovaná	(iontoměnič)

V baňce o objemu 1000 ml byly rozpuštěny použité dusičnany v příslušném množství redestilované vody. Byla sestavena aparatura (Obr. 12), která se skládala z topného hnízda a baňky s teploměrem, chladičem a míchadlem (250 rpm). Po dosažení 90 °C byl nadzvednut chladič a přes násypku byla přidána močovina. Směs byla zahřívána po dobu 24 hodin (při 105 °C). Po ukončení syntézy a vychladnutí aparatury byla aparatura rozebrána a produkt (připomínající kaši) byl filtrován pomocí laboratorního kalolisu (velikost přibližně 20×20 cm). Produkt (Obr. 13A) byl převeden na Petriho misku a sušen v sušárně 24 hodin při 60 °C. Vysušený produkt (Obr. 13B) byl elektrickým mlýnkem zpracován na jemný prášek (Obr. 13C). Ten byl převeden do keramického kelímku a kalcinován: nárůst teploty 10 °C/min, poté 3 hodiny stálá teplota 550 °C pro vzorky bez Ni, resp. 6 hodin stálá teplota 500 °C pro vzorky s Ni, nakonec samovolné chladnutí. Podmínky kalcinace byly stanoveny na základě experimentů popsaných níže. Kalcinovaná forma katalyzátoru (Obr. 13D) byla podrobena charakterizaci.

Připravené směsné oxidy (Tab. 2) jsou označeny dle kovů a jejich syntézního molárního poměru, např. Li-Ni-Al (3:0,25:1). Pro ověření reprodukovatelnosti syntéz byly připravené katalyzátory s obsahem Ni připraveny dvakrát. V této práci se vždy jedná o 1. várku, pokud není uvedeno jinak (viz Výsledky a diskuze, ICP-MS). Při výpočtech navážek (Příloha A) byly použity následující hodnoty: hustota vody a výsledné reakční směsi 1 g/ml, celkový objem reakční směsi 800 ml, celková koncentrace iontů kovů 1 mol/l a molární poměr močoviny a dusičnanů 3:1.



Obr. 12: Aparatura pro syntézy prekurzorů



Obr. 13: Fotografie produktů (A) LDH, (B) vysušený, (C) namletý, (D) kalcinovaný Li-Ni-Al (3:0,75:1)

Tab. 2: Připravené směsné oxidy a skutečné syntézní navážky

\*Chybějící záznam (zřejmě 765).

směsný oxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li-Al 0,1:1	Li-Al 3:1	Li-Ni-Al 3:0,05:1	Li-Ni-Al 3:0,25:1	Li-Ni-Al 3:0,75:1
<i>m</i> (Li), g	–	4,0709	41,3687	40,8560	38,9365	34,8379
<i>m</i> (Ni), g	–	–	–	2,8720	13,6856	36,7336
<i>m</i> (Al), g	75,0262	221,6700	75,0253	74,0995	70,6124	63,1801
<i>m</i> (mo), g	108,1078	336,70	216,28	217,09	220,53	227,62
<i>V</i> (H <sub>2</sub> O), ml	368	555	768	770	*	760

## 2.2 Stanovení teploty kalcinace

Před vlastní charakterizací směsných oxidů bylo třeba stanovit teplotu kalcinace prekurzorů obsahujících Ni, protože ovlivňuje krystalinitu a specifický povrch katalyzátorů. Toho bylo dosaženo experimentem provedeným v sorpčním analyzátoru (Micromeritics AutoChem II 2920), jehož součástí je TCD. Jako další způsob detekce byl využit hmotnostní spektrometr (OmniStar™ GSD 320, Pfeiffer Vacuum). Tato sestava byla použita i pro měření TPD.

Byl proveden experiment podobný thermogravimetrické analýze – rozklad LDH prekurzoru Li-Ni-Al (3:0,25:1) v sorpčním analyzátoru v atmosféře helia (99,999 %). Vzorek byl ohřát rychlostí 10 °C/min na 80 °C a byl sušen 90 minut, následně byl ohříván (10 °C/min) až na 600 °C. Teplota předsušení byla zvolena vyšší (80 °C) než při přípravě katalyzátorů (60 °C) z důvodu kratší doby sušení a „stárí“ vzorku prekurzoru (byl po syntéze dlouho uskladněn).

## 2.3 Charakterizace katalyzátorů

Připravené katalyzátory byly charakterizovány pomocí analytických metod uvedených v teoretické části.

### ICP-MS

Pro stanovení obsahu kovů byly do skleněných vial naváženy vzorky směsných oxidů po přibližně 50 mg, od každého vzorku byly připraveny 3 replikáty. Rozpouštění probíhalo za tepla v 5 ml 65% HNO<sub>3</sub> a 3 ml F<sup>-</sup> (100 g/l NH<sub>4</sub>F). Po zchladnutí byl daný roztok kvantitativně převeden do 25ml odměrné baňky, doplněn redestilovanou vodou, promíchán a převeden do 15ml plastové zkumavky s víčkem. Od vzorku Li-Ni-Al (3:0,05:1) 1. várka byly analyzovány pouze dva replikáty, protože došlo k „vyprsknutí“ jednoho replikátu při rozpouštění (utajený var).

Analýza připravených roztoků byla provedena pracovníky Katedry analytické chemie Univerzity Pardubice na přístroji Agilent 7900 ICP-MS, USA.

### XRD

Rentgenostrukturní analýzu provedla společnost ORLEN UniCRE a. s. na přístroji Difraktometr D8 Advanced (Bruker, USA) s Cu anodou, K $\alpha$  zářením a sekundárním grafitovým monochromátorem. Měření probíhalo po krocích velikosti 0,04 ° v rozsahu 5-70 °.

### TPD

Mikroreaktor se známým množstvím kalcinovaného vzorku byl upevněn do sorpčního analyzátoru, byly otevřeny tlakové lahve a před zahájením měření byl přístroj propláchnut čistým He. Program měření se skládal z kalcinace (odstranění adsorbovaných nečistot), zchladnutí, adsorpce plynu (NH<sub>3</sub> či CO<sub>2</sub>), proplachu He (odstranění slabě vázaných fyzisorbovaných molekul) a desorpce (vlastní měření). Detekce byla zajištěna použitím TCD a MS.

Detailní popis programu měření NH<sub>3</sub>-TPD podává Tab. 3, kde byl z důvodu jednoznačnosti byl zachován původní anglický popis. Průtoky plynů jsou uvedeny v ml/min STP (*Standard Temperature and Pressure*, 273,15 K, 101 325 Pa). Blíže nespécifikované kroky programu (1.08, 1.09, 1.13) souvisí s připojením MS. Program pro CO<sub>2</sub>-TPD byl stejný, až na tyto výjimky: použití plynu s obsahem CO<sub>2</sub> (*Step 1.04*), adsorpce a proplach He při 35 °C (*Step 1.03, 1.05, 1.07*), desorpce až do 550 °C.

Tab. 3: Program měření NH<sub>3</sub>-TPD

Step	Type	Temperature Ramp				Change Gas Flows (ml/min STP)					
		Temp °C	Rate °C/min	Time min	Cool	Prep	Carrier/Ref	Valves			
1.01	Experiment					He (25)	He (10)	Bypass	Prepare	Fill	Bypass
1.02	Temperature Ramp	450	10	5	No						
1.03	Temperature Ramp	70	30	0	No						
1.04	Change Gas Flows					None	5 NH <sub>3</sub> -He (25)	Bypass	Analyze	Fill	Bypass
1.05	Temperature Ramp	70	10	30	No						
1.06	Change Gas Flows					None	He (25)	Bypass	Analyze	Fill	Bypass
1.07	Temperature Ramp	70	10	30	No						
1.08	Set Outputs										
1.09	Wait										2.00 minutes
1.10	Start Recording										One measurement every 3.0 seconds
1.11	Temperature Ramp	500	10	0	No						
1.12	Stop Recording										
1.13	Set Outputs										
1.14	Change Gas Flows					None	He (10)	Bypass	Analyze	Fill	Bypass
1.15	Temperature Ramp	25	30	0	No						
1.16	Change Gas Flows					None	He (0)	Bypass	Analyze	Fill	Bypass
	Termination					None	None	Bypass	Analyze	Fill	Bypass

Případné odchylky jednotlivých měření od uvedených programů jsou uvedeny v části Výsledky a Diskuze. Použité plyny specifikuje Tab. 4, která uvádí i plyny použité pro TPR.

Tab. 4: Plyny použité pro teplotně programované metody \*Nepodařilo se dohledat.

označení plynu	složení	čistota, %	
		aktivní složka	výplň
He	He	–	99,999
5 NH <sub>3</sub> -He	5 obj. % NH <sub>3</sub> v He	99,98	99,999
10 CO <sub>2</sub> -He	10 obj. % CO <sub>2</sub> v He	*	99,999
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	–	99,5
5 H <sub>2</sub> -Ar	5 obj. % H <sub>2</sub> v Ar	99,999	99,999

### TPR

Měření TPR se podobalo měření TPD, ale průběh měření byl zaznamenán pouze pomocí TCD. Program měření (Tab. 5) zahrnoval kalcinaci v O<sub>2</sub> (odstranění adsorbovaných nečistot a oxidace případných redukováných forem Ni), odstranění zbytkové H<sub>2</sub>O (nečistota v tlakové lahvi s O<sub>2</sub>) při 120 °C, zchlazení, proplach H<sub>2</sub> při 30 °C (stabilizace odezvy detektoru) a redukci H<sub>2</sub> s nárůstem teploty až na 1050 °C (vlastní měření).

Tab. 5: Program měření TPR

Step	Type	Temperature Ramp				Change Gas Flows (ml/min STP)					
		Temp °C	Rate °C/min	Time min	Cool	Prep	Carrier/Ref	Valves			
1.01	Experiment					O2 (25)	He (10)	Bypass	Prepare	Fill	Bypass
1.02	Temperature Ramp	450	10	5	No						
1.03	Temperature Ramp	120	10	0	No						
1.04	Change Gas Flows					He (25)	He (10)	Bypass	Prepare	Fill	Bypass
1.05	Temperature Ramp	120	10	10	No						
1.06	Temperature Ramp	30	25	0	No						
1.07	Change Gas Flows					None	5 H2-Ar (25)	Trap	Analyze	Fill	Bypass
1.08	Temperature Ramp	30	25	10	No						
1.09	Start Recording										
1.10	Temperature Ramp	1050	10	0	No						
1.11	Stop Recording										
1.12	Change Gas Flows					None	He (10)	Trap	Analyze	Fill	Bypass
1.13	Temperature Ramp	30	25	5	No						
1.14	Change Gas Flows					None	He (0)	Trap	Analyze	Fill	Bypass
	Termination					None	None	Bypass	Analyze	Fill	Bypass

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

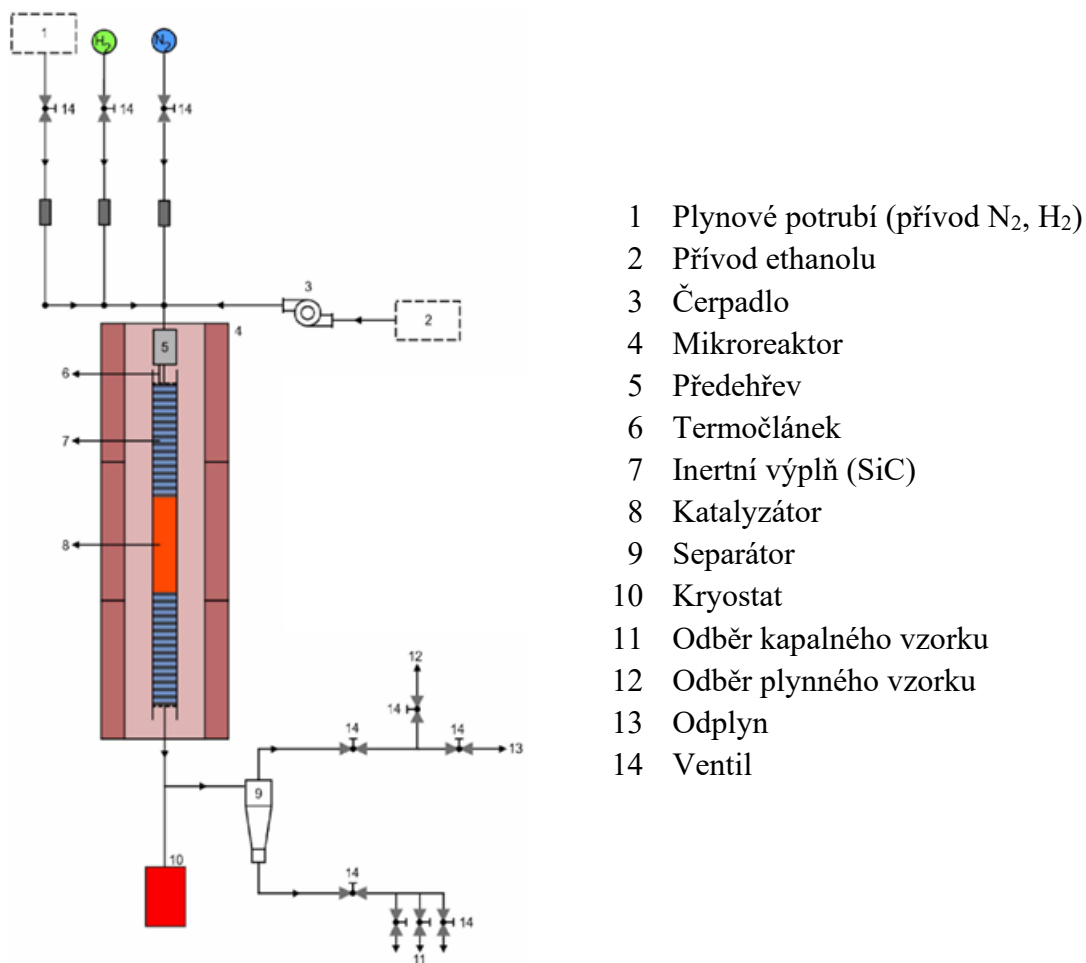
Fyzisorpční měření byla provedena zaměstnanci ORLEN UniCRE a. s. na přístroji ASAP 2020 (Micromeritics, USA) a vyhodnocena metodou BET a NLDFT. Odplynění vzorků probíhalo při 110 °C po dobu 24,3 h.

## 2.4 Zkoušky katalytické aktivity připravených katalyzátorů

Ve spolupráci s ORLEN UniCRE a.s. byly provedeny katalytické testy, do kterých byly zahrnuty následující vzorky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li-Al (0,1:1) a Li-Ni-Al (3:0,25:1).

### Experimentální sestava

Katalyzátor byl umístěn do průtočného reaktoru s pevným ložem (Obr. 14) a byla provedena tlaková zkouška reaktoru (do 11 MPa). Poté byl katalyzátor aktivován vodíkem a následně byl vystaven kontinuálnímu proudu ethanolu (9 g/h na 2 g katalyzátoru) za vysokého tlaku (10 MPa) a vysoké teploty (300 °C, 350 °C a 400 °C), každá z teplot byla udržována po dobu 32 hodin. Každé 4 hodiny byl odebrán kapalný a plynný vzorek vystupující směsi.



Obr. 14: Průtočný reaktor s pevným ložem [16]

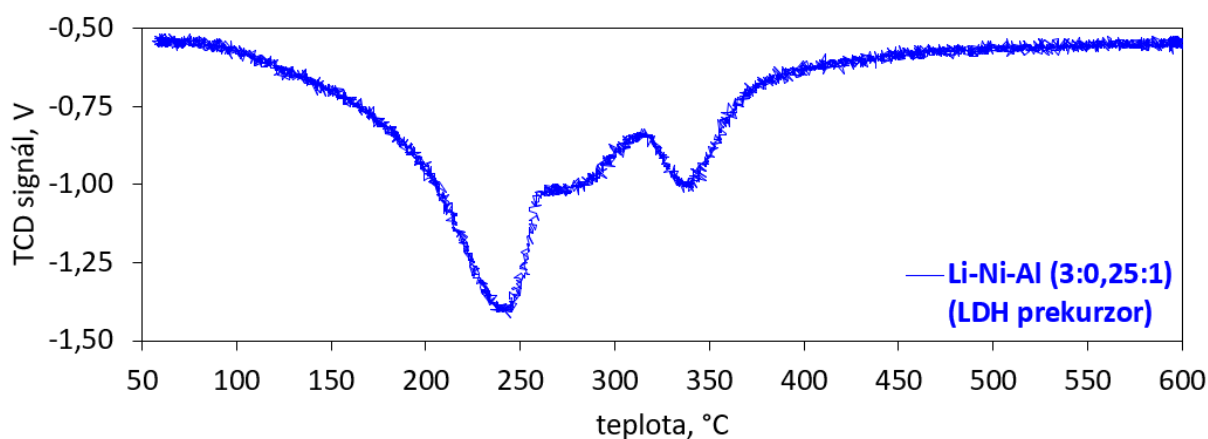
### **Analýza produktů procesu na plynovém chromatografu**

Analýzy probíhaly na chromatografu značky Shimadzu s kolonou LION™ LN-624 MS o délce 30 m, vnitřním průměru 0,25 mm a vrstvě filmu 1,4 μm. Nosným plynem bylo He a jako palivo pro FID (plamenově ionizační detektor) byl použit H<sub>2</sub>.

## 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 3.1 Stanovení teploty kalcinace

Teplota kalcinace vzorků bez Ni (550 °C) byla stanovena na základě údajů dostupných z literatury [51]. Teplota kalcinace pro vzorky Li-Ni-Al byla zvolena na základě rozkladu LDH prekurzoru Li-Ni-Al (3:0,25:1) sledovaného pomocí TCD (Graf 4). Je zřejmé, že při dosažení teploty 400 °C je již rozklad LDH z většiny dokončen, ale částečně probíhá dále i při vyšších teplotách. Proto byla (pro vzorky s Ni) zvolena kalcinační teplota 500 °C.



Graf 4: Záznam rozkladu LDH prekurzoru vzorku Li-Ni-Al (3:0,25:1)

### 3.2 Charakterizace katalyzátorů

#### ICP-MS

Složení připravených katalyzátorů bylo stanoveno pomocí ICP-MS. Zjištěný molární poměr Li:Al vzorku Li-Al (0,1:1) byl 0,07:1 a vzorku Li-Al (3:1) byl 0,51:1. Při nízké syntézní koncentraci Li obsahoval produkt pouze málo Li a při vysoké koncentraci bylo dosaženo očekávaného stechiometrického poměru (0,5:1). Tento poměr vyplývá ze struktury  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , která je složená z kladných vrstev  $\text{Al}^{3+}$  obklopených  $\text{OH}^-$  vrstvami.  $\text{Al}^{3+}$  ionty zabírají dvě třetiny oktaedrických pozic struktury  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a právě zbylou třetinu pozic obsazují  $\text{Li}^+$  ionty [52]. Z toho plyne, že teoretický poměr Li:Al v LDH, a tedy i ve směsném oxidu, je  $1:2 = 0,5:1$ .

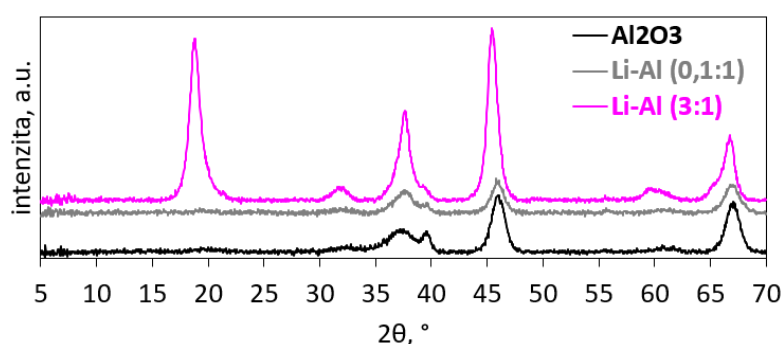
S rostoucí syntézní koncentrací Ni dle očekávání rostl obsah Ni v produktu (Tab. 6), z toho důvodu také klesal poměrný obsah Li. Při nízké a střední syntézní koncentraci se téměř veškerý Ni zabudoval do produktu, ale při vysoké syntézní koncentraci se ho dostalo do produktu značně méně. Reprodukovatelnost syntézy byla dobrá, vzorky z 1. a 2. várky měly až na mírné odchylky stejné složení. Vzorek Li-Ni-Al (3:0,75:1) 2. várka byl sice připraven, ale bohužel nebyl charakterizován.

Tab. 6: Syntézní a skutečné molární poměry připravených směsných oxidů

směsný oxid	syntézní molární poměr	skutečný molární poměr
	Li:Al resp. Li:Ni:Al	Li:Al resp. Li:Ni:Al
Li-Al (0,1:1)	0,1:1	0,07:1
Li-Al (3:1)	3:1	0,51:1
Li-Ni-Al (3:0,05:1) 1. várka	3:0,05:1	0,44:0,05:1
Li-Ni-Al (3:0,05:1) 2. várka	3:0,05:1	0,41:0,04:1
Li-Ni-Al (3:0,25:1) 1. várka	3:0,25:1	0,36:0,22:1
Li-Ni-Al (3:0,25:1) 2. várka	3:0,25:1	0,38:0,22:1
Li-Ni-Al (3:0,75:1) 1. várka	3:0,75:1	0,30:0,57:1

## XRD

Difraktogramy vzorků bez Ni (Graf 5) vypovídají o strukturních změnách  $\text{Al}_2\text{O}_3$  způsobených přidávkem Li. V difraktogramu vzorku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jsou 4 značně široké difrakční linie při úhlech  $2\theta = \{37,3, 39,6, 46,3, 67,1\}^\circ$ , které dobře odpovídají modifikaci  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [53, 54]. Šířka linií dokládá nízký podíl krystalické fáze (Tab. 7). Difraktogram vzorku Li-Al (0,1:1) je téměř stejný jako difraktogram vzorku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v souladu s nízkým obsahem Li ve vzorku, ale vykazuje nižší intenzity signálu. To naznačuje, že nedošlo k vytvoření nové krystalické fáze, ale k narušení přítomné fáze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , krystalinita tedy klesla. Difraktogram vzorku Li-Al (3:1) vykazuje oproti ostatním vzorkům další zjevné difrakční linie při úhlech  $2\theta = \{18,8, 31,9, 59,7\}^\circ$  a výrazně vyšší intenzity signálu. To je způsobeno vznikem nové fáze, která pravděpodobně odpovídá složení  $\text{LiAlO}_2$  [55], a nárůstem krystalinity.



Graf 5: Difraktogramy vzorků bez Ni

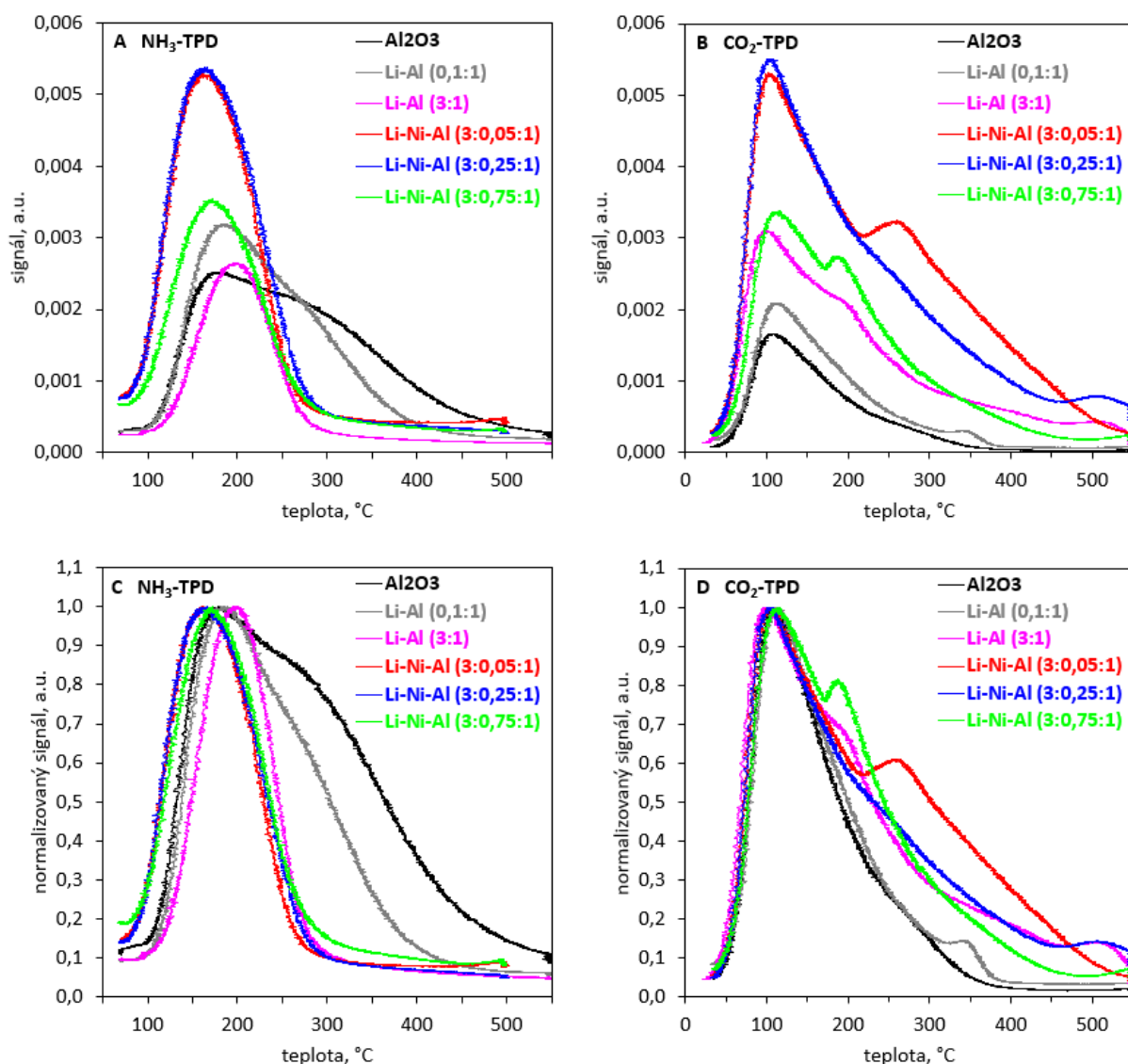
Tab. 7: Krystalinita vzorků bez Ni

směsný oxid	podíl krystalické fáze, %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40
Li-Al (0,1:1)	25
Li-Al (3:1)	77

Z časových důvodů bohužel nebyly změřeny difraktogramy oxidů s Ni ani difraktogramy LDH prekurzorů, jejichž totožnost tedy nebyla ověřena.

## TPD

Grafické znázornění acidobazických vlastností umožňuje jejich kvalitativní i kvantitativní popis (Graf 6, Tab. 8).



Graf 6: TPD měření směsných oxidů (A, B) včetně normalizovaných datových řad (C, D)

„Signál“ vyneseny na ose y (Graf 6A, Graf 6B) je odvozen ze signálu hmotnostního spektrometru ( $m/z = 16$  nebo  $m/z = 44$ ) normalizací na signál helia ( $m/z = 4$ ). Jedná se o podíl hodnot „iontových toků“ (v ampérech), tedy  $(Ion\ Current\ 16)/(Ion\ Current\ 4)$  pro NH<sub>3</sub>-TPD, resp.  $(Ion\ Current\ 44)/(Ion\ Current\ 4)$  pro CO<sub>2</sub>-TPD. „Normalizovaný signál“ (Graf 6C, Graf 6D) byl vypočten normalizací „signálu“ (podílu iontových toků) tak, aby maximální hodnota byla rovna jedné. Na těchto záznamech lépe vynikají rozdíly mezi křivkami jednotlivých vzorků.

Vzorek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je kyselý a jeho bazicita je minimální. Z obou záznamů (NH<sub>3</sub>-TPD i CO<sub>2</sub>-TPD) je zjevná přítomnost alespoň dvou různě silných center. Vzorky Li-Al jsou dle očekávání méně kyselé a více bazické než Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. S rostoucím obsahem Li tedy klesá kyselost a roste zásaditost. Mění se také tvar desorpčních křivek, např. vzorek Li-Al (3:1) již vykazuje pouze jediný desorpční pík NH<sub>3</sub>. Vzorky Li-Ni-Al (3:0,05:1) a Li-Ni-Al (3:0,25:1) jsou ještě kyselejší a zásaditější než vzorky bez Ni. Přídavek Ni tedy výrazně podpořil celkovou adsorpční „kapacitu“ katalyzátorů. Pokles bazicity spojený s rostoucím obsahem Ni může být způsoben relativním poklesem obsahu Li. Nižší kyselost a bazicitu vzorku Li-Ni-Al (3:0,75:1) lze vysvětlit poklesem specifického povrchu (viz N<sub>2</sub> fyzisorpce). Za povšimnutí stojí druhý pík vzorku Li-Ni-Al (3:0,05:1) v CO<sub>2</sub>-TPD přibližně při 260 °C, který dokládá přítomnost center, která jsou již u vzorku Li-Ni-Al (3:0,25:1) přítomna v mnohem menší míře.

Koncentrace kyselých, resp. bazických center ( $c_A$ , resp.  $c_B$ ) byla vypočítána z navážky směsného oxidu pro experiment ( $m_{nav}$ ), plochy pod křivkou ( $A$ ) získanou numerickou integrací časové závislosti signálu a kalibračního faktoru ( $f$ ) dle následujících vztahů.

$$c_A = \frac{A \cdot f(\text{NH}_3)}{m_{nav}} = \frac{A \cdot 7,9775}{m_{nav}} \qquad c_B = \frac{A \cdot f(\text{CO}_2)}{m_{nav}} = \frac{A \cdot 4,4856}{m_{nav}}$$

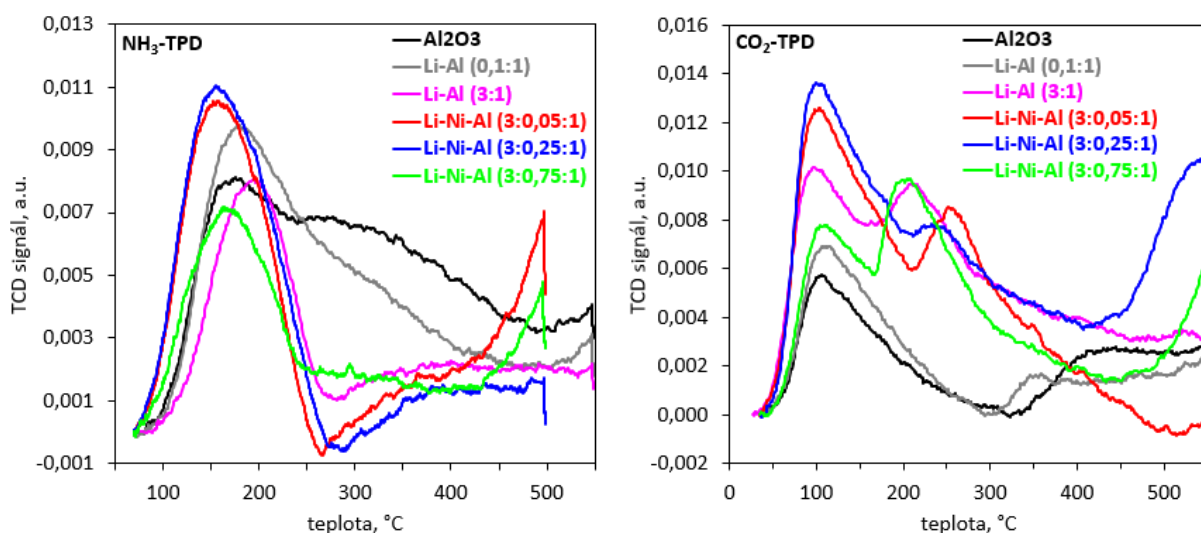
Při integraci nebyla uvažována žádná základní linie, a proto je možné, že některé plochy jsou nadhodnoceny (zejména ty příslušící NH<sub>3</sub>-TPD záznamům vzorků Li-Ni-Al).

Tab. 8: Acidobazické vlastnosti připravených oxidů

směsný oxid	NH <sub>3</sub> -TPD		CO <sub>2</sub> -TPD	
	$A$ , s	$c_A$ , $\mu\text{mol/g}$	$A$ , s	$c_B$ , $\mu\text{mol/g}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,83	302	1,41	62
Li-Al (0,1:1)	3,61	287	1,91	85
Li-Al (3:1)	2,06	162	3,86	170
Li-Ni-Al (3:0,05:1)	4,63	377	7,39	393
Li-Ni-Al (3:0,25:1)	4,75	443	6,79	303
Li-Ni-Al (3:0,75:1)	3,34	268	4,02	180

Odchylku od programů měření uvedených v experimentální části práce tvoří záznamy NH<sub>3</sub>-TPD vzorků neobsahujících Ni, které byly měřeny s desorpcí až do 550 °C (*Step 1.11*), nikoliv do 500 °C. Také je třeba dodat, že CO<sub>2</sub>-TPD vzorku Li-Ni-Al (3:0,05:1) bylo měřeno s kalcinací až do 550 °C (*Step 1.02*), nikoliv do 450 °C.

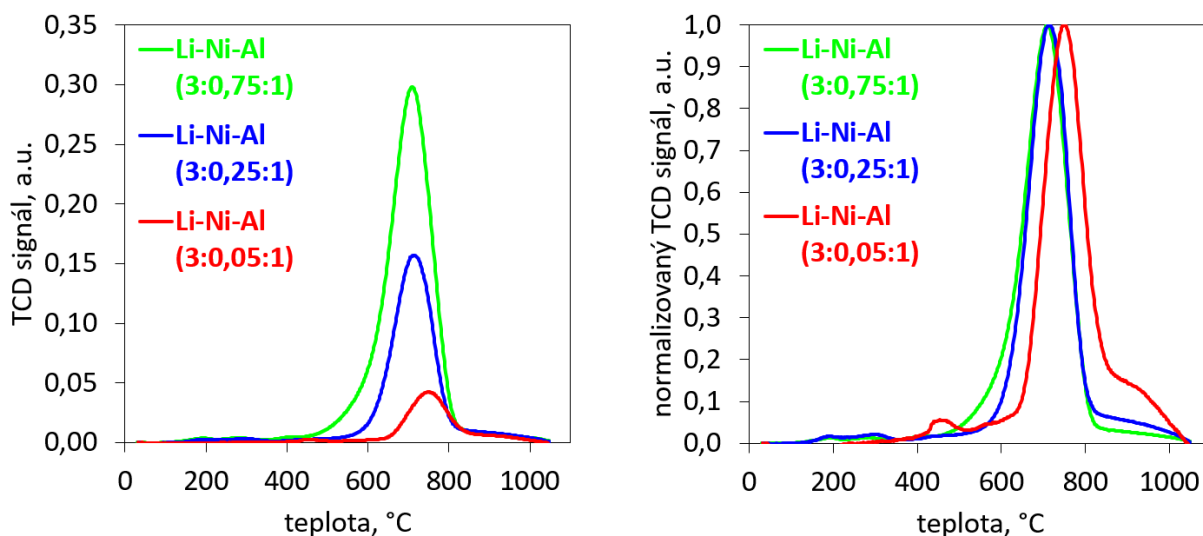
TCD záznamy desorpčních měření (Graf 7) poukazují na skutečnost, že prekurzory nebyly kalcinovány zcela dostatečně (nárůst signálu při vyšších teplotách). Zjištění podmínek, které by vedly k stabilnějšímu produktu, by mohlo být v budoucnu provedeno např. úpravou programu měření pro stanovení teploty kalcinace. Program sice zajistil zjištění kalcinační teploty, ale neposkytl informaci o kalcinační době. Zařazení izotermie po dosažení kalcinační teploty by umožnilo sledování časového poklesu signálu, a tedy stanovení doby kalcinace.



Graf 7: TCD záznamy  $\text{NH}_3$ -TPD a  $\text{CO}_2$ -TPD směsných oxidů

## TPR

Záznamy z TPR měření (Graf 8) vypovídají o redukovatelnosti  $\text{Ni}^{2+}$  iontů v Li-Ni-Al vzorcích. Je vhodné připomenout, že před vlastním měřením byly vzorky kalcinovány v atmosféře  $\text{O}_2$ , a proto je předpokládáno, že veškerý přítomný Ni byl ve své oxidované formě  $\text{Ni}^{2+}$ .



Graf 8: TPR vzorků s niklem

Z grafů je zřejmé, že hlavní redukce nastává v rozmezí 600–800 °C, dále dochází k částečné redukci při nízkých teplotách 100–500 °C. S rostoucím obsahem Ni ve vzorku dochází ke zvětšování redukčního píku a k posunu jeho maxima k nižším teplotám, jak dokládají normalizované křivky.

Plochy časových závislostí TCD koncentrace byly získány numerickou integrací. Protože měřený signál na začátku měření klesl pod osu x, byla integrace provedena od časové hodnoty, po které byla každá další hodnota diferenciální plochy kladná, tj. od času 26,0 min (280 °C) pro vzorek Li-Ni-Al (3:0,05:1), 8,7 min (108 °C) pro vzorek Li-Ni-Al (3:0,25:1) a 7,1 min (91 °C) pro vzorek Li-Ni-Al (3:0,75:1). Z vypočtených ploch byla stanovena skutečná spotřeba H<sub>2</sub> potřebná pro redukci vzorku (Tab. 9). Teoretická spotřeba H<sub>2</sub> pro úplnou redukci Ni<sup>2+</sup> na Ni byla určena z navážky a složení vzorku.

Tab. 9: Kvantitativní vyhodnocení TPR záznamů

směsný oxid	V <sub>skut</sub> (H <sub>2</sub> ), ml STP	V <sub>teo</sub> (H <sub>2</sub> ), ml STP	prům. změna ox. stavu
Li-Ni-Al (3:0,05:1)	1,74	1,89	1,84
Li-Ni-Al (3:0,25:1)	7,04	6,77	2,08
Li-Ni-Al (3:0,75:1)	14,62	13,07	2,24

Teoretické a skutečné spotřeby H<sub>2</sub> se více méně shodují. Protože se průměrná změna oxidačního stavu pohybuje okolo hodnoty 2, tak ve studovaném teplotním rozsahu zřejmě došlo ke kompletní redukci Ni<sup>2+</sup> iontů.

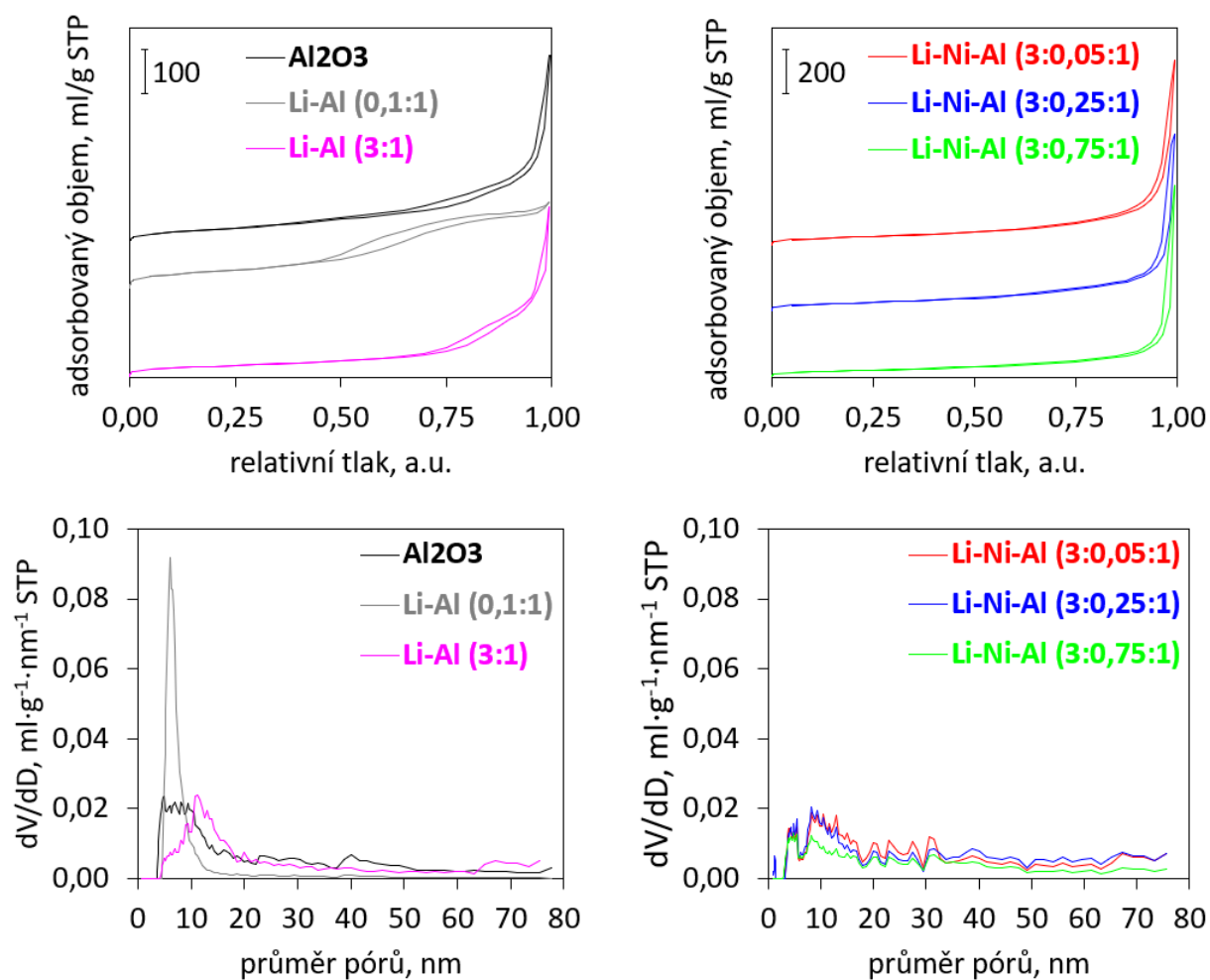
Vzorky bez Ni nebyly analyzovány neboť se Li ani Al za podmínek měření neredukuje [56].

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

Adsorpční izotermy N<sub>2</sub> při 77 K (Graf 9 nahoře) jsou nejlépe charakterizovány typem IV(a) s hysterezní smyčkou H3 (dle klasifikace IUPAC [49]). Hysterezní smyčky (nesoulad mezi dolní adsorpční a horní desorpční větví izotermy) jsou způsobené kapilární kondenzací dusíku v přítomných pórech, kde dochází k zdánlivě předčasné tvorbě kapalně fáze.

Distribuční křivky objemů pórů (Graf 9 dole) znázorňují objem N<sub>2</sub> v pórech o daném průměru (vztažený na gram vzorku) v závislosti na průměru pórů. Nejedná se tedy o četnost pórů dané velikosti, např. stejná hodnota dV/dD pro dva různé průměry (D) pórů znamená, že oba druhy pórů přispívají stejným celkovým objemem, a že větších pórů bude méně, protože každý větší pór přispívá větším objemem než malý pór. Pro snadnou srovnatelnost vzorků s Ni a bez Ni mají distribuční křivky stejné měřítko. Z distribučních křivek je zřejmá přítomnost mezopórů

( $D > 2$  nm) a makropórů ( $D > 50$  nm). Většina pórů má průměr přibližně mezi 4 a 20 nm. Velmi úzkou distribucí vykazuje vzorek Li-Al (0,1:1), přídavek malého množství Li do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tedy podpořil vznik úzkých pórů a omezil vznik širokých pórů. Vzorek Li-Al (3:1) již obsahuje póry většího průměru. Vzorky s Ni vykazují podobné distribuční křivky, jen vzorek Li-Ni-Al (3:0,75:1) vykazoval celkově nižší objemy pórů, což odpovídá nižšímu specifickému povrchu (Tab. 10).



Graf 9: Adsorpční izotermy (nahore) a distribuční křivky objemů pórů (dole) připravených směsných oxidů

Tab. 10: Texturní vlastnosti vzorků směsných oxidů

směsný oxid	specifický povrch, $\text{m}^2/\text{g}$	celkový objem pórů, $\text{ml}/\text{g}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	143	0,419
Li-Al (0,1:1)	155	0,282
Li-Al (3:1)	90	0,390
Li-Ni-Al (3:0,05:1)	152	0,849
Li-Ni-Al (3:0,25:1)	147	0,728
Li-Ni-Al (3:0,75:1)	107	0,621

Je vhodné upozornit, že hodnoty specifického povrchu (vypočítané pomocí metody BET) nejsou zcela přesné, neboť N<sub>2</sub> použitý k fyzisorpci není schopen odhalit mikropóry, a dále samotná metoda BET není dokonalá. Celkový objem pórů byl vypočítán pomocí NLDFT.

Závislost specifického povrchu na obsahu Li ve vzorcích bez Ni dobře odpovídá změnám pozorovaným v difraktogramech. Malé množství Li ve vzorku Li-Al (0,1:1) způsobilo narušení krystalické fáze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a vzrůst specifického povrchu, větší množství Li ve vzorku Li-Al (3:1) způsobilo vznik nové krystalické fáze a pokles specifického povrchu. Rostoucí obsah Ni ve vzorku způsobil pokles specifického povrchu a celkového objemu pórů, zřejmě v důsledku nárůstu krystalinity podobně jako u vzorků s Li.

### 3.3 Zkoušky katalytické aktivity připravených katalyzátorů

#### Program pro vyhodnocení chromatografických dat

Z chromatografických analýz pochází mnoho dat – každý z desítek chromatogramů obsahuje mnoho píků, jimž odpovídá retenční čas a plocha (Obr. 15). Aby bylo možné pozorovat změny konverze a selektivity v závislosti na reakční teplotě, je třeba z těchto původních dat určit hodnoty pro danou sledovanou látku v závislosti na čísle vzorku (řádek 1 v Obr. 15). Pro snadné grafické vyhodnocení, které nevyžaduje manuální přepisování dat, byl vytvořen program v jazyce Python (elektronická příloha), ve kterém se interaktivně spojují body o podobných retenčních časech z různých chromatogramů. Výsledkem jsou přeuspořádaná data (Obr. 16), ze kterých lze snadno dopočítat konverzi a selektivity. Stručný návod použití je uveden v programu.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	1		2		3		4		5	
2	RET_TIME	AREA	RET_TIME	AREA	RET_TIME	AREA	RET_TIME	AREA	RET_TIME	AREA
3	0,795	1171	0,773	1034	0,848	18216	0,848	15859	0,772	849
4	0,848	25592	0,848	24304	1,002	6479	1,002	5363	0,848	21028
5	1,002	7598	1,002	8111	1,031	168222	1,031	161205	1,031	168851
6	1,031	119740	1,031	169337	1,074	62349	1,069	17387	1,079	10712
7	1,077	48893	1,074	64069	1,261	2520	1,147	31116	1,148	47925
8	1,261	1113	1,261	1945	1,403	7989870	1,261	19265	1,403	7718288
9	1,407	9082540	1,403	7860348	1,479	11822	1,403	7780568	1,48	55396
10	1,479	7384	1,479	12778	1,543	5610	1,48	54339	1,543	31157
11	1,543	4380	1,543	5627	1,595	132681	1,543	32403	1,596	144712
12	1,596	95811	1,595	145731	1,679	26546	1,595	160505	1,679	130964

Obr. 15: Ukázka původních dat

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
1														
2	catalyst	Li-Ni-Al_3-0.25-1												
3														
4	mean	0,778		0,847		0,928		0,999		1,030		1,071		
5	st. dev.	0,010		0,001		0,000		0,004		0,001		0,007		
6														
7	sample number	t(ret), min	area	t(ret), min	area	t(ret), min	area	t(ret), min	area	t(ret), min	area	t(ret), min	area	
8	1	0,795	1171	0,848	25592			1,002	7598	1,031	119740	1,077	48893	
9	2	0,773	1034	0,848	24304			1,002	8111	1,031	169337	1,074	64069	
10	3			0,848	18216			1,002	6479	1,031	168222	1,074	62349	
11	4			0,848	15859			1,002	5363	1,031	161205	1,069	17387	
12	5	0,772	849	0,848	21028					1,031	168851	1,079	10712	
13	6	0,771	665	0,846	21229			0,999	4079	1,028	164285	1,074	11555	
14	7			0,848	18111			1,001	3204	1,031	156461	1,074	13524	
15	8			0,846	1397					1,028	145671	1,069	13845	
16	9	0,772	634	0,847	19305				1	2533	1,03	166701	1,074	10137
17	10	0,772	871	0,847	23741				1	4043	1,03	247350		

Obr. 16: Ukázka přeuspořádaných (vyhodnocených) dat

### Výsledky katalytických testů

Pozornost byla zaměřena především na kapalně produkty Guerbetovy reakce (Tab. 11, Tab. 12), neboť cílem práce bylo získat vyšší alkoholy. Obecně je možné pozorovat, že s rostoucí teplotou reakce narůstá konverze ethanolu, což je způsobeno jeho zvyšující se reaktivitou. Konverze ethanolu se v závislosti na teplotě pohybovala v rozmezí 40–77 % pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 24–85 % pro Li-Al (0,1:1) a 56–79 % pro Li-Ni-Al (3:0,25:1). Mírný pokles konverze (79 % → 76 %) při přechodu z 350 °C na 400 °C u katalyzátoru Li-Ni-Al (3:0,25:1) byl způsoben jeho částečnou deaktivací. Všechny katalyzátory tedy vykazovaly značnou katalytickou aktivitu, a to již při 350 °C, kdy hodnoty konverze ethanolu přesahovaly 70 %.

Selektivity produktů byly ovlivněny acidobazickými a redoxními vlastnostmi katalyzátorů a teplotou. Katalyzátory  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a Li-Al (0,1:1) jsou převážně kyselé, a proto dehydratací poskytovaly diethylether při nižších teplotách (300 °C, 350 °C) a ethylen při vyšších teplotách (400 °C). To je v souladu s teorií, neboť vznik diethyletheru z ethanolu je exothermní a vznik ethylenu endothermní [57]. Přesný mechanismus vzniku těchto produktů je však stále předmětem diskuze [58] – zejména není zřejmé, zda ethylen vzniká přímo z ethanolu nebo nepřímo z diethyletheru či obojí. Selektivita na diethylether byla v rozmezí 25–74 % pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 3–89 % pro Li-Al (0,1:1). Tyto katalyzátory produkovaly i acetaldehyd, ale s nízkou selektivitou v rozmezí 1–2 %, která plyne z absence prvku s výraznými redoxními vlastnostmi.

Katalyzátor Li-Ni-Al (3:0,25:1) již poskytl požadované vyšší alkoholy, v největší míře butan-1-ol se selektivitou v rozmezí 3–22 %, což lze připsat jeho redoxním a acidobazickým vlastnostem. Stejně jako v případě ethylenu a diethyletheru je zde možné pozorovat pokles selektivity s rostoucí konverzí ethanolu, způsobený tvorbou vedlejších produktů. U tohoto katalyzátoru je možné oproti ostatním katalyzátorům pozorovat nárůst selektivity na acetaldehyd (4–10 %) v souladu s reakčním mechanismem Guerbetovy reakce. To vypovídá

o vhodných vlastnostech tohoto katalyzátoru, což dokládá i skutečnost, že již nedocházelo k tvorbě diethyletheru. V malé míře byl nalezen i 2-ethylbutan-1-ol (1 %).

Tab. 11: Výsledky katalytických testů (vybrané produkty)

katalyzátor (redukováná forma)	látka	X%(ethanol), resp. S%(prod.), %		
		300 °C	350 °C	400 °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ethanol	40	73	77
	diethylether	74	66	25
Li-Al (0,1:1)	ethanol	24	75	85
	diethylether	89	58	3
Li-Ni-Al (3:0,25:1)	ethanol	56	79	76
	acetaldehyd	10	6	4
	butan-1-ol	22	12	3

Tab. 12: Výsledky katalytických testů (ostatní produkty). Produkty se selektivitou nižší než 1 % nejsou uvedeny.

katalyzátor (redukováná forma)	látka	S%(prod.), %		
		300 °C	350 °C	400 °C
Li-Ni-Al (3:0,25:1)	butanal	1,7	1,7	0,8
	aceton	1,5	1,8	0,3
	ethyl-acetát	1,5	0,7	0,1
	2-ethylbutan-1-ol	1,0	0,5	0,1

Výše uvedená procenta jsou průměrem většinou 6 a více hodnot, pouze výjimečně méně (počet hodnot závisel na počtu odlehlých hodnot). Nízké selektivity (Tab. 12) jsou vzhledem ke kalibraci spíše orientační než přesné, ale i tak dokládají vznik daných produktů. V plynných vzorcích odebraných při testech byly nalezeny produkty jako např. ethylen, buta-1,3-dien, vodík, CO<sub>2</sub> a další.

## ZÁVĚR

Práce se zabývá přeměnou ethanolu na produkty s vyšší přidanou hodnotou a klade důraz na Guerbetovu reakci a přípravu vyšších alkoholů. V teoretické části jsou popsány možnosti valorizace ethanolu, které zahrnují širokou škálu reakcí vedoucích na různé produkty, jako např. butan-1-ol, ethylen či ethyl-acetát. Poté jsou uvedeny základy katalýzy a katalytické materiály využitě v experimentální části práce, kterými jsou směsné oxidy a LDH materiály. Následně je vysvětlena Guerbetova reakce a jsou shrnuty analytické metody použité v práci (např. ICP-MS, XRD, N<sub>2</sub> fyzisorpce a další).

V rámci praktické části práce byly syntetizovány směsné oxidy Li, Ni a Al o různých molárních poměrech kovů z LDH prekurzorů pomocí koprecipitace a kalcinace. Tyto oxidy byly charakterizovány pomocí několika analytických metod a byly popsány jejich acidobazické, redoxní a další vlastnosti. Většina vzorků měla příznivý specifický povrch v rozmezí 100–150 m<sup>2</sup> a celkový objem pórů 0,3–0,8 ml/g. Vzorky s Ni vykazovaly oproti ostatním vzorkům zvýšenou kyselost a zásaditost, což jsou vhodné vlastnosti pro Guerbetovu reakci.

Tři z připravených vzorků byly podrobeny katalytickým testům ve spolupráci s ORLEN UniCRE a. s., jejichž produkty byly analyzovány pomocí plynové chromatografie. Pro usnadnění vyhodnocení chromatografických dat byl vytvořen program v jazyce Python. Byly úspěšně připraveny vyšší alkoholy Guerbetovou kondenzací ethanolu katalyzovanou aktivovaným směsným oxidem Li-Ni-Al (3:0,25:1). Nejvíce zastoupený byl butan-1-ol se selektivitou 22 % při teplotě 300 °C a konverzi ethanolu 56 %, dále byl v malé míře nalezen např. 2-ethylbutan-1-ol. Kontrolní vzorky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Li-Al (0,1:1), které v reakci produkovaly převážně diethylether a ethylen, potvrdily důležitost obsahu přechodného kovu v navrženém katalyzátoru. Právě další optimalizace složení katalyzátoru a syntézního postupu by měla být předmětem dalšího výzkumu.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Annual Ethanol Production. *Renewable Fuels Association* [online]. [vid. 2023-10-27]. Dostupné z: <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>
- [2] RASS-HANSEN, Jeppe, Hanne FALSIG, Betina JØRGENSEN a Claus H CHRISTENSEN. Bioethanol: fuel or feedstock? *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2007, **82**(4), 329–333 [vid. 2023-10-27]. ISSN 0268-2575, 1097-4660. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.1665
- [3] ANGELICI, Carlo, Bert M. WECKHUYSEN a Pieter C. A. BRUIJNINCX. Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals. *ChemSusChem* [online]. 2013, **6**(9), 1595–1614 [vid. 2023-10-15]. ISSN 1864-5631, 1864-564X. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.201300214
- [4] JIN, Chao, Mingfa YAO, Haifeng LIU, Chia-fon F. LEE a Jing JI. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2011, **15**(8), 4080–4106 [vid. 2024-06-18]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2011.06.001
- [5] NOWECK, Klaus a Wolfgang GRAFAHREND. Fatty Alcohols. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 2006 [vid. 2024-03-18]. ISBN 978-3-527-30673-2. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.a10\_277.pub2
- [6] GABRIËLS, Dries, Willinton Yesid HERNÁNDEZ, Bert SELS, Pascal VAN DER VOORT a An VERBERCKMOES. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2015, **5**(8), 3876–3902 [vid. 2024-03-16]. ISSN 2044-4753, 2044-4761. Dostupné z: doi:10.1039/C5CY00359H
- [7] GAWANDE, Manoj B., Rajesh K. PANDEY a Radha V. JAYARAM. Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications in organic synthesis. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2012, **2**(6), 1113 [vid. 2024-03-10]. ISSN 2044-4753, 2044-4761. Dostupné z: doi:10.1039/c2cy00490a
- [8] CAVANI, F., F. TRIFIRÒ a A. VACCARI. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* [online]. 1991, **11**(2), 173–301 [vid. 2024-03-05]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K
- [9] MISHRA, Geetanjali, Barsha DASH a Sony PANDEY. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science* [online]. 2018, **153**, 172–186 [vid. 2023-10-11]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2017.12.021
- [10] TSE, Timothy J., Daniel J. WIENS a Martin J. T. REANEY. Production of Bioethanol—A Review of Factors Affecting Ethanol Yield. *Fermentation* [online]. 2021, **7**(4), 268 [vid. 2023-10-19]. ISSN 2311-5637. Dostupné z: doi:10.3390/fermentation7040268
- [11] ZHANG, Xian, Rijing WANG, Xiaoxia YANG a Fengbao ZHANG. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2008, **116**(1–3), 210–215 [vid. 2024-02-13]. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/j.micromeso.2008.04.004
- [12] VARISLI, Dilek, Timur DOGU a Gulsen DOGU. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. *Chemical Engineering Science* [online]. 2007, **62**(18–20), 5349–5352 [vid. 2024-02-18]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/j.ces.2007.01.017

- [13] SAKUTH, Michael, Thomas MENSING, Joachim SCHULER, Wilhelm HEITMANN, Günther STREHLKE a Dieter MAYER. Ethers, Aliphatic. In: WILEY-VCH, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. 1. vyd. B.m.: Wiley, 2010 [vid. 2024-02-19]. ISBN 978-3-527-30385-4. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.a10\_023.pub2
- [14] OB-EYE, Jeerati, Piyasan PRASERTHDAM a Bunjerd JONGSOMJIT. Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts. *Catalysts* [online]. 2019, **9**(1), 66 [vid. 2024-02-18]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal9010066
- [15] QUARANTA, N.E., J. SORIA, V. Cortés CORBERÁN a J.L.G. FIERRO. Selective Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis* [online]. 1997, **171**(1), 1–13 [vid. 2024-02-18]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1006/jcat.1997.1760
- [16] MALINA, Jan. *Cu(Co)-Mg-Al oxidy na bázi hydrotalcitů pro konverzi etanolu na butanol* [online]. Pardubice, 2021. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Dostupné z: [https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/78639/MalinaJ\\_Cu%28Co%29-Mg-ALoxydy\\_KF\\_2021.pdf](https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/78639/MalinaJ_Cu%28Co%29-Mg-ALoxydy_KF_2021.pdf)
- [17] DOWSON, George R. M., Mairi F. HADDOW, Jason LEE, Richard L. WINGAD a Duncan F. WASS. Catalytic Conversion of Ethanol into an Advanced Biofuel: Unprecedented Selectivity for *n*-Butanol. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2013, **52**(34), 9005–9008 [vid. 2023-11-08]. ISSN 1433-7851, 1521-3773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201303723
- [18] BAHRMANN, Helmut, Heinz-Dieter HAHN, Dieter MAYER a Guido D. FREY. 2-Ethylhexanol. In: WILEY-VCH, ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. 1. vyd. B.m.: Wiley, 2013 [vid. 2024-02-19]. ISBN 978-3-527-30385-4. Dostupné z: doi:10.1002/14356007.a10\_137.pub3
- [19] Lebedev Process. In: Zerong WANG *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents* [online]. 1. vyd. B.m.: Wiley, 2010 [vid. 2024-02-21], s. 1728–1730. ISBN 978-0-471-70450-8. Dostupné z: doi:10.1002/9780470638859.conrr387
- [20] HARYANTO, Agus, Sandun FERNANDO, Naveen MURALI a Sushil ADHIKARI. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels* [online]. 2005, **19**(5), 2098–2106 [vid. 2024-02-24]. ISSN 0887-0624, 1520-5029. Dostupné z: doi:10.1021/ef0500538
- [21] TOKAREV, A.V., A.V. KIRILIN, E.V. MURZINA, K. ERÄNEN, L.M. KUSTOV, D.Yu. MURZIN a J.-P. MIKKOLA. The role of bio-ethanol in aqueous phase reforming to sustainable hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2010, **35**(22), 12642–12649 [vid. 2024-02-22]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.118
- [22] MEI, Lin, Chao FENG, Yuzhong WANG, Qiang YU, Wenjie XIN, Weifeng CHU, Yanan WANG, Xiangxue ZHU, Shenglin LIU, Hongxia WANG a Longya XU. Synthesis of Acetonitrile from Ethanol Dehydroamination over a La-Modified Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2023, **62**(36), 14234–14243 [vid. 2024-02-24]. ISSN 0888-5885, 1520-5045. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.3c01351
- [23] FOLCO, F., J. VELASQUEZ OCHOA, F. CAVANI, L. OTT a M. JANSSEN. Ethanol gas-phase ammoxidation to acetonitrile: the reactivity of supported vanadium oxide

- catalysts. *Catalysis Science & Technology* [online]. 2017, **7**(1), 200–212 [vid. 2024-02-25]. ISSN 2044-4753, 2044-4761. Dostupné z: doi:10.1039/C6CY01275B
- [24] ZHANG, Yining, Yuecheng ZHANG, Cheng FENG, Chuanjiang QIU, Yanlong WEN a Jiquan ZHAO. Amination of ethanol to acetonitrile over Ni-doped Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis Communications* [online]. 2009, **10**(10), 1454–1458 [vid. 2024-02-25]. ISSN 15667367. Dostupné z: doi:10.1016/j.catcom.2009.03.019
- [25] HE, Lei, Bai-Chuan ZHOU, Dan-Hui SUN, Wen-Cui LI, Wen-Lu LV, Jia WANG, Yong-Qi LIANG a An-Hui LU. Catalytic Conversion of Ethanol to Oxygen-Containing Value-Added Chemicals. *ACS Catalysis* [online]. 2023, **13**(17), 11291–11304 [vid. 2023-11-01]. ISSN 2155-5435, 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/acscatal.3c01481
- [26] MOORE, W. J. *Fyzikální chemie*. Praha: SNTL, 1979.
- [27] KOUBEK, Josef, Petr SCHNEIDER a Miloš KRAUS. *Technická katalýza, 1. díl, Základy katalýzy, kinetika, transportní jevy*. 1. vyd. Praha: Mezinárodní organizace novinářů, 1990. ISBN 978-80-7080-059-1.
- [28] HEVELING, Josef. Heterogeneous Catalytic Chemistry by Example of Industrial Applications. *Journal of Chemical Education* [online]. 2012, **89**(12), 1530–1536 [vid. 2024-03-16]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed200816g
- [29] ČAPEK, Libor. *Heterogenní katalýza*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015.
- [30] DIETMANN, Karen Maria, Tobias LINKE, Raquel TRUJILLANO a Vicente RIVES. Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl- Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents. *ChemEngineering* [online]. 2019, **3**(4), 89 [vid. 2024-03-04]. ISSN 2305-7084. Dostupné z: doi:10.3390/chemengineering3040089
- [31] YANG, Piaoping, Jianfeng YU, Zhenlü WANG, Qingsheng LIU a And Tonghao WU. Urea method for the synthesis of hydrotalcites. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* [online]. 2004, **83**(2), 275–282 [vid. 2023-10-11]. ISSN 0133-1736. Dostupné z: doi:10.1023/B:REAC.0000046087.86802.c2
- [32] MALHERBE, François, Claude FORANO a Jean-Pierre BESSE. Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds. *Microporous Materials* [online]. 1997, **10**(1–3), 67–84 [vid. 2024-03-05]. ISSN 09276513. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-6513(96)00123-X
- [33] GOLD, Victor, ed. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book* [online]. 4. vyd. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019 [vid. 2023-11-23]. Dostupné z: doi:10.1351/goldbook
- [34] HERNANDEZ, M. José, M. Angeles ULIBARRI, José Luis RENDÓN a Carlos J. SERNA. Thermal stability of Ni, Al double hydroxides with various interlayer anions. *Thermochimica Acta* [online]. 1984, **81**, 311–318 [vid. 2024-03-09]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(84)85136-9
- [35] HINDELEH, A. M. a R. HOSEMANN. Microparacrystals: The intermediate stage between crystalline and amorphous. *Journal of Materials Science* [online]. 1991, **26**(19), 5127–5133 [vid. 2024-03-10]. ISSN 0022-2461, 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1007/BF01143202
- [36] JITIANU, Mihaela, Marina BĂLĂSOIU, Rodica MARCHIDAN, Maria ZAHARESCU, Dorel CRISAN a Margareta CRAIU. Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms. *International Journal of Inorganic Materials* [online].

- 2000, **2**(2–3), 287–300 [vid. 2024-03-09]. ISSN 14666049. Dostupné z: doi:10.1016/S1466-6049(00)00019-2
- [37] COLONNA, S., M. BASTIANINI, M. SISANI a A. FINA. CO<sub>2</sub> adsorption and desorption properties of calcined layered double hydroxides: Effect of metal composition on the LDH structure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2018, **133**(2), 869–879 [vid. 2024-03-09]. ISSN 1388-6150, 1588-2926. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-018-7152-8
- [38] COUSIN, P. a R.A. ROSS. Preparation of mixed oxides: a review. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1990, **130**(1), 119–125 [vid. 2024-03-09]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/0921-5093(90)90087-J
- [39] WANG, Yang, Botao LI, Bochao ZHANG, Shiyi TIAN, Xu YANG, Han YE, Zhijie XIA a Guoxu ZHENG. Application of MOFs-derived mixed metal oxides in energy storage. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2020, **878**, 114576 [vid. 2024-03-10]. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2020.114576
- [40] MASROOR, Sheerin. Basics of metal oxides: properties and applications. In: *Inorganic Anticorrosive Materials* [online]. B.m.: Elsevier, 2022 [vid. 2024-03-10], s. 85–94. ISBN 978-0-323-90410-0. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-90410-0.00005-2
- [41] DI COSIMO, J.I., V.K. DÍEZ, M. XU, E. IGLESIA a C.R. APESTEGUÍA. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis* [online]. 1998, **178**(2), 499–510 [vid. 2024-03-11]. ISSN 00219517. Dostupné z: doi:10.1006/jcat.1998.2161
- [42] TAKEHIRA, Katsuomi. Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application –. *Applied Clay Science* [online]. 2017, **136**, 112–141 [vid. 2023-10-11]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2016.11.012
- [43] GUERBET, Marcel. Action de l'alcool amylique de fermentation sur son dérivé sodé. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* [online]. 1899, **128**, 511–513. Dostupné z: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30841/f511.vertical>
- [44] KOZLOWSKI, Joseph T. a Robert J. DAVIS. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols. *ACS Catalysis* [online]. 2013, **3**(7), 1588–1600 [vid. 2023-10-28]. ISSN 2155-5435, 2155-5435. Dostupné z: doi:10.1021/cs400292f
- [45] HERMAN, R.G. Advances in catalytic synthesis and utilization of higher alcohols. *Catalysis Today* [online]. 2000, **55**(3), 233–245 [vid. 2023-10-11]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/S0920-5861(99)00246-1
- [46] PATEL, Akshay D., Selvedin TELALOVIĆ, Johannes H. BITTER, Ernst WORRELL a Martin K. PATEL. Analysis of sustainability metrics and application to the catalytic production of higher alcohols from ethanol. *Catalysis Today* [online]. 2015, **239**, 56–79 [vid. 2024-03-20]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2014.03.070
- [47] NORMAN, David William, Damon Ray BILLODEAUX a Melissa Dawn PAGE. Dual catalyst system for the self-condensation of alcohols [online]. US20140088326A1. 27. březen 2014. [vid. 2024-03-17]. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US20140088326A1/en>
- [48] MUHLER, Martin, Lars P. NIELSEN, Eric TÖRNQVIST, Bjerne S. CLAUSEN a Henrik TOPSØE. Temperature-programmed desorption of H<sub>2</sub> as a tool to determine metal surface areas of Cu catalysts. *Catalysis Letters* [online]. 1992, **14**(3–4), 241–249 [vid. 2024-05-16]. ISSN 1011-372X, 1572-879X. Dostupné z: doi:10.1007/BF00769661

- [49] THOMMES, Matthias, Katsumi KANEKO, Alexander V. NEIMARK, James P. OLIVIER, Francisco RODRIGUEZ-REINOSO, Jean ROUQUEROL a Kenneth S.W. SING. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2015, **87**(9–10), 1051–1069 [vid. 2024-01-29]. ISSN 1365-3075, 0033-4545. Dostupné z: doi:10.1515/pac-2014-1117
- [50] BULÁNEK, Roman. *Povrchové jevy na pevných látkách* [online]. B.m.: Univerzita Pardubice. 2014. Dostupné z: [https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/64787/BulanekR\\_PovrchoveJevy\\_2015.pdf](https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/64787/BulanekR_PovrchoveJevy_2015.pdf)
- [51] STEPANOVA, L.N., O.B. BELSKAYA, A.V. VASILEVICH, T.I. GULYAEVA, N.N. LEONT'eva, A.N. SERKOVA, A.N. SALANOV a V.A. LIKHOLOBOV. The study of structural, textural and basic properties of MgAl- and LiAl-LDH prepared by mechanochemical method. *Catalysis Today* [online]. 2020, **357**, 638–645 [vid. 2023-10-11]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2019.04.069
- [52] YU, Miao, Haiping LI, Na DU a Wanguo HOU. Understanding Li-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. (I) Urea-supported hydrothermal synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2019, **547**, 183–189 [vid. 2023-10-11]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2019.03.101
- [53] BUSCA, Guido. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today* [online]. 2014, **226**, 2–13 [vid. 2024-06-16]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2013.08.003
- [54] TAVANARAD, Masoud, Fereshteh MESHKANI a Mehran REZAEI. Production of syngas via glycerol dry reforming on Ni catalysts supported on mesoporous nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* [online]. 2018, **24**, 298–305 [vid. 2024-06-16]. ISSN 2212-9820. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcou.2018.01.009
- [55] CASTRO, Cínthia S., Cristián FERRETI, Juana Isabel DI COSIMO a José Mansur ASSAF. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. *Fuel* [online]. 2013, **103**, 632–638 [vid. 2023-10-11]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2012.06.072
- [56] STEFFENS, Cristine Munari a Oscar W. PEREZ-LOPEZ. Biogas dry reforming over Li–Ni–Al LDH-derived catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2024, **71**, 205–216 [vid. 2024-06-21]. ISSN 0360-3199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2024.05.285
- [57] PHUNG, Thanh Khoa a Guido BUSCA. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **272**, 92–101 [vid. 2024-06-23]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.03.008
- [58] ZHANG, Minhua a Yingzhe YU. Dehydration of Ethanol to Ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2013, **52**(28), 9505–9514 [vid. 2024-02-18]. ISSN 0888-5885, 1520-5045. Dostupné z: doi:10.1021/ie401157c

## **SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha A: Vzorový výpočet navážek chemikálií pro vzorek Li Ni-Al (3:0,05:1)

## PŘÍLOHA A: Vzorový výpočet navážek chemikálií pro vzorek Li-Ni-Al (3:0,05:1)

V tomto výpočtu jsou použité zkratky uvedené v Tab. 1.

$$n(\text{ionty kovů}) = c(\text{ionty kovů}) \cdot V(\text{reakční směs}) = 1 \cdot 0,8 = 0,8 \text{ mol}$$

$$n(\text{Li}) = n(\text{Li}^+) = n(\text{ionty kovů}) \cdot \frac{\frac{n(\text{Li})}{n(\text{Al})}}{\frac{n(\text{Li})}{n(\text{Al})} + \frac{n(\text{Ni})}{n(\text{Al})} + \frac{n(\text{Al})}{n(\text{Al})}} = 0,8 \cdot \frac{3}{3 + 0,05 + 1} = 0,5926 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ni}) = n(\text{Ni}^{2+}) = 0,8 \cdot \frac{0,05}{3 + 0,05 + 1} = 0,0099 \text{ mol}$$

$$n(\text{Al}) = n(\text{Al}^{3+}) = 0,8 \cdot \frac{1}{3 + 0,05 + 1} = 0,1975 \text{ mol}$$

$$m(\text{Li}) = n(\text{Li}) \cdot M(\text{Li}) = 0,5926 \cdot 68,944 = 40,8557 \text{ g}$$

$$m(\text{Ni}) = n(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni}) = 0,0099 \cdot 290,791 = 2,8720 \text{ g}$$

$$m(\text{Al}) = n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) = 0,1975 \cdot 375,129 = 74,0996 \text{ g}$$

$$n(\text{NO}_3^-) = n(\text{Li}) + 2n(\text{Ni}) + 3n(\text{Al}) = 0,5926 + 2 \cdot 0,0099 + 3 \cdot 0,1975 = 1,2049 \text{ mol}$$

$$m(\text{mo}) = n(\text{mo}) \cdot M(\text{mo}) = 3n(\text{NO}_3^-) \cdot M(\text{mo}) = 3 \cdot 1,2049 \cdot 60,056 = 217,09 \text{ g}$$

$$n(\text{kryst. H}_2\text{O}) = 6n(\text{Ni}) + 9n(\text{Al}) = 6 \cdot 0,0099 + 9 \cdot 0,1975 = 1,8370 \text{ mol}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) \doteq m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{reakční směs}) - m(\text{kryst. H}_2\text{O}) = 800 - 1,8370 \cdot 18,015 \doteq 767 \text{ g}$$