

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra fyzikální chemie

**Potenciál směsných oxidů jako katalyzátorů v transesterifikaci
rostlinných olejů**

Bakalářská práce

Adam Darvaš

2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Adam Darvaš**
Osobní číslo: **C15034**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Potenciál směsných oxidů jako katalyzátorů v transesterifikaci rostlinných olejů**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Provedte rešerši o heterogenních katalyzátorech a jejich využití.
2. Popište přípravu, vlastnosti a využití hydroxalcitů a směsných oxidů.
3. Dále popište transesterifikaci jako modelovou reakci pro testování katalyzátorů.
4. Vybrané směsné oxidy otestujte v transesterifikaci a výsledky zhodnoťte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlášení autora:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47 b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 2. 7. 2019

Adam Darvaš

Poděkování:

Zde bych rád poděkoval prvně doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. za vstřícný a trpělivý přístup při vedení mé bakalářské práce. Dále pak bych rád poděkoval Ing. Aleši Vávrovi za pomoc a rady při měření a vyhodnocování výsledků.

Anotace

Předmětem této práce je prověření katalytických vlastností různých směsných oxidů v transesterifikaci. V teoretické části jsou popsány látky používané v transesterifikaci s podrobnějším zaměřením na podvojně vrstevnaté hydroxidy a směsné oxidy, tj. struktura, vlastnosti a použití. Detailně byly také popsány metody používané k jejich charakterizaci. Vybrané typy směsných oxidů byly připraveny kalcinací hydrotalcitů a použity v transesterifikaci řepkového oleje s methanolem ve vysokotlakém reaktoru. Produkty reakce byly charakterizovány plynovou chromatografií. Posuzujícím parametrem byl hmotnostní podíl methylesterů (hlavní produkt). Testované vzorky vykazovaly různé katalytické vlastnosti.

Klíčová slova

Transesterifikace, směsný oxid, heterogenní katalyzátor, řepkový olej

Annotation

The aim of this work is to verify the catalytic properties of various mixed oxides in transesterification. The theoretical part describes substances used in transesterification with a detailed focus on double layered hydroxides and mixed oxides. That includes structure, properties and uses. Methods used to characterize them are also described. The mixed oxides were prepared by calcination and used in transesterification of rapeseed oil and methanol in a high-pressure reactor. Reaction products were characterized by gas chromatography. The judging parameter of the main product was the weight ratio of methyl esters. The test samples exhibited a variety of catalytic properties.

Keywords

Transesterification, mixed oxide, heterogeneous catalyst, rapeseed oil

Obsah

1. Úvod.....	11
2. Teoretická část	13
2.1 Transesterifikace	13
2.2. Výchozí látky a produkty	13
2.3. Katalýza.....	14
2.3.1. Homogenní	15
2.3.2. Heterogenní	16
2.3.3. Enzymatická	17
2.3.4. Nekatalyzovaná reakce	17
2.4. Podvojně vrstevnaté hydroxidy	17
2.5. Směsné oxidy	20
2.5.1 Struktura a vlastnosti	20
2.5.2 Průběh změn struktury LDH při kalcinaci.....	21
2.6 Analytické metody	23
2.6.1. Charakterizace katalyzátorů	23
2.6.2. Charakterizace produktů reakce	28
3. Experimentální část.....	32
3.1 Použité chemikálie	32
3.2 Transesterifikace	32
4. Výsledky a diskuze	35
4.1 Charakterizace katalyzátorů	35
4.2 Výtěžky transesterifikace jednotlivých katalyzátorů	37
5. Závěr	38
6. Použitá literatura a zdroje	39

Seznam ilustrací a tabulek

Ilustrace

Obrázek 1 Obecné schéma transesterifikace oleje methanolem	13
Obrázek 2 Obecné schéma kroků u heterogenní katalýzy	16
Obrázek 3 Struktura podvojného vrstevnatého hydroxidu	18
Obrázek 4 Schéma změny hydrotalcitu na směsný oxid	22
Obrázek 5 Rentgenová trubice	23
Obrázek 6 Monochromatický rentgenový krystalograf	25
Obrázek 7 Diffractogram rentgenové difrakční analýzy	25
Obrázek 8 Porovnání elektronových mikroskopů	27
Obrázek 9 Chromatogram chlorofylu	28
Obrázek 10 Schéma plynového chromatografu	30
Obrázek 11 Schéma plamenové fotometrie	31
Obrázek 12 Vysokotlaký reaktor Parr	33
Obrázek 13 Plynový chromatograf GC-2010 Shimadzu	34
Obrázek 14 Difraktogram hydrotalcitů	35
Obrázek 15 Difraktogram směsných oxidů	36
Obrázek 16 Termogravimetrické křivky kalcinace	37

Tabulky

Tabulka 1 Přehled významných mastných kyselin	14
Tabulka 2 Výhody a nevýhody nosných plynů GC	29
Tabulka 3 Použité chemikálie	32
Tabulka 4 Výtěžky jednotlivých katalyzátorů	37

Seznam zkratk

LPG	Tekutý ropný plyn
CNG	Stlačený zemní plyn
LNG	Tekutý zemní plyn
MEŘO	Methylestery řepkového oleje
TG	Triacylglycerol
LDH	Podvojně vrstevnaté hydroxidy
HTLc	Hydrotalcitům podobné látky
RTG	Rentgenové záření
XRC	Rentgenová krystalová analýza
XRD	Rentgenová difrakční analýza
XRF	Rentgenová fluorescenční analýza
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
TPD	Teplotní programovatelná spektroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
GC	Plynový chromatograf
FID	Plamenoionizační detektor

1. Úvod

S dalším zintenzivněním diskuze o globálním oteplováním se elektromobily těší novému nárůstu popularity a povědomí ve společnosti. Stejně jako při nástupu hybridních pohonů aut, je dnes spojováno vlastnictví elektromobilu s jistou prestiží a společenským statutem. Ale i přes vyšší poptávku, cena těchto vozů zatím pořád zůstává dosti vysoká. Tento typ automobilového pohonu má sice potenciál být značně ekologičtější, ale má mnoho značných nevýhod, které ho činí nevhodnou alternativou. Společenský tlak na snižování emisí oxidu uhličitého však pořád stoupá, což je hlavně vidět na počínání Evropské unie. Výše emisních limitů oxidu uhličitého pro rok 2020 v nařízení evropského parlamentu a rady 443/2009 [1], jsou tak nízké, že žádný výrobce automobilů je nebude moci splnit bez drastických změn. Nařízení totiž stanovuje průměrné emise gramů oxidu uhličitého na kilometr pro celý vozový park nabízených modelů jednoho výrobce. To povede k zavedení alespoň jednoho plně elektrifikovaného automobilu a několika hybridních provedení do nabídky. Avšak elektromobily zatím není možné vyrábět v cenových rozmezích dostupných pro většinu zákazníků. V důsledku se tedy pozornost obrací na další alternativy. Ty všechny, včetně elektromobilu, mají své klady a zápory.

Bezkonkurenčním nejméně emisním palivem je samozřejmě vodík. Motory mohou vodík využívat dvěma hlavními způsoby. Buď jako spalovací nebo elektrochemické palivo. Zatímco spalovací vodíkové motory mají pouze malé provozní emise oxidů dusíku, motory na principu palivových článků mají emise provozní nulové. Technologie palivových článků se sice prozatím jeví jako nevhodná pro automobilový průmysl, avšak spalovací motory na vodík jsou pro automobily vhodné, dokonce lze i některé existující spalovací motory přestavět. Nevýhodami vodíku jsou: skladování, vysoká spotřeba energie při výrobě, chybějící distribuční infrastruktura a spotřeba energie na stlačení.

Další alternativou je prvně zmiňovaný elektromobil. Ten stejně jako automobil na principu vodíkových článků využívá k pohybu elektrické motory. Liší se v tom, že elektrickou energii získává z elektrochemických baterií. Zde provozní emise závisí na zdroji energie, která byla použita při nabití těchto baterií. U těchto automobilů je také nutné započítat dopad emisí vytvořených při výrobě a recyklaci baterií. Ty mají velmi malou životnost oproti spalovacímu motoru. Dříve zmíněné technologie s výjimkou spalovacích vodíkových motorů jsou však drahé nebo zatím neefektivní. Proto je pro výrobce automobilů nutné hledat levnější alternativy, které by byly také cenově atraktivní pro zákazníky.

Hlavními palivy, která jsou alternativou současným palivům jsou LPG (tekutý ropný plyn), CNG (stlačený zemní plyn), LNG (tekutý zemní plyn), bioethanol a bionafta. Z uvedených se dají považovat za obnovitelná paliva bioethanol a bionafta. Obě paliva se již do současných paliv v malých množstvích přimíchávají. Čím se obnovitelná paliva liší od fosilních je, že jsou takzvaně „carbon neutral“, což znamená, že oxid uhličitý, který vznikne jejich spalováním je spotřebován při jejich výrobě. Tím je myšleno, že rostliny použité k jejich další výrobě ho spotřebují při svém růstu. A to je hlavní výhoda biopaliv.

Bioethanol je přímou náhradou benzínu. Některé motory lze přestavět pouze úpravou řídicí jednotky, jiné potřebují úpravu turbodmychadla nebo vstřikování. Jeho hlavní nevýhodou je nízký tlak nasycených par nad kapalinou, který při nízkých teplotách komplikuje startování. Motor schopný efektivně spalovat 100 % bioethanol je mechanicky odlišný od benzínového, a proto se zatím používá kompromisu, a v ČR najdete bioethanol jako směs s benzínem pod názvem E85 (85 objemových % ethanolu). Tímto způsobem je odstraněna potřeba mechanických úprav a přestavba se provádí pouze přenastavením vstřikovacího řízení skrze instalaci nové řídicí jednotky nebo pouze přeprogramováním stávající. Dále jak je řešen problém s nízkou teplotou je obohacení směsi benzínem na 75 % ethanolu ve směsi pro zimní měsíce.

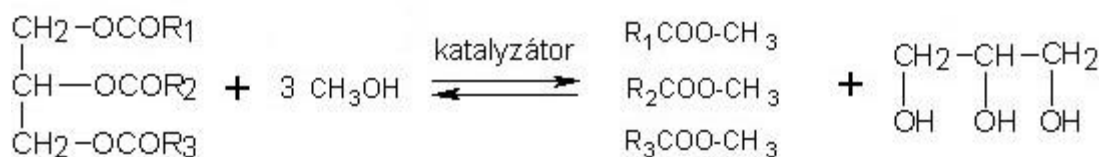
Druhým obnovitelným palivem je bionafta. Její hlavní složkou jsou methylestery řepkového oleje, zkratkou označovány jako MEŘO. Ta se stejně jako bioethanol může v libovolném poměru míchat s naftou ropnou. Bionafta má sice oproti bioethanolu emise oxidu uhličitého asi o třetinu větší [2] kvůli zjevnému většímu obsahu uhlíku, čím však netrpí, jsou problémy se vznětem při nízkých teplotách a téměř všechny dieselové motory mohou používat bionaftu bez jakékoliv nutnosti úprav. Proto je již v malých množstvích do ropné nafty přidávána. Jedinou nevýhodou je přibližně 5% ztráta výkonu a zhruba o 6 % zvýšená spotřeba oproti naftě ropné. [3] Dále bionafta má mnoho dalších výhod. Má vyšší hustotu energie než bioethanol (asi o 13 až 14 %) [4], oproti naftě ropné je netoxická, a na rozdíl od benzínu a bioethanolu netěkává. Její hlavní výhodou je to, že vznětové motory ujedou přibližně o 25 % více kilometrů na kilogram paliva než motory zážehové. [4], [5] To činí bionaftu velmi atraktivním alternativním palivem v krátkodobém hledisku. Proto vzniká poptávka po optimalizaci její výroby. A zde je stěžejním krokem právě transesterifikace.

2. Teoretická část

2.1 Transesterifikace

Transesterifikace, jinak také reesterifikace, je reakce v organické chemii, ve které reaguje ester s alkoholem. Výsledkem této reakce jsou opět ester a alkoholem s tím rozdílem, že více reaktivní alkohol nahradí ten méně reaktivní v původním esteru. V konkrétním případě transesterifikace rostlinných olejů je výchozí látkou triacylglycerol (TG), který je hlavní složkou oleje. Druhou výchozí látkou je reaktivní alkohol, například: methanol, ethanol a butanol. Přičemž nejvíce je používán methanol. Další důležitou složkou reakce je katalyzátor, protože reakce při laboratorních podmínkách probíhá velmi pomalu.

Samotná reakce se skládá z několika kroků. Triacylglycerol reaguje postupně s alkoholem na diacylglycerol, dále na monoacylglycerol a naposledy na glycerol. V každém kroku vzniká molekula esteru. Na následujícím obrázku (obr. 1) je zjednodušeně znázorněna reakce TG s methanolem za vzniku glycerolu a esterů. $R_{1,2,3}$ v schématu představují hydrofobní části vyšších mastných kyselin.



Obrázek 1. Obecné schéma transesterifikace oleje methanolem [42]

Reakce je exotermní a je při normálních podmínkách velmi pomalá. Hlavní zpomalujícím faktorem je nemísitelnost vstupních látek (olej a methanol/ethanol jsou nemísitelné kapaliny) a vysoká aktivační energie, a proto musí být reakce katalyzována.

2.2. Výchozí látky a produkty

Oleje/tuky

Estery vyšších mastných kyselin a glycerolu jsou hlavní složkou olejů a tuků. Rozdíl mezi tukem a olejem spočívá v jejich skupenství. To je způsobeno tím, že v tucích je větší poměr nasycených mastných kyselin, a tudíž jsou pevné. Naopak v olejích převažují kyseliny nenasycené, a proto jsou kapalné. Dále je lze rozdělit na živočišné a rostlinné. Oba druhy lze použít pro transesterifikaci, ale živočišný tuk nemá praktické použití pro výrobu bionafty. Je to z toho důvodu, že má vysoké jodové číslo, které udává množství dvojných vazeb, a tudíž nízký

bod tuhnutí. Vlastnosti tuků a olejů závisí na konkrétních typech vyšších mastných kyselinách navázaných na glycerol pomocí esterové vazby. Mezi hlavní kyseliny, které je tvoří, patří: kyselina olejová, palmitová a linolová. V malých množstvích obsahují také kyseliny linolenové, stearové a další.

Tabulka 1. Přehled významných mastných kyselin

Mastná kyselina	Počet uhlíků	Počet dvojných vazeb
Palmitová	16	0
Stearová	18	0
Olejová	18	1
Linolová	18	2
Linolenová	18	3

Dále taky oleje a tuky v malých množstvích obsahují různé vitamíny, volné mastné kyseliny, fosfolipidy a vodu. Suroviny musí být před samotnou reakcí upraveny. To v praxi například znamená, že semena rostlin musí být vylisována a řepkový olej z rostlin vyluhován.

Alkoholy

Teoreticky lze pro transesterifikaci použít jakýkoliv nízkomolekulový alkohol. V praxi je užíván methanol, díky jeho reaktivnosti, nízké ceně a dostupnosti. V současnosti jsou zkoumány další alkoholy jako je ethanol, butanol a různé amyl alkoholy. [6] Ty jsou zkoumány hlavně proto, že více uhlíků v produktu vede k zvýšené výhřevnosti. Další výhodou butanolu je že se s olejem neomezeně mísí na rozdíl od alkoholů s nižším počtem uhlíků (reakční směs je potom homogenní).

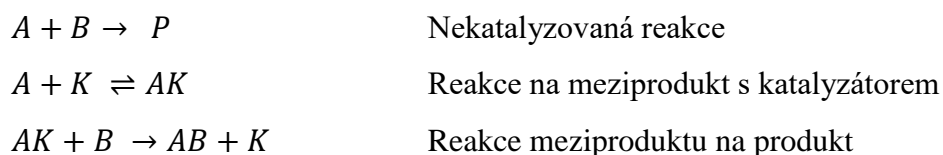
Produkty

Produkt tedy závisí na použitém alkoholu a oleji. Vzniklý ester se velmi podobá ropné naftě. V upravených vznětových motorech je sice možné přímo spalovat neupravený olej, ale upravený ester se vlastnostmi jako je viskozita a výhřevnost se od nafty liší v řádech jednotek procent. [5]

2.3. Katalýza

Výraz katalýza označuje část chemické reakce, které se účastní látka ovlivňující její rychlost. Tato látka mění velikost aktivační energie skrze tvorbu jednoho či více meziproductů s výchozími látkami. Změnou aktivační energie tedy působí na její rychlost. Pokud rychlost

zvyšuje, nazýváme ji katalyzátor, v opačném případě inhibitor. Katalyzátor vstupuje a vystupuje z reakce nezměněn, figuruje pouze v meziproduktech. Vznikající meziprodukty jsou reaktivní, a proto dále reagují na produkty a původní katalyzátor. V reálných podmínkách se ale může zdát, že se katalyzátor spotřebovává. To může být způsobeno několika důvody. Například u směsných oxidů a hydrotalcitů dochází k snížení katalytické aktivity nečistotami a katalytickými jedy, dále pak termickým rozkladem katalyzátoru.



Působením na rychlost reakce katalyzátor snižuje nároky na ostatní faktory urychlující reakce. Je často používán, protože snížením nároků na teplotu a tlak dochází k značným finančním úsporám na technickém provedení reaktoru a zvýšení bezpečnosti. Katalyzátor neovlivňuje termodynamické aspekty reakce jako je rovnovážná konstanta, tepelné zabarvení či rovnovážné složení.

2.3.1. Homogenní

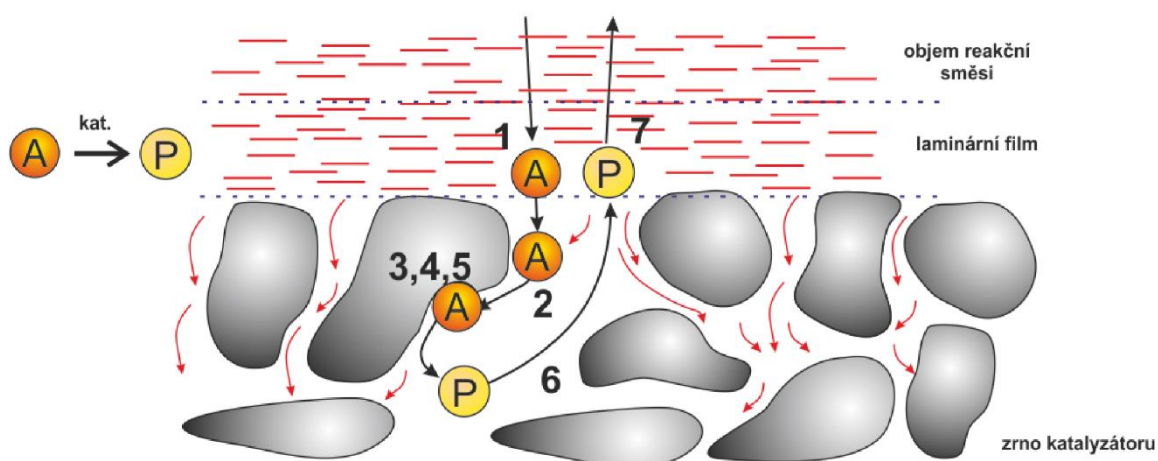
Jak název napovídá, homogenní katalýza je taková reakce kde se katalyzátor nachází ve stejném skupenství jako ostatní látky. Tento typ je obecně tedy praktický pouze pro tekutiny. V případě transesterifikace je možné použít jak alkalické, tak kyselé katalýzy. Při kyselé katalýze se využívá silných minerálních kyselin, zatím co při zásadité katalýze se používá hydroxidů nebo rovnou jejich alkoholátů. Oba typy katalýzy mají svoje výhody a nevýhody. Společným znakem je konverze blížící se 100 %.

Zatímco kyselá katalýza je málo citlivá na nečistoty ve výchozích látkách, vyžaduje energeticky náročnější podmínky a větší množství katalyzátoru, aby bylo dosaženo podobných rychlostí reakce jako u katalýzy alkalické. Ta oproti kyselé nepotřebuje vysokou teplotu a tlak, ale je citlivá na znečištění vstupní suroviny vodou a zejména mastnými kyselinami. Tyto dvě látky způsobují vedlejší reakci na mýdla – alkalické soli mastných kyselin, které komplikují separaci produktů po dokončení reakce. V průmyslovém provedení se na výrobu bionafty nejvíce používá methanolát sodný, tedy katalýza alkalická. Tento způsob katalýzy je používán, protože je ze všech způsobů současně finančně nejvýhodnější a nejefektivnější. [11]

2.3.2. Heterogenní

Tento typ katalýzy je specifický tím, že katalyzátor je v jiném skupenství než reakční komponenty, nejčastěji v pevném skupenství. Je třeba vysokých tlaků a teplot na zrychlení reakce, je třeba reakční směs intenzivně míchat, katalyzátory jsou drahé a náročné na přípravu a dochází k jejich deaktivaci množstvím různých jevů. Reakce probíhá v několika krocích a začíná na fázovém rozhraní mezi katalyzátorem a reakční směsí. (obr. 2).

1. Transport výchozích látek na povrch katalyzátoru
2. Transport výchozích látek skrze póry katalyzátoru
3. Adsorpce jedné či více výchozích látek na katalyzátor
4. Chemická reakce mezi adsorbovanou látkou a katalyzátorem
5. Desorpce produktů z katalyzátoru
6. Transport produktů skrze póry katalyzátoru na jeho povrch
7. Transport produktů z povrchu katalyzátoru do reakční směsi



Obrázek 2. Obecné schéma kroků u heterogenní katalýzy [9]

Jak se dá usuzovat z obr. 2 jedním z faktorů ovlivňující rychlost bude povrch katalyzátoru. Proto je příprava a syntéza katalyzátoru náročná. Katalyzátory se tedy připravují mnoha způsoby tak, aby jejich povrch byl co největší. To může být, byť rozmělněním na jemný prášek nebo nanášením na různé nosiče ve formách granulí, sítí, tablet a kroužků. Co dělá heterogenní katalýzu i přes značné množství nevýhod atraktivní je možnost provozovat ji kontinuálně. Dále pak v případě transesterifikace nevznikají téměř žádné odpadní látky v porovnání s homogenní katalýzou. A možnost využít katalyzátor opakovaně je další výhodou. Všechny tyto faktory dohromady mohou převážit vysoké pořizovací náklady a značné provozní náklady katalýzy homogenní. Tento typ tedy se jeví jako nejvhodnější pro použití v průmyslovém měřítku. Ostatní faktory ovlivňující reakci, jako jsou závislost na teplotě, koncentracích a atd., jsou

celkem prozkoumány, a proto je výzkum soustředěn hlavně na katalyzátor. Pro transesterifikaci lze použít značnou škálu různých látek jako heterogenních katalyzátorů, například: zeolity s vnesenými ionty, oxidy kovů, oxidy alkalických kovů, guanidin vnesený na organické polymery, různé nerozpustné soli aminokyselin a uhličitan vápenatý. Dalšími možnými látkami jsou hydrotalcity a z nich připravené směsné oxidy. Obě formy jsou použitelné jako katalyzátory a těmito se bude práce zabývat. [7] [8] [9]

2.3.3. Enzymatická

Tento typ katalýzy může být považován jak za heterogenní, tak i homogenní, což je způsobeno tím, že katalyzátory jsou enzymy. Enzymy jsou katalyzátory s původem z živých organismů. Jejich hlavní složkou jsou proteiny, a proto mohou být rozdílných velikostí na základě množství z kolika aminokyselin jsou složeny. Enzymy jsou často velké molekuly s malým aktivním místem, a proto se spíše principem reakce podobají katalýze heterogenní. Oproti katalýze heterogenní mají obvykle vyšší účinnost a oproti katalýze homogenní zase specifčnost (absence vedlejších reakcí). Na druhé straně jsou velmi citlivé na okolní podmínky. Rozpětí těchto parametrů je velmi malé. Těmi jsou například: teplota, pH a katalytické jedy. [10] Například současně zkoumaným enzymem je imobilizovaný Novozym 435. [11]

2.3.4. Nekatalyzovaná reakce

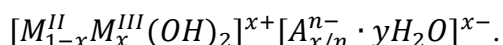
Transesterifikace lze provádět i bez katalyzátoru. Je k tomu používán superkritický alkohol. To vyžaduje vysokou teplotu a tlak. Ty jsou značně vyšší než u předchozí metody katalýzy. Teplota může být v rozmezí 180–425 °C a tlak 5–15 MPa v závislosti na použitých látkách. Nalezení vhodného poměru mezi teplotou a tlakem je cílem výzkumu této metody. Snížení nároků podmínek je dále možné přidáním dalších látek do superkritického alkoholu.

2.4. Podvojně vrstevnaté hydroxidy

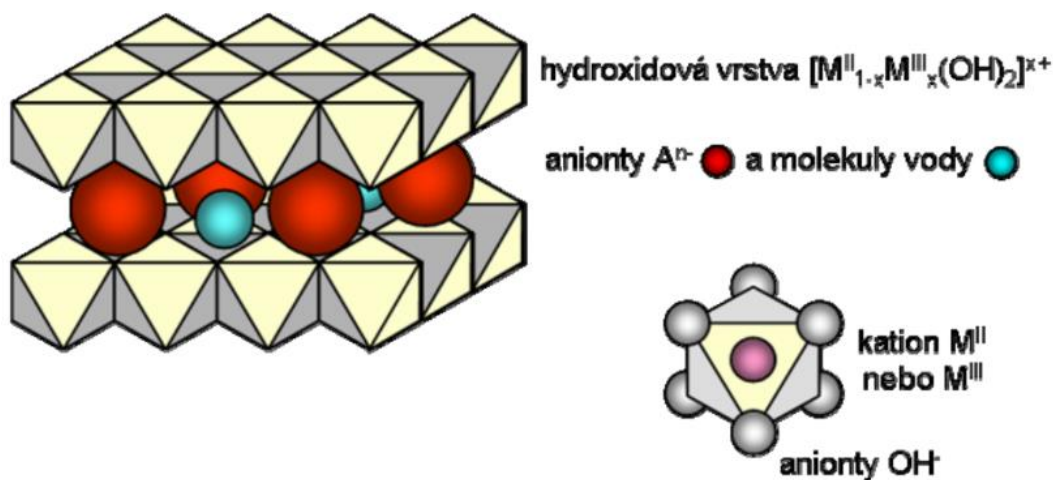
Podvojně vrstevnaté hydroxidy, někdy označované jako hydrotalcity nebo aniontové jíly, jsou skupina látek s velmi širokým využitím. V anglické literatuře jsou označované jako LDH (layered double hydroxides), také jako HTLc (hydrotalcite like compounds). Mohou být jak přírodní, tak syntetické. Mineralogie eviduje přes 40 různých typů. V tomto oboru je přednostně používán název hydrotalcity. Jejich syntetická forma je v kontextu této práce důležitá, protože je užívána k přípravě směsných oxidů. Další jejich možnosti použití jsou popsány v kapitole 2.4.3. [12]

Struktura podvojných vrstevnatých hydroxidů

Jak jejich název napovídá jedná se o vrstevnaté látky, vrstvy jsou tvořeny kationty kovů a anionty OH^- . Kationty kovů mohou být dvojmocné nebo třímocné. Ve většině sloučenin jsou však dvojmocné a jsou občas izomorfně nahrazeny kationty trojmocnými. Kovový kationt je koordinován šesti anionty OH^- . Oktaedrická seskupení tvoří takzvanou hydroxidovou vrstvu. Ty se pomocí vodíkových vazeb spojují s ostatními vrstvami. Třímocné kationty kovů v těchto vrstvách vytvářejí kladný náboj, proto aby byl zachován neutrální náboj, se mezi vrstvami nacházejí anionty a molekuly vody. Obecný vzorec lze tedy napsat:



Kationtů a aniontů, které se můžou v hydrotalcitech nacházet je celá řada. Z dvojmocných kationtů to jsou Mg, Mn, Fe, Ca, Ni, Cu a Zn. Z trojmocných zase Al, Mn, Fe, Co a Ni. U aniontů to jsou OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$ a Cl^- . Pro tuto práci je však zejména zajímavý minerál hydrotalцит se svým vzorcem $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, neboť směsný oxid z něho připravený je velmi dobrý katalyzátorem transesterifikace. [12] [13]



Obrázek 3. Struktura podvojného vrstevnatého hydroxidů [13]

Příprava

LDH se dají připravit mnoho různými metodami. První často používanou metodou přípravy je koprecipitace (tzv. spolusrážení). Zde spolu reagují roztoky solí kovů M^{II} a M^{III} (například dusičné soli Al^{3+} a Mg^{2+}) s alkalickým srážedlem. Tím může být jak např. NaOH , tak i NaHCO_3 a Na_2CO_3 . Kvalita produktů reakce je ovlivněna mnoha faktory. Hlavním podmínkou je hodnota pH, které se v průběhu reakce udržuje konstantní. Mezi další vlivy patří: teplota,

koncentrace roztoků, rychlost dávkování, intenzita míchaní a doba zrání sraženiny. Speciální úpravou metody je použití močoviny jako alkalického srážedla. Produkty takto připravené jsou specifické vysokou krystalinitou a rovnoměrnějším rozložením rozdílně velikých částic mezi hydroxidovými vrstvami. [14]

Další metodou přípravy je takzvaná indukovaná hydrolyza. V angličtině označovaná jako „salt-oxide method“. Zde přímo reagují soli kovů s hydroxidy a oxidy druhých kovů. Například hydroxid hořečnatý s hlinitanem sodným. Tato metoda je velmi podobná spolusrážení, ale je náročnější a má menší výtěžek. Proto se spíše používá na přípravu LDH, které se koprecipitací připravit nedají. Těmi jsou například Zn/Cr-Cl a Cu/Cr-Cl hydrotalcity.

Třetí možnou cestou přípravy je reakce hydroxidů kovů v hydrotermálních podmínkách. To znamená, že reakce probíhá za vysokých teplot a tlaků přehřáté vody v autoklávu. Poté je produkt rekrystalizován. [15]

Metoda „water in oil“ je technika, která používá princip smíchání dvou emulzí solí kovů a po promíchání vysrážení, opět vysrážení alkalickým srážedlem. Tato technika je vhodná jen pro některé LDH a je omezena velikostí molekul. [16]

„Sol-gel“ syntéza je další cesta, jak připravit LDH. Zde se jedná o hydrolyzu organokovových sloučenin obsahujících kovy, ze kterých chceme, aby se hydrotalcit skládal. Probíhá ve vodném roztoku a nejčastěji používanými látkami jsou alkoholáty a acetáty.

Dalším podstatnou technikou v přípravě hydrotalcitů je metoda rehydratace směsných oxidů. Ta se používá tam, kde je třeba vnést do LDH jistý typ aniontu. Některé druhy aniontů způsobují to, že přímé reakce jsou málo efektivní nebo neprobíhají vůbec. To lze obejít tak, že použijeme jinou sůl chtěného kovu. Vybereme takovou sůl, které anionty lze teplotou rozložit na plynné látky. Těmi jsou třeba $(\text{CO}_3)^{2-}$ a NO_3^- . Tento hydrotalcit poté žháme, a vzniklý směsný oxid opět kontaktem s vodným roztokem tentokrát obsahujícím chtěné anionty, převedeme na hydrotalcit. Průběh žhání hydrotalcitů je podrobně popsán v kapitole 2.5.2.

Použití

LDH byly do objevení jejich průmyslové výroby pouze chemicky málo významná skupina látek. Potom co byla jejich průmyslová výroba zvládnuta, stali se stěžejními látkami v mnoha oborech chemického a farmaceutického průmyslu. Jejich možnosti specifické syntézy chemického složení značně rozšiřuje jejich možnosti uplatnění. Hydrotalcity jsou užívány buď

jako samotné, nebo jako látky k přípravě a výrobě směsných oxidů. Dále je výčet některých využití.

- Průmysl.
 - Nosiče katalyzátorů.
 - Retardéry hoření.
 - Iontoměniče.
 - Molekulová síta.
 - Absorbenty.
 - Snížení kyselosti a stabilizace polymerů.
 - Nanokompozitní materiály.
- Katalýza.
 - Příprava směsných oxidů.
 - Oxidace ketonů.
 - Aldolizace.
- Farmacie.
 - Antacidy.
 - Nosiče léčiv.
 - Stabilizátory.
 - Nosiče anorganických aniontů v doplňcích stravy.

2.5. Směsné oxidy

Směsné oxidy je neformální označení pro velkou skupinu látek. Jsou to jakékoliv látky s jedním či více prvky kovů v rozdílných oxidačních stavech. Nemusí se nutně jednat pouze o oxidy, ale i třeba pevné směsi oxidů a solí nebo hydroxidů, např.: magnetit. I přes to, že obsahuje pouze železo, je nazýván směsným oxidem a spadá do stejné skupiny jako směsné oxidy připravené z hydrotalcitů. V kontextu této práce bude vždy myšlen směsných oxid připraven z hydrotalcitů. [18]

2.5.1 Struktura a vlastnosti

Struktura a vlastnosti se liší v závislosti na složení původního hydrotalcitu, způsobu přípravy a teplotní křivky při kalcinaci. Obecně však jdou shrnout:

- Bazické vlastnosti.
- Tvorba nestechiometrických spinelů.
- Paměťový efekt.
- Parakrystalinita.

Bazické vlastnosti jsou způsobeny tvorbou Lewisových center při kalcinaci. Vzniklé bazická centra lze rozdělit do tří kategorií. Na centra silně bazická, tvořená izolovanými O^{2-} anionty, středně bazická, skládající se z párů iontů $Mg^{2+}-O^{2-}$ a $Al^{3+}-O^{2-}$, a slabě bazická, tvořená OH^- . Bazické vlastnosti jsou považovány za stěžejní ze zmíněných vlastností, a jsou hlavním důvodem katalytické aktivity. Lze je ovlivnit molárním poměrem kovů. Dále pak je lze změnit teplotou a teplotní křivkou kalcinace, rehydratací a opětovnou kalcinací.

Spinel je název pro minerál ze skupiny spinelidů. Jedná se o $MgAl_2O_4$ po chemické stránce. Spinely tvoří látky obsahující dvojmocné a trojmocné kationty. **Nestechiometrická spinelová fáze** se tvoří při vyšších molárních poměrech dvojmocného kationtu. A jejím důsledkem je to, že se přebytečný dvojmocný kationt vyskytuje mimo krystalickou mřížku a při kalcinaci se z něho stane oxid a nestechiometrická fáze přejde na stechiometrickou, zejména při vysoké teplotě kalcinace. Tato vlastnost se vyskytuje jenom u některých hydroxalcitů. (Zn-Al, Mg-Al a Mg-Fe)

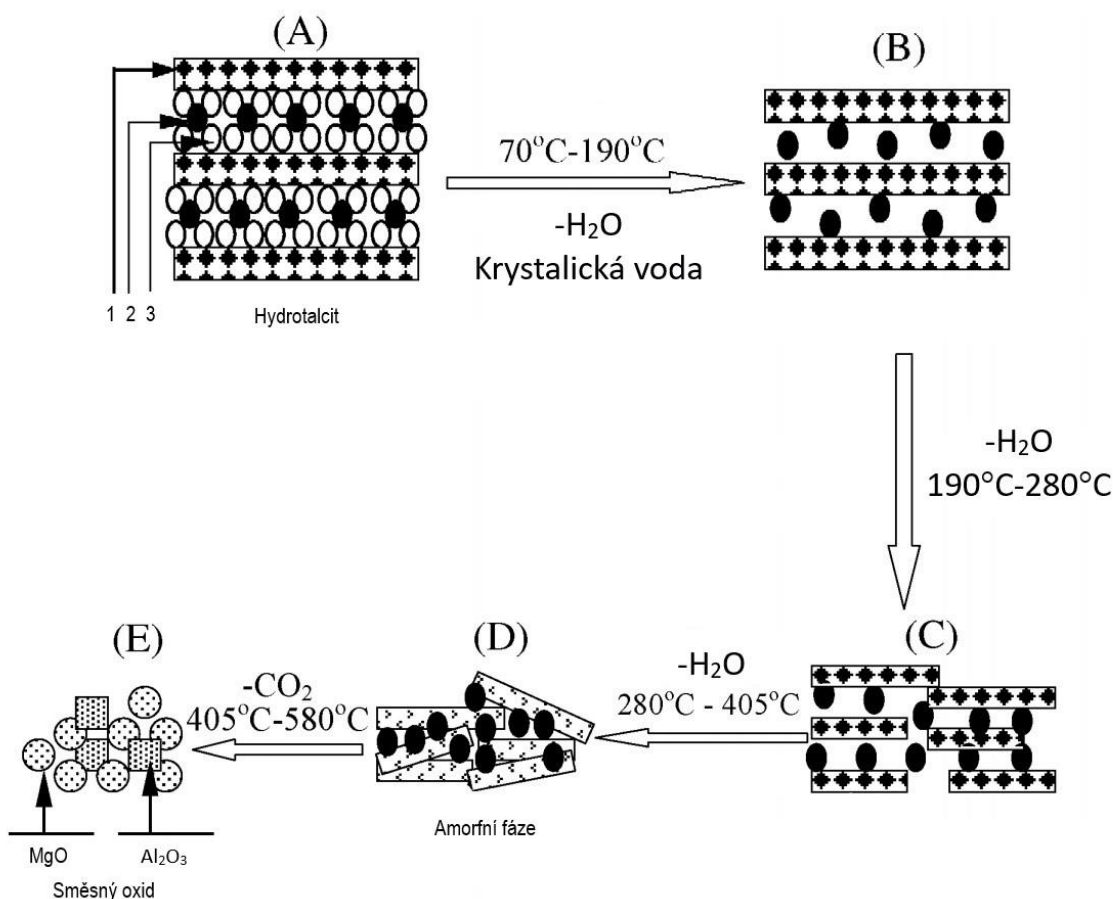
Paměťový efekt znamená, že když kalcinovaný směsný oxid vystavíme vodě nebo vzdušné vlhkosti dojde k absorpci vody a dalších iontů, a k obnově vrstevnaté struktury. Této vlastnosti je využíváno k vnášení jiných aniontů mezi vrstvy zmíněné již dříve. Tuto vlastnost mají jenom některé hydroxalcity a existuje pro každý limit teploty kalcinace, za kterým už paměťový efekt fungovat nebude.

Parakrystalinita je vlastnost při které se látka nenachází ani v amorfním, ani krystalickém stavu. Důvodem jsou defekty v krystalové mřížce, částečně způsobené nečistotami. [19]

2.5.2 Průběh změn struktury LDH při kalcinaci

Jak bylo zmíněno dříve, směsné oxidy se připravují kalcinací hydroxalcitů. Jejich struktura se mění v závislosti na teplotě a času kalcinace. U různých typů hydroxalcitů jsou teploty potřebné pro jednotlivé kroky rozdílné, ale průběh kalcinace je obdobný. Konkrétní průběh bude demonstrován příkladem na hydroxalcitu $Mg_{0,71}Al_{0,29}(OH)_2(CO_3^{2-})_{0,15} \cdot 0,46H_2O$. Celý proces je rozdělen na 5 kroků (A-E).

V prvním kroku, při teplotním rozpětí 70°C až 190°C, se uvolňuje voda nacházející se v aniontové vrstvě a krystalická voda v hydroxidové vrstvě. To vede k úbytku 13,5 hm. %. Zmenší se krystalické struktury vrstev a dojde k jejich přiblížení (B). Vrstvy se mohou už lehce deformovat v místech řídkého výskytu aniontů $(\text{CO}_3)^{2-}$. V dalším kroku (190°C-280°C), opět dochází k uvolnění vody, tentokrát už OH skupin z můstků -Mg-(OH)-Al-. Úbytek hmotnosti je 9,12 hm. %. Uniká také malé množství $(\text{CO}_3)^{2-}$ aniontů ve formě oxidu uhličitého. Je pozorována silná deformace vrstev (C). Ve třetím kroku (280°C-405°C), už uniká i pevněji vázaná voda ze zbylých hydroxylových aniontů a můstky mezi kovy zanikají. Látka přechází do amorfní formy (D). Úbytek hmoty je 13,24 hm. %. V poslední a čtvrtém kroku (405°C-580°C), dochází k uvolnění CO_2 ze zbylých aniontů a ubývá dalších 8,32 hm. % (E). Hydrotalcit je přeměněn na směsný oxid. Další zahřívání na vyšší teploty může vést u některých směsných oxidů k tvorbě spinelové struktury, a tím k deaktivaci katalytických vlastností. Úbytek hmotnosti lze měřit metodou TGA. [19] [20]



Obrázek 4. Schéma změny hydrotalcitu na směsný oxid (1-kationt kovu, 2- $(\text{CO}_3)^{2-}$, 3-voda)

[20]

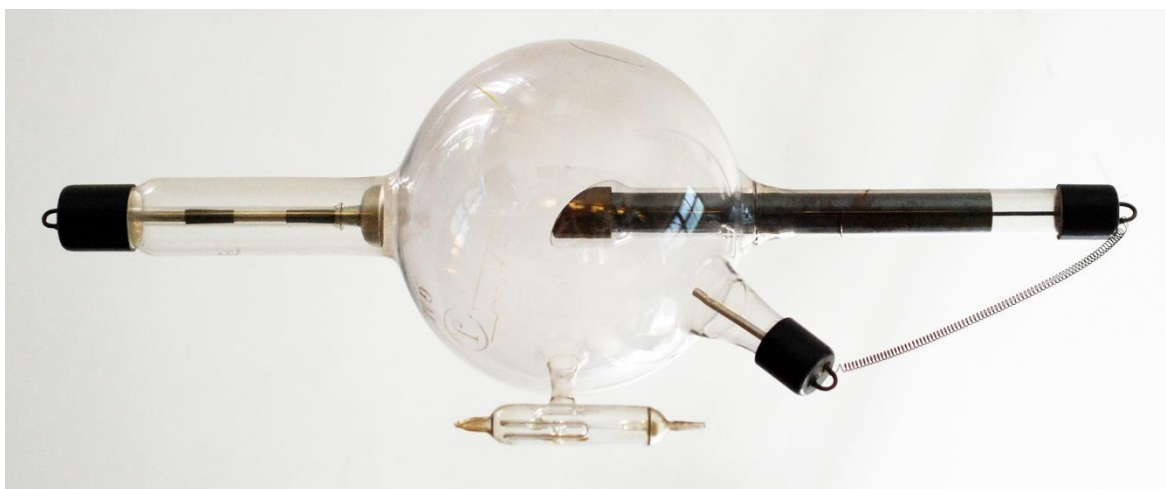
2.6 Analytické metody

V práci byly použity analytické metody, ať na charakterizaci katalyzátorů, tak k rozboru složení produktů. V první části bude věnována pozornost metodám vhodným k popisu vlastností katalyzátorů. Ve zbylé části budou popsány metody použité na charakterizaci produktů.

2.6.1. Charakterizace katalyzátorů

Rentgenové metody

Jevy, které umožňují těmto technikám fungovat se pojí s rentgenovým zářením. Tento typ záření byl znám již dříve, ale prvně byl v publikaci popsán Wilhelmem Conradem Röntgenem, od kterého dostal jméno. Moderní metody využívají elektromagnetické záření o vlnových délkách 0,01 až 1 nm. Toto elektromagnetické spektrum záření je neformálně označováno jeho jménem jako „rentgenové“. Jeho zdrojem bývá rentgenová trubice. Ta se skládá z katody a anody a je evakuována. Katoda je žhavena průchodem elektrického proudu na vysoké teploty. Takto rozžhavený kov termoemisí uvolňuje elektrony a ty jsou vysokým napětím mezi elektrody strhávány na anodu. Zde je ploška, nazývaná dopadové ohnisko, na kterou elektrony dopadnou. Zde pak vznikne rentgenové záření. [21] [22]



Obrázek 5. Rentgenová trubice [22]

Existují dva druhy interakce rychle letících elektronů se zkoumanou látkou. Prvním je brzdné rentgenové záření. To vzniká, když elektron se dostane do elektrostatického pole jádra atomů látky. Zde je způsobeno prudké zpomalení a deformace dráhy elektronu. Elektron většinu kinetické energie přemění na tepelnou a malou část na rentgenové záření. Druhým typem záření je specifické záření. Je vyzářeno, když se rychle letícímu elektronu se podaří vyrazit elektron ze slupky elektronového obalu ozářené látky. Na uvolněné místo pak přeskakují elektrony z vyšších orbitalů dané látky. Ty při tom také vyzářují RTG záření, které odpovídá

energetickým rozdílem mezi vrstvami, mezi kterými elektron přeskočil. Oba tyto děje se dějí jak na anodě, tak i na zkoumané látce.

Toto záření má mnoho využití, nejznámější je asi v lékařství k diagnostice a onkologické léčbě. V chemii je využíváno RTG záření hned v několika instrumentálních metodách. Práce se zaměří na tři základní, které byly použity k charakterizaci katalyzátorů.

Rentgenová strukturní analýza (XRC = X-ray crystallography) je stěžejní analytickou metodou k zjišťování struktury a složení pevných látek. Je založena na principu, že při ozáření krystalu látky se paprsek rentgenového záření se v krystalu odráží a šíří pouze některými směry. Proto je někdy taky označována jako rentgenová krystalografie.

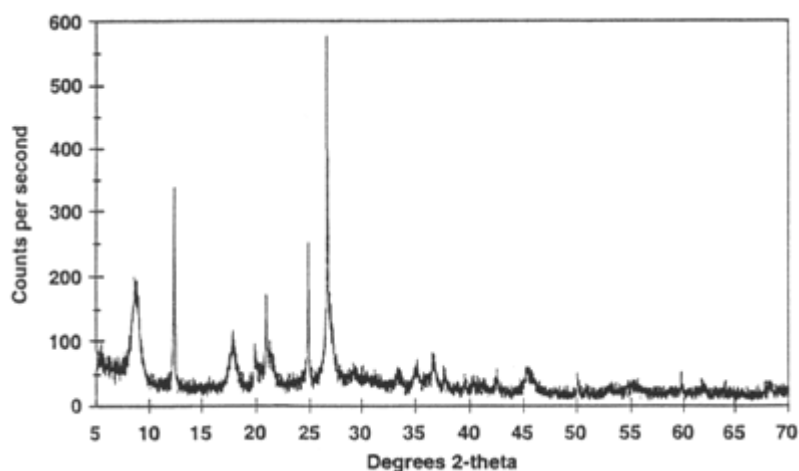
Tato technika je stará, její princip byl popsán roku 1912. O její objev se zasloužili tři němečtí vědci: Max von Laue, Walter Friderich a Paul Knipping. Vědci ozářili paprskem RGT monokrystal modré skalice a prvně popsali tento jev. To však nestačilo ke konstrukci nové instrumentální metody. O tu se zasloužili až jejich kolegové William L. Bragg a William H. Bragg. Začali používat monochromatický paprsek a v rocích 1912 až 1922 popsali značné množství látek. I přes všechny značné výhody této analytické techniky nebyla moc používána. Jednalo se totiž o velmi pomalý proces vyhodnocování a vyžadovalo značnou zkušenost. To se však změnilo s nástupem počítačů. Spolu se zdokonalením metod pěstování monokrystalů se dnes jedná o nepostradatelnou instrumentální techniku. Za její stoletou existenci bylo v tomto odvětví uděleno dvanáct Nobelových cen. [23]

Metoda využívá specifických vlastností krystalických látek. Krystaly mají vnitřní strukturu uspořádanou do pravidelných opakujících celků, nazvaných jednotkové buňky. V těchto buňkách se paprsky rentgenového záření odrážejí, interferencemi slábnou nebo zesilují. Přístroj pak měří v jedné rovině úhly, ve dochází k změně intenzity paprsku vlivem průchodu krystalem. Výsledkem je pak výskyt difrakčních maxim. Tyto maxima jsou specifická pro jednotlivé atomy a z toho lze studovat typ krystalických buněk a složení vzorku. U moderních přístrojů dochází k několika korekcím v průběhu měření a ty se řídí výsledky již naměřených látek nebo modelů. Tento způsob určení krystalové struktury je však pouze možný u monokrystalů látek a dostatečné velikosti. Přibližně krystalek o velikosti 1 mm³. Když nejde připravit krystal o dostatečné velikosti, musí se zvolit jiná metoda. [24] [25]



Obrázek 6. Monochromatický rentgenový krystalograf [26]

Rentgenová difrakční analýza (XRD = X-ray powder diffraction) je velmi podobná metodě předchozí, s tím rozdílem, že nelze určit vnitřní strukturu látky. Vzorek se namele na co nejjemnější prášek. Molekuly vzorku jsou náhodně orientovány a mají rozdílnou velikost, což znemožňuje zkoumání vnitřní struktury. Lze však určit velikost krystalů a podíl krystalické fáze ve vzorku. I zde se postupuje na základě předem naměřených difraktogramů známých látek a jejich modelů. [27]



Obrázek 7 Příklad difraktogramu rentgenové difrakční analýzy [27]

Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF = X-Ray Fluorescence) je levná, rychlá nedestruktivní metoda analýzy pevných a v limitovaných případech kapalných látek. Své uplatnění má především v kvalitativní a kvantitativní analýze prvků běžných kovů a kovů alkalických zemin. Funguje na principech brzdného a specifického záření. Na rozdíl od předchozích technik je detektor nepohyblivý a neměří pouze intenzitu odraženého záření. Místo toho měří různé vlnové délky a jejich intenzity vyzářené vzorkem. Původní záření použité na

vyvolání fluorescence se ve výsledku odčítá. Z důvodu mnoha spekter je vždy využito několika různých detektorů. Nejčastější být kombinace dvou detektorů pro krátké a široké vlnové délky. Zde se opět výsledné hodnoty porovnávají s předem naměřenými hodnotami vzorků o známém složení. Z těchto tří metod jde o tu nejpoužívanější a nejrozšířenější. Kromě dříve zmíněných kovů, je také vhodná ke kvalitativní detekci vzácných a ušlechtilých kovů. Proto je používána v mineralogii, metalurgii, rozborech zemin, ve výrobě skla, keramiky, cementu a k detekci pevných částic v petrochemickém průmyslu. Jejími nevýhodami jsou: nutnost jemného rozemletí vzorku, potřeba referenčních hodnot a kombinace záření odraženého a vyzářeného. [28]

Ostatní metody

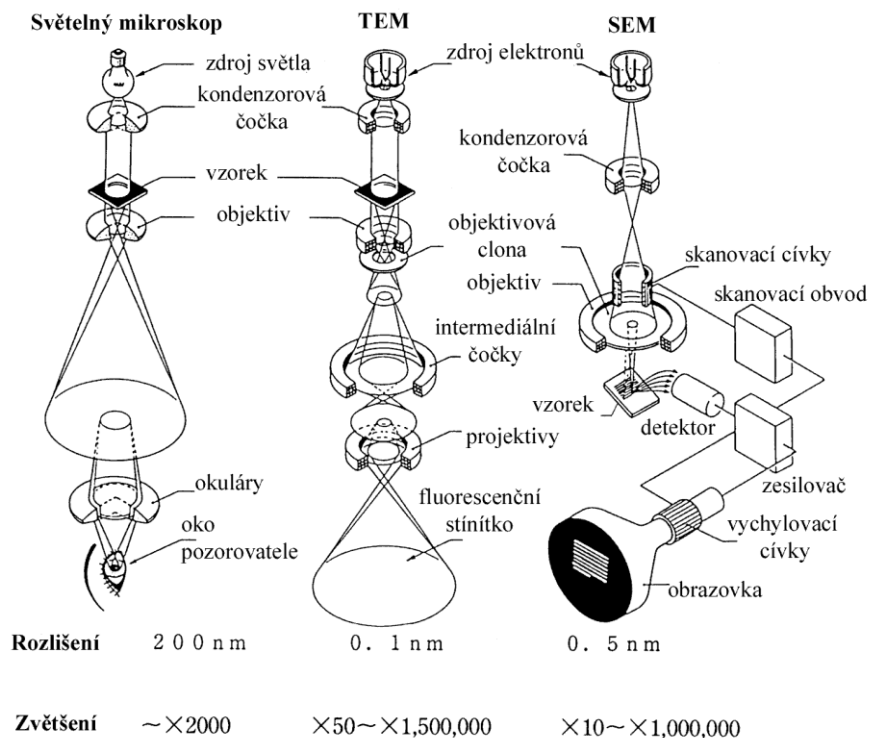
Elektronové mikroskopy jsou mikroskopy, které používají místo viditelného spektra svazek elektronů. Tento způsob dosahuje mnohem větší rozlišovací schopnost než mikroskopy optické. Jako jednoduché pravidlo se uvádí, že rozlišovací schopnost mikroskopu je polovina vlnové délky použitého záření. To znamená, že elektronové mikroskopy na principech používající svazek elektronů nejsou schopny rozlišit jednotlivé atomy. Tohle dokáží pouze mikroskopy se sondou.

Elektronové mikroskopy mají několik částí. Tubus je část, kde jsou uloženy čočky. Na rozdíl od čoček v optickém mikroskopu jsou tyto čočky tvořeny solenoidy (cívky s mnoha závitů), které generují podle potřeby elektromagnetické pole. Změny těchto polí umožňují zaostřování. Dále je pak tubus vybaven několika vakuovými pumpami. Ty jsou tu hlavně proto, aby nedocházelo ke srážkám elektronů s molekulami vzduchu a izolovalo katodu s anodou od sebe, aby nedošlo mezi nimi k elektrickému výboji. Ještě se zde nachází antikontaminační komůrka, která je kryogenicky chlazená, určena ke kondenzaci zbylých látek ve vytvořeném vakuu. Jedná se například od odpařený olej a mazivo z vakuových pump. Poslední, a nejdůležitější, součástí tubusu je elektronové tryska, někdy nazývaná elektronové dělo. Existuje několik typů, ale většinou se používá termoemisní typ podobný rentgenové tubě. Zde je rozdíl v tom, že mezi anodou a katodou je generováno elektromagnetické pole, které soustředí elektrony dírou anody, dále do elektronových čoček tubusu a ke vzorku. Tyto elektromagnetické čočky fungují téměř stejně jako čočky optické s jedním rozdílem, že se průchodem proudu zahřívají. Kvůli jejich podobnosti tyto čočky trpí obdobnými vadami jako jejich optické sestry. Systém na uložení vzorku se už, ale liší dle typu mikroskopu. Proto dále budou popsány dva hlavní

typy. Vzhledem k tomu, že na vzorek dopadají urychlené elektrony, může být mikroskop přidáním detektorů zároveň používán k analýze rentgenovými metodami.

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je ten typ, který používá elektronů odražených nebo sekundárně vyzářených. Jedná se tedy o metodu, kde je vzorek umístěn na odražedlo. Odrážené elektrony jsou pak zachyceny detektorem umístěným na straně od odražedla. To je pohyblivé ve dvou osách a jde s ním natáčet v různých úhlech. Tato metoda je výhodná svojí ostrostí a nižšími nároky na přípravu vzorku. Tento typ je možné kombinovat s rentgenovými technikami. U této metody jde pomocí standardů určit i kvalitativní složení.

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) tento typ byl prvním typem komerčně dostupného mikroskopu. Funguje na principu průchodu elektronů vzorkem a prošlé elektrony dopadají na fluorescenční materiál na kterém se tvoří svítivý vzorec. Ten je pak nahráván digitální kamerou a posílán do počítače na vyhodnocení. Tato technika má větší rozlišovací schopnost než předchozí, ale větší nároky na přípravu vzorku. Také vyžaduje větší energii na vytvoření rychleji letících elektronů, aby došlo k penetraci vzorku. [29] [30]



Obrázek 8. Porovnání elektronových mikroskopů [30]

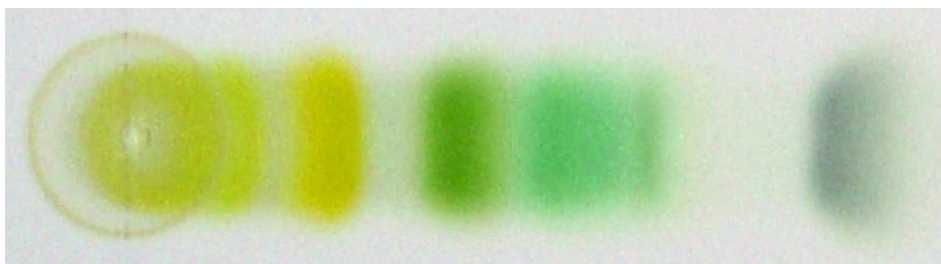
Teplotně programovatelná desorpce (TPD) nebo někdy označována jako teplotní desorpční spektroskopie je technika používaná k určení množství a povrchu adsorbátu. Předem známý plyn nebo směs plynů je adsorbována na vzorek pevné látky. V testovací aparatuře je poté

snížen tlak a vzorek je postupně dle programu zahříván. Jsou zaznamenány změny tlaku do desorpčního spektra. Desorbované plyn/y mohou být analyzovány hmotnostní spektrometrií. Ze získaného spektra jde získat informace o množství, agregaci částic a velikosti aktivační energie desorpce. Zde byla použita k identifikaci a kvantitativní analýze Lewisových a Brønstedových bazických center. [31]

Termogravimetrická analýza (TGA = Thermogravimetric analysis) je metoda, při které je měřena hmotnost vzorku v závislosti na teplotě. Nejčastěji je vzorek vážen přímo v peci, kde je řízeně zvyšována teplota. Změny v hmotnosti jsou zaznamenávány na termografickou křivku. Z ní poté lze určit různé vlastnosti vzorku. Z termografického měření lze určit složení vzorku, tepelnou stálost, tepelný rozklad a jeho produkty. Provádí se buď po atmosférou, nebo pod inertním plynem (dusík, argon). Zde byla užita k pozorování průběhu kalcinace hydrotalcitů. [32]

2.6.2. Charakterizace produktů reakce

Chromatografie je název pro velkou skupinu analytických metod využívající stejný fyzikálně-chemický princip rozdělení fází. Používají se jak k separaci látek, tak ke kvantitativní analýze. První zmínka o chromatografii je v publikaci od ruského botanika Michaela Cvětá. Ten jí použil k rozdělení chlorofylu a karotenů na koloně z uhlíčanu vápenatého. Tato metoda byla dlouho považována za vyvrácenou, protože němečtí vědci se pokoušeli jeho metodu ověřit, avšak použili špatnou koncentraci rozpouštědla. Až teprve v roce 1929, deset let po jeho smrti, byla chromatografie oživena. Od té doby to je jedna z nejpoužívanějších metod analytické chemie. [33]



Obrázek 9. Chromatogram chlorofylu [34]

Chromatografických metod je celá řada, několik pojmů mají však společných. Analyt je směs, která má být analyzována či rozdělena. Mobilní fáze, jinak také eluent, jak název napovídá je pohyblivá fáze systému. Tato fáze nese směs systémem. Stacionární fáze je nepohyblivá a zpomaluje či zadržuje část směsi. Separace potom probíhá na základě rozdílné distribuci složek směsi mezi fázemi. Je způsobena opakovaným ustalováním koncentrací mezi fázemi. Tento jev

je způsoben interakcí látek ve směsi se stacionární fází. Může jít o rozpouštění, absorpci nebo adsorpci v závislosti na skupenství fázi.

Velké množství chromatografických technik lze rozdělit dle dvou hlavních kritérií:

- Dle uspořádání.
 - Plošná chromatografie.
 - Kolonová chromatografie.
- Dle skupenství mobilní fáze.
 - Plynová chromatografie.
 - Kapalinová chromatografie.

V rámci této práce je podstatná plynová chromatografie. Zde je plyn mobilní fází. Tento plyn nijak nereaguje ani se analyzovanou směsí, ani se stacionární fází na rozdíl od chromatografie kapalinové. Jako nosné plyny se nejčastěji používají vodík, helium, argon, dusík nebo oxid uhličitý. Je nutné mít průtok co nejstabilnější, proto nedílnou součástí je regulátor toku.

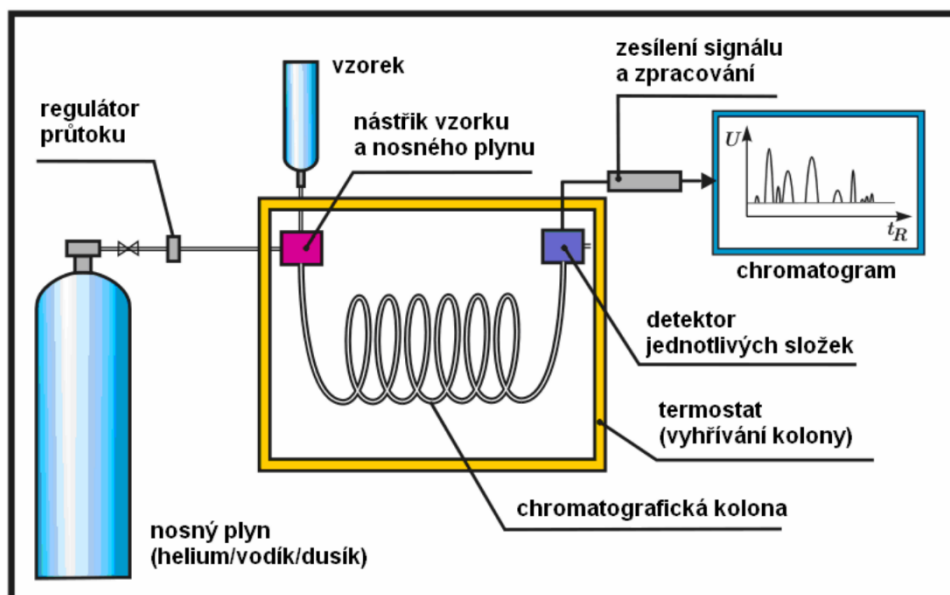
Tabulka 2. Výhody a nevýhody nosných plynů GC [35]

Plyn	Výhody	Nevýhody
Vodík	<ul style="list-style-type: none"> • Levný • Velmi efektivní při velkých průtocích 	<ul style="list-style-type: none"> • Výbušný se vzduchem • Redukční vlastnosti
Dusík	<ul style="list-style-type: none"> • Levný • Inertní 	<ul style="list-style-type: none"> • Velmi pomalý, efektivní pouze při malých průtocích
Helium	<ul style="list-style-type: none"> • Inertní • Středně efektivní při středních průtocích 	<ul style="list-style-type: none"> • Drahé

Nástřikový port je místo, kde dochází k vpravení vzorku do plynového chromatografu a dále do kolony. Typ toho portu se odvíjí od skupenství vzorku. Pokud je vzorek kapalný musí mít port dostatečnou teplotu, aby došlo k okamžitému odpaření. Proto je vzorek někdy potřeba derivatizovat, protože ne všechny látky přecházejí na plynné skupenství v teplotách, které jsou dosažitelné na plynových chromatografech. Nástřik může být prováděn ručně, ale většina chromatografů je vybavena automatickým autosamplerem. Ten mnohdy umožňuje analýzu několika vzorků za sebou.

Vstříknutý vzorek je nosným plynem unášen dále do kolony. Kolony mohou být v mnoha provedeních, někdy až přesně specializované na jednu látku. Provedení umístěné stacionární fáze je mnoho druhů, ale kolony se dají popsat dle dvou základních parametrů. Jedním je selektivita, což se dá chápat jako podíl afinit jednotlivých složek k stacionární fázi. A druhým je polarita, popisující interakci s ostatními látkami na základě jejich polárních vlastností. Polární látky mají vysokou retenci na polárních kolonách a naopak.

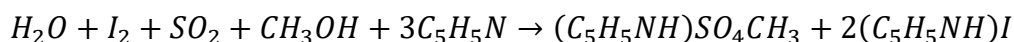
Poslední součástí je detektor. Těch je také mnoho druhů lišící se citlivostí a principy. Zde bude pouze popsán detektor použitý v této práci. Tím je plamenově-ionizační detektor (FID). Ten funguje na principu ionizace vystupujících látek z kolony a následném měření vodivosti spalin. To způsobuje, že je neselektivní. Detekuje téměř všechny organické látky s výjimkou methanolu a kyseliny mravenčí. Na druhou stranu je velmi jednoduchý a levný jak na pořízení, tak na provoz. [35] [36]



Obrázek 10. Schéma plynového chromatografu [36]

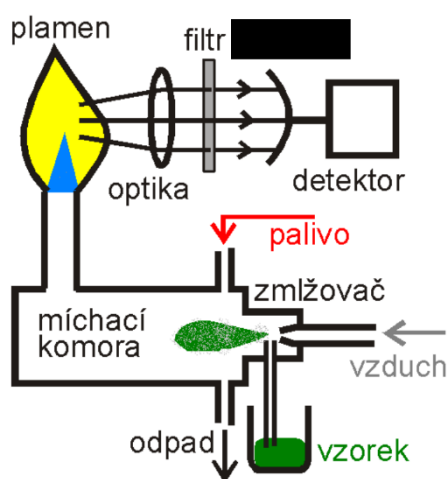
Stanovení obsahu vody v oleji jak v produktu, tak i ve výchozích látkách je podstatnou metodou. Primárně se používá pro homogenní katalýzu, neboť se v produktu nachází více vody. Zde obsah vody souvisí s vedlejšími zmýdelňovacími reakcemi. K určení obsahu vody jsou používány dvě hlavní metody. První je infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Ta je z nich tou rychlejší a levnější. Jedná se o měření prováděné v kyvetě a může být provedeno i na přenosném přístroji. I přes značnou nepřesnost je dostatečná při měření vody v olejích, a proto je tato metoda převážně používána v průmyslu. Stanovení titrací dle Karl-Fischerova je až 1000krát přesnější a pro potřeby laboratoří vhodnější. I s použitím automatického titrátoru se jedná o časově náročnější způsob. Titraci lze provést jak volumetricky, tak

coulometricky. Coulometrická metoda je samozřejmě přesnější z těchto dvou ale náročnější na vybavení. Principem je jodometrická titrace a její celková rovnice je značně složitá, a proto se používá zjednodušený zápis.



Výhodou toho zápisu je jeho stechiometrického vyjádření. To znamená, že jeden mol jódu reaguje s právě jedním molem vody. Při potenciometrické indikaci u bodu ekvivalence dochází prudkému snížení proudu. Z prošlého náboje se pak pomocí Faradayova zákona vypočítá spotřebovaný jód. [37] [38]

Plamenová fotometrie je metoda používající princip emisní spektrální analýzy. Funguje tak, že volné atomy v plynném stavu při excitaci vydávají čárové spektrum. To je způsobeno klesáním excitovaných elektronů zpět na nižší energetické hladiny. Ty přitom totiž přebytečnou energii uvolňují ve formě fotonů. V závislosti na různé konfigurace elektronových orbitalů prvků, elektrony vydávají fotony o specifických vlnových délkách. Excitace je dosaženo rozprašením aerosolu vzorku do plamene. Zde se roztok odpaří a dojde k disociaci sloučenin vzorku vlivem tepla a elektrony volných atomů jsou excitovány. Vznikající emise záření je pomocí filtrů převedena na monochromatické a dále směřováno na detektor. Tato metoda je velmi vhodná k stanovování kvality a kvantity alkalických kovů a kovů alkalických zemin. V kontextu této práce byla použita k ověření stálosti katalyzátoru skrze jeho přítomnost produktu. Je více využívána při katalýze homogenní. [39]



Obrázek 11. Schéma plamenové fotometrie [40]

3. Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Tabulka 3. Použité chemikálie

Název	Výrobce	Vzorec	M _m [g/mol]
Methanol	Lach-ner s.r.o	CH ₃ OH	32,04
Ceresol 5 l	Glencore Agriculture Czech s.r.o.	-	-
n-Hexan	Penta s.r.o.	C ₆ H ₁₄	86,18
Derivatizační činnidlo	J&K Scientific GmbH	N-methyl-N- (trimethylsilyl)	-

3.2 Transesterifikace

Příprava reakční směsi

První krokem přípravy byla úprava hydrotalcitu v třecí misce. To bylo z důvodu dosažení co největšího aktivního povrchu. Poté následovala kalcinace v peci. Z pokojové teploty byl hydrotalcit ohříván rychlostí 5 °C/min na 500°C, kde byla teplota držena po dobu tří hodin. Vychladlý kalcinovaný směsný oxid byl v případě přebývajících velkých zrn znovu rozemlet na co nejjemnější prášek. Z takto upraveného oxidu byl odvážen 1 g. Vážení probíhalo na analytických vahách s přesností na 0,001g. Oxid při vážení sypán na filtrační papír, jehož váha nebyla počítána. Poté byl materiál přesunut do 300ml teflonového kelímku. K směsnému oxidu bylo na digitálních vahách, o přesnosti 0,01g, naváženo 25 gramů methanolu a stejné množství oleje. Kelímek byl pak vložen do spodní odnímatelné části reaktoru a ta byla připojena zpět k vrchní části reaktoru. Obě části byly několika prvky k sobě zajištěny a důkladně utěsněny. Dále pak bylo topné hnízdo reaktoru nasunuto na jeho spodní část. Chladicí voda byla puštěna, aby počítač reaktoru mohl regulovat teplotu. Počítač byl také zapnut a byly nastaveny otáčky na 300 otáček za minutu. Výhřev byl nastaven na 120°C

Průběh reakce

Nejdříve bylo vyčkáno na vyhřátí reakční směsi na 120°C. Po dosažení požadované teploty bylo zapnuto míchadlo rychlostí 300 otáček za minutu. Došlo k poklesu teploty důsledkem homogenizace směsi. Bylo vyčkáno na vyrovnání teploty na původní úroveň a spuštěn odpočet 6 hodin. V průběhu reakce bylo plánováno odebírat vzorky. Ale u druhého odběru došlo

k výskytu katalyzátoru v odebraném vzorku a následnému ucpání frity. Odebírání průběžných vzorků byly zkoušeno několikrát vždy s podobným výsledkem. Proto od této části práce bylo odstoupeno a nebyly získány jakékoliv užitečné výsledky. Reakce byla po 6 hodinách ukončena.



Obrázek 12. Vysokotlaký reaktor Parr

Zpracování reakční směsi

Spodní část reaktoru byla chlazena a po přiblížení tlaku uvnitř bylo ventilem vypuštěn zbývající tlak metanolových par. Reaktor byl otevřen a jeho spodní část dále schlazena, aby šel vyjmout kelímek. To nebylo vždy možné. Reakční směs byla převedena na filtrační aparaturu. Katalyzátor byl odfiltrován za sníženého tlaku (3,2 kPa). Po odfiltrování byla filtrační aparatura odstraněna a baňka s filtrátem zaslepena. Dále byla provedena destilace zbylého metanolu ve směsi za stejného sníženého tlaku a zvýšené teploty (80°C). Směs byla v průběhu destilace míchána. Destilace byla ukončena až uběhlo 10 minut od pozorovatelného varu a odpařování metanolu ze směsi. Produkt destilace byl převeden do dělicí nálevky.

Analýza produktu

Po několika dnech, aby se případné fáze oddělily, bylo pipetou odebráno přibližně 300 mg esterové fáze na analýzu. Glycerolová fáze se tvořila, avšak ve velmi malém množství v porovnání s katalýzou homogenní. Její objem se odhadem pohyboval od 0,05 až po 0,2 ml. Odebraná esterová fáze byla převedena do lékové baňky. K ní bylo přidáno 100 μ l derivatizačního činidla (N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid). Připravený roztok byl 10 minut třepán na automatické třepačce. Po protřepání byl roztok zředěn 8 ml n-heptanu a

znovu promíchán. Tento roztok byl pak převeden do lahvíček určených pro autosampler plynového chromatografu. Analýza byla prováděna na přístroji GC 2010 společnosti Shimadzu. Dávkoval se 1 μ l Hamiltonovou stříkačkou. Bylo postupováno, dle již předem vytvořené kalibrační křivky určené k detekci mono-, di-, triacylglyceridů, methylesterů a volného glycerolu.

Program nastavený pro analýzu by následující. Nástřik probíhal po dosažení teploty 80°C. Poté byla teplota zvyšována rychlostí 20°C za minutu do dosažení teploty 160°C. Poté byla rychlost ohřevu zpomalena na 10°C/min. Po dosažení teploty 280°C byla rychlost zahřívání znovu navýšena. Tentokrát na 35°C/min. V 19 minutě teplota dosáhla maxima (350°C) a byla udržována na této hodnotě až do konce měření v 33 minutě od vstřiku vzorku. Výsledná eluční křivka byla vyhodnocena softwarem dodaným výrobcem chromatografu.



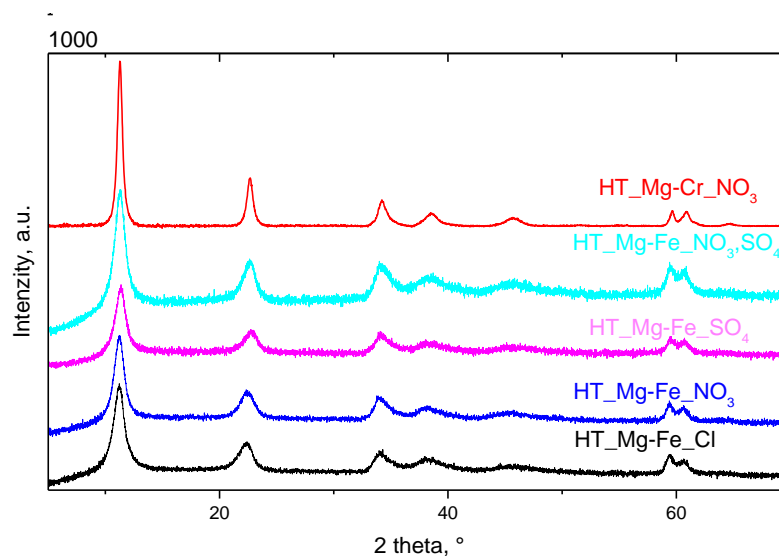
Obrázek 13. Plynový chromatograf GC-2010 Shimadzu

4. Výsledky a diskuze

V následující části práce budou různé typy katalyzátorů rozlišovány dle kovů a iontů solí prekurzorů. Zkratka HT označuje hydrotalcit a HTc z něho připravený směsný oxid. Dále pak jsou v označení uvedeny kationty kovů. Poté následují anionty solí, ze kterých byly připraveny. Pokud je uveden jenom jeden aniont, byl použit pro soli obou kovů. Například Mg-Fe směsný oxid připravený z dusičnanu hořečnatého a síranu železnatého bude označen: HTc_Mg-Fe_NO₃, SO₄.

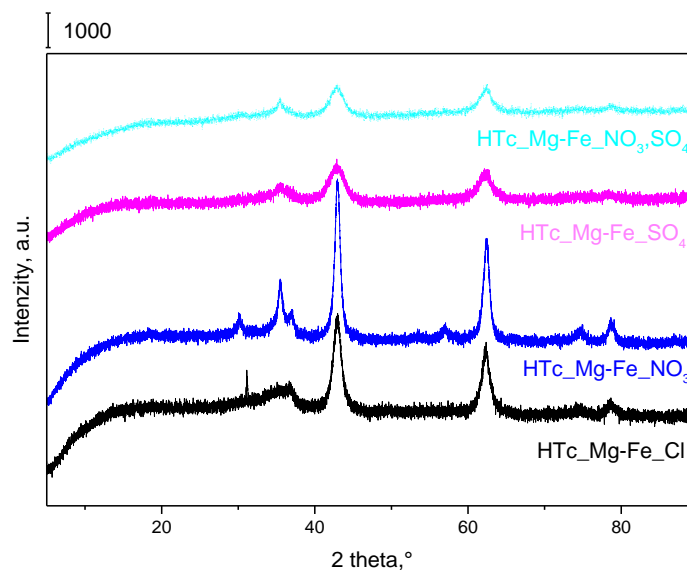
4.1 Charakterizace katalyzátorů

Použité hydrotalcity a směsné oxidy byly analyzovány práškovou rentgenovou difrakcí. U hydrotalcitů, difrakční linie (obrázek 14) byly pozorovány v úhlech 11.6, 23.2, 34.1, 38.2 a 60.9°. Tyto hodnoty jsou typické pro dvojrstvé struktury, což potvrzuje jejich přítomnost. [41]



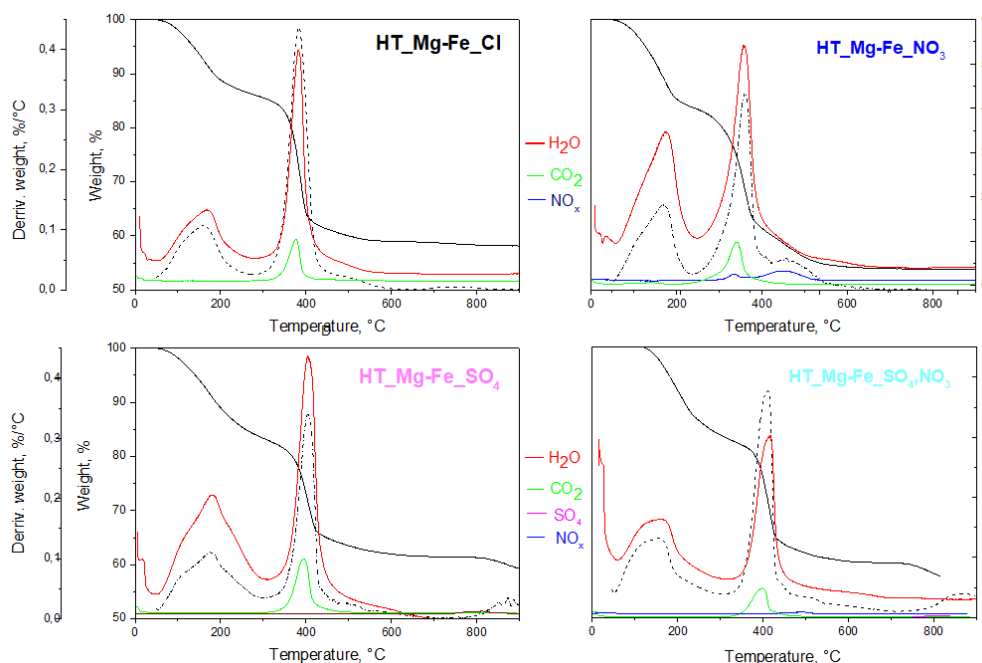
Obrázek 14. Difraktogram hydrotalcitů

Analýza směsných oxidů toutéž metodou (obrázek 15), vykazovala velké píky v úhlech 43.0 a 62.5°, což je typické pro fázi složenou z MgO. To potvrzuje vznik směsných oxidů při kalcinaci. Katalyzátory připravené z prekurzorů NO₃ a Cl dosahují větších píku než ostatní, což znamená, že podíl krystalické fáze MgO je větší.



Obrázek 15. Difraktogram směsných oxidů

Proces kalcinace byl také sledován termogravimetrickou metodou (obr 16). Byly pozorovány tři kroky, které byly charakterizovány různými teplotami (kapitola 2.5.2). V prvním kroku byla desorbována voda z povrchu a mezivrstvy hydrotalcitu (teplota okolo 180°C). Druhý krok byl charakterizován únikem vody tvořenou OH skupinami mezi kationty kovů, byla také zaznamenána desorpce oxidu uhličitého. To probíhalo za teploty okolo 400°C. Třetí krok nebyl u všech vzorků přítomný a z výsledků hmotnostní spektroskopie ho lze připsat rozpadu ostatních aniontů v mezivrstvách. Teploty se pro jednotlivé kroky u různých katalyzátorů lišili, ale princip byl pro všechny stejný.



Obrázek 16. Termogravimetrické křivky při zahřívání

4.2 Výtěžky transesterifikace jednotlivých katalyzátorů

Připravená směs methylesterů byla po rozdělení v dělicí baňce analyzována na GC. Plocha pod píky odpovídajícím methylesterům byla sečtena a pomocí softwaru chromatografu vyhodnocena na výtěžek v hmotnostních procentech. Uvedeny jsou v následující tabulce:

Tabulka 4. Výtěžky jednotlivých katalyzátorů

Katalyzátor	Podíl methylesterů [hm. %]
Mg-Fe_Cl	24,0
Mg-Fe_SO ₄	28,1
Mg-Al_NO ₃	33,3
Mg-Cr_NO ₃	20,8
Mg-Ga_NO ₃	25,6
Mg-Fe_NO ₃ _SO ₄	39,0
Mg-Fe_NO ₃	35,5
Mg-Fe_SO ₄ _NO ₃	44,9

Podíly methylesterů jsou relativně malé, ale cílem bylo porovnat katalytickou aktivitu různých typů směsných oxidů. Hlavně byla pozornost soustředěna na různé kombinace hořčíku s dalšími kovy, popřípadě kombinace Mg-Fe připravené z různých prekurzorů. Největší katalytickou aktivitu má Mg-Fe_SO₄_NO₃, důvodem může být vysoký počet bazických center, zejména vysoký specifický povrch, protože heterogenní katalýza u směsných oxidů je tímto faktorem nejvíce limitována.

5. Závěr

Ať se v dohledné době technologie budou vyvíjet jakkoliv, organická paliva budou vždy nejvýhodnější z důvodu své energetické hustoty. Bionafta a bioethanol jako všechny alternativní automobilová paliva mají své výhody i nevýhody. Zatímco jsou oproti svým fosilním protějškům méně toxická, jejich produkce je velmi problematická. Soutěží totiž částečně o půdu, která je potřeba k produkci potravin. Velmi pravděpodobně nikdy nebude možné pokrýt celou spotřebu automobilových paliv náhradami biologického původu. Co však biopaliva umožňují je využít část odpadních produktů zemědělského, dřevařského a potravinářského průmyslu k doplnění paliv současných.

Transesterifikace je v současnosti v průmyslovém měřítku prováděna alkalickou homogenní katalýzou, protože je v tuto dobu nejefektivnější a nejlevnější. Její hlavní nevýhodou je ztráta katalyzátoru. A zde se naskytuje možnost potencionálního využití katalýzy heterogenní. Ta je sice náročnější na technické provedení procesu a dražší na přípravu katalyzátoru, ale ten lze použít opakovaně. Nedosahuje tak vysokých výtěžků jako homogenní, ale nespotřebovává alkalické hydroxidy ke katalýze, a je tudíž ekologicky šetrnější.

Bylo testováno 8 různých směsných oxidů v modelové transesterifikační reakci a byl měřen výtěžek methylesterů. V práci byly uvedeny základní charakterizace některých testovaných směsných oxidů. Avšak analýza souvislosti jejich struktury s katalytickou aktivitou jsou nad rámec této práce. Testované směsné oxidy vykazovali přibližné výtěžky v rozmezí od 24 % do 45 %. Nejvyšší výtěžek vykazoval směsný oxid $\text{Mg-Fe-Cl}_2, \text{SO}_4$. To je téměř o polovinu méně, než lze dosáhnout u katalýzy homogenní. To může být způsobeno vysokým počtem bazických center a velkým specifickým povrchem. Z výtěžků lze usuzovat, že žádný z nich není vhodný k použití v průmyslovém provedení.

6. Použitá literatura a zdroje

- [1] <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0001:0015:EN:PDF> (2.3.2019)
- [2] Coronado, C. R., de Carvalho Jr, J. A., & Silveira, J. L. (2009). Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. *Fuel Processing Technology*, 90(2), 204-211.
- [3] Tsiliyannis, C. A. (2016). Emissions and power losses due to biofuel or biomass nitrogen: Assessment and prevention mechanisms. *Energy & Fuels*, 30(11), 9396-9408.
- [4] Huang, W. D., & Zhang, Y. P. (2011). Energy efficiency analysis: biomass-to-wheel efficiency related with biofuels production, fuel distribution, and powertrain systems. *PLoS One*, 6(7), e22113.
- [5] Matějovský, V. (2005). *Automobilová paliva*. Grada Publishing as.
- [6] Trejo-Zárraga, F., de Jesús Hernández-Loyo, F., Chavarría-Hernández, J. C., & Sotelo-Boyás, R. (2018). Kinetics of Transesterification Processes for Biodiesel Production. In *Biofuels-State of Development*. IntechOpen.
- [7] Hájek, M.: *Teorie a praxe transesterifikace rostlinných olejů*. Habilitační práce. Univerzita Pardubice, 2014
- [8] Šnajdarová, V.: *Studium Ca-Al směsných oxidů pro přípravu metylesterů rostlinných olejů*. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, 2014
- [9] Čapek, L.: *Heterogenní katalýza*. Univerzita Pardubice. 2015, s. 40-42.
- [10] Berg, J. M., Tymoczko, J. L., & Stryer, L. (2002). Glucose 6-phosphate dehydrogenase plays a key role in protection against reactive oxygen species. *Biochemistry*, 5th edition. In Jeremy M Berg, John L Tymoczko, and Lubert Stryer editors, New York: WH Freeman, 854-857.
- [11] Narasimharao, K., Lee, A., & Wilson, K. (2007). Catalysts in production of biodiesel: a review. *Journal of biobased materials and bioenergy*, 1(1), 19-30.
- [12] Mills, S. J., Christy, A. G., Génin, J. M., Kameda, T., & Colombo, F. (2012). Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. *Mineralogical Magazine*, 76(5), 1289-1336.
- [13] Jakubíková, B., and F. Kovanda. "Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicíně." *Chemické listy* 104 (2010): 906-912.
- [14] Rives, V. (2001). *Layered double hydroxides: present and future*. Nova Publishers.
- [15] <https://www.a-diamond.cz/nase-novinky/hydrotermalni-synteza/> (3.6.2019)
- [16] Lagarón, J-M. "Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging." *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*. Woodhead Publishing, 2011. 1-28.
- [17] He, J., Wei, M., Li, B., Kang, Y., Evans, D. G., & Duan, X. (2006). Preparation of layered double hydroxides. In *Layered double hydroxides* (pp. 89-119). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [18] <https://www.definitions.net/definition/mixed+oxide> (3.6.2019)
- [19] Kocík, J.: *Využití směsných oxidů pro transesterifikaci a aldolovou kondenzaci*. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, 2018

- [20] Yang, W., Kim, Y., Liu, P. K., Sahimi, M., & Tsotsis, T. T. (2002). A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. *Chemical Engineering Science*, 57(15), 2945-2953.
- [21] Kratochvíl, B., Hušák, M., Brynda, J., & Sedláček, J. (2008). Co nabízí současná RTG strukturní analýza. *Chem. Listy*, 102, 889-901.
- [22] Autor: Aida – my own camera, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4021221> (14.6.2019)
- [23] https://www.wikiskripta.eu/w/Rentgenov%C3%A1_difrak%C4%8Dn%C3%AD_anal%C3%BDza (14.6.2019)
- [24] Čičmanec, P., Hájek, M., Drobná, H., & Frolich, K. (2016). Fyzikální chemie pro bakalářské studium. Univerzita Pardubice.
- [25] Současné trendy v RTG difrakční analýze. Prezentace VŠCHT. Maixner, J. Dostupné online: <https://clab.vscht.cz/files/uzel/0027611/C84vTU4szktVKClKzUupVChTCAPxV0jJTCtKzE7Oy1RIzEvMqaxKBQA.pdf?redirected> (14.6.2019)
- [26] <http://www.oxford-diffraction.com/img/instruments/synerg01.jpg> (14.6.2019)
- [27] X-ray Powder Diffraction (XRD) Dutrow, B., Clark, C. Učební text. Dostupné online z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [28] X-Ray Fluorescence (XRF) Wirth, K. Purdue University, Indianapolis. Učební text. Dostupné online z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html
- [29] Kubínek, R., Šafářová, K., Vůjtek, M., Elektronová mikroskopie. Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.
- [30] http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html (14.6.2019)
- [31] De Jong, A. M., and J. W. Niemantsverdriet. "Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures." *Surface Science* 233.3 (1990): 355-365.
- [32] Rosický, J. "Termická analýza." UK, Praha (1989).
- [33] Livengood, J. "Why was MS Tswett's chromatographic adsorption analysis rejected?." *Studies in History and Philosophy of Science Part A* 40.1 (2009): 57-69.
- [34] In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-06-14]. Flo~commonswiki [CC BY-SA 2.5] (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5>) Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d4/Chromatography_of_chlorophyll_-_Step_7.jpg
- [35] Chromatografické metody. Nikolova, I. Český hydrometeorologický ústav. Učební text. Dostupné online z: http://physics.ujep.cz/~mkormund/P219/chromatograficke_metody_2014.pdf (14.6.2019)
- [36] Štulík, K. Analytické separační metody. Karolinum, 2004.
- [37] https://www.machinerylubrication.com/Read/29799/water-in-oil?utm_source=feedburner&utm_medium=feed&utm_campaign=Feed%3A+noria%2Fmachinerylubrication%2Fmain+%28ML+Home+Page%29 (14.6.2019)

- [38] Katedra analytické chemie. Univerzity Palackého v Olomouci. Učební text. Dostupné online z: http://www.ach.upol.cz/user-files/files/Jodometricke_stanoveni_vody_KF.pdf (14.6.2019)
- [39] Uden, P. Element-specific chromatographic detection by atomic emission spectroscopy. Vol. 479. Washington, DC: American Chemical Society, 1992.
- [40] Spektrální metody pro prvkovou analýzu léčiv – optická atomová spektroskopie. Prezentace. Matějka, P. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Učební text. Dostupné online z: <http://fchi-oppa.vscht.cz/uploads/OPPA/Leciva-spek-uvod-04-AAS-AES.pdf>
- [41] Frolich, K., Vávra, A., Kocík, J., Hájek, M., & Jílková, A. (2019). The long-term catalytic performance of mixed oxides in fixed-bed reactors in transesterification. *Renewable Energy*, 143, 1259-1267.
- [42] http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm Bionafta - Poster katedry fyzikální chemie při fakultě chemicko-technologické univerzity Pardubice. Dostupné online. (5.5.2019)