

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

**CuZnAl směsné oxidy pro selektivní hydrogenolýzu glycerolu na
propan-1,2-diol**

Bc. Jáchym Mück

Diplomová práce

2019

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jáchym Mück**
Osobní číslo: **C17506**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**
Název tématu: **CuZnAl směsné oxidy pro selektivní hydrogenolýzu glycerolu na propan-1,2-diol**
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. Na základě rešerše z odborné literatury popište možnosti valorizace glycerolu jako vedlejšího produktu při výrobě bionafty. Nastiňte potenciál směsných oxidů na bázi hydrotalcitů jakožto katalyzátorů pro hydrogenolýzu glycerolu.
2. Připravte sérii CuZnAl hydrotalcitů/směsných oxidů lišící se molárním poměrem kovů a pomocí vybraných charakterizačních technik popište jejich strukturní a povrchové vlastnosti.
3. Otestujte katalytickou aktivitu připravených oxidů v hydrogenolýze glycerolu. Studujte vliv složení CuZnAl oxidu na konverzi glycerolu a selektivitu na žádaný produkt propan-1,2-diol.
4. Diskutujte získaná katalytická data v souvislosti s daty z charakterizace materiálu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Karel Frolich, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Jaroslav Kocík

Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s.

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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. 9/2012 Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 10. 5. 2019

Bc. Jáchym Mück

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych velice rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Karlu Frolichovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a čas věnovaný při přípravě a zpracování této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat společnosti UniCRe - Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum a.s. za možnost využití její infrastruktury a především zaměstnancům, jmenovitě: Ing. Jaroslavu Kocíkovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Kolenovi, CSc. a Daně Kunrtové za pomoc, odborné rady a především přátelské přijetí do pracovního kolektivu. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině, přítelkyni a přátelům za povzbuzení, podporu a trpělivost během celého studia.

ANOTACE

CuZnAl směsné oxidy se jeví jako vhodné katalyzátory pro selektivní hydrogenolýzu glycerolu na propan-1,2-diol. V této diplomové práci je pozornost zaměřena na syntézu CuZnAl hydrotalcitů s různým molárním poměrem kovů jako prekurzorů pro CuZnAl směsné oxidy. Práce se dále věnuje charakterizaci připravených hydrotalcitů, směsných oxidů a redukovaných směsných oxidů s využitím vybraných instrumentálních metod. Nakonec je pozornost směřována k využití redukovaných forem CuZnAl směsných oxidů jako katalyzátorů při hydrogenolýze glycerolu ve vsádkovém reaktoru. Cílem této práce je popsat vliv molárního poměru kovů CuZnAl směsných oxidů na jejich strukturní, redoxní a kyselé vlastnosti a související aktivitu v hydrogenolýze glycerolu – konverzi glycerolu a selektivitu na propan-1,2-diol.

KLÍČOVÁ SLOVA

CuZnAl směsný oxid, molární poměry kovů, redoxní a kyselé vlastnosti, hydrogenolýza glycerolu, propan-1,2-diol

TITLE

CuZnAl mixed oxides for selective hydrogenolysis of glycerol to propane-1,2-diol

ANNOTATION

CuZnAl mixed oxides seem like suitable catalytic converters for selective hydrogenolysis of glycerol to propane-1,2-diol. In this diploma thesis, the main attention is given on to synthesis of CuZnAl hydrotalcites with various metal molar ratio as precursors for CuZnAl mixed oxides. The thesis is also devoted to the characterization of prepared hydrotalcites, mixed oxides and reduced mixed oxides with the utilization of selected instrumental methods. At last, the attention is directed at the application of CuZnAl reduced forms of mixed oxides as catalytic converters during hydrogenolysis of glycerol in a batch reactor. The aim of this thesis is to describe the impact of metal molar ratio CuZnAl mixed oxides to their structure, redox and acid characteristics and related activity in hydrogenolysis of glycerol - conversion of glycerol and selectivity to propane-1,2-diol.

KEYWORDS

CuZnAl mixed oxide, molar ratio of metal ions, redox and basic properties, hydrogenolysis of glycerol, propane-1,2-diol

OBSAH

0. Úvod.....	13
1. Teoretická část	15
1.1. Katalýza.....	15
1.2. Hydrogenolýza glycerolu	16
1.2.1. Propan-1,2-diol	17
1.3. Vstupní suroviny	18
1.3.1. Glycerol	18
1.3.2. Vodík	18
1.4. Hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol	19
1.5. Hydrotalcity.....	20
1.5.1. Struktura a vlastnosti	20
1.5.2. Syntéza.....	21
1.5.3. Použití	22
1.6. Směsné oxidy	22
1.6.1. Vlastnosti a použití	22
1.6.2. CuZnAl směsný oxid	22
1.7. Charakterizační techniky.....	23
1.7.1. Rentgenová difrakční analýza.....	23
1.7.2. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	24
1.7.3. Fyzikální adsorpce N ₂	24
1.7.4. Termogravimetrická analýza	26
1.7.5. Teplotně programované techniky	27
1.8. Analýza produktů z hydrogenolýzy glycerolu	29
1.8.1. Plynová chromatografie	29
2. Experimentální část.....	30
2.1. Syntéza hydrotalcitů.....	30
2.2. Příprava směsných oxidů	31
2.3. Charakterizace CuZnAl materiálů.....	31
2.3.1. XRD	31
2.3.2. ICP-OES	31
2.3.3. Fyzikální adsorpce N ₂	32
2.3.4. TGA-MS	32
2.3.5. Teplotně programované techniky	32

2.4. Hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol	35
3. Výsledky a diskuze:	38
3.1. Vlastnosti CuZnAl katalyzátorů.....	38
3.1.1. Chemické složení	38
3.1.2. Struktura.....	39
3.1.3. Teplotní transformace CuZnAl hydrotalcitů.....	42
3.1.4. Strukturní vlastnosti.....	44
3.1.5. Redukční vlastnosti.....	46
3.1.6. Acidobazické vlastnosti	50
3.2. Hydrogenolýza glycerolu	56
4. Závěr	63
Seznam použité literatury	65

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 Schéma energetického průběhu homogenní reakce $A + B \rightarrow AB$ (červená křivka – nekatalyzovaná reakce, černá křivka – katalyzovaná reakce)	15
Obrázek 2 Možnosti průmyslového využití propan-1,2-diolu	17
Obrázek 3 Reakční schéma A, Výroba propylenoxidu B, Výroba propan-1,2-diolu	17
Obrázek 4 Reakční schéma transesterifikace a saponifikace	18
Obrázek 5 Jedno z předpokládaných reakčních schémat hydrogenolýzy glycerolu	20
Obrázek 6 A, Koordinace hydroxidových skupin okolo atomu kovu B, Vrstevnatá struktura hydrotalcitu [26](upraveno)	21
Obrázek 7 Grafické znázornění Braggovy podmínky pro řád difrakce 1 [37]	24
Obrázek 8 Šest typů adsorpčních izoterm [39]	25
Obrázek 9 Schéma zařízení pro TGA	27
Obrázek 10 Schéma plynového chromatografu	29
Obrázek 11 Srážecí aparatura pro přípravu hydrotalcitů	30
Obrázek 12 TP aparatura Micromeritics AutoChem II 2920	33
Obrázek 13 Schéma pro měření H_2 -TPR	34
Obrázek 14 Schéma pro měření NH_3 -TPD	35
Obrázek 15 Schéma vsádkového tlakového reaktoru	35
Obrázek 16 Vsádkový reaktor (Parr instrument company)	36
Obrázek 17 GC Agilent Technologies 7890A s autosamplerm	37
Obrázek 18 Difraktogramy CuZnAl hydrotalcitů	39
Obrázek 19 Difraktogramy CuZnAl směsných oxidů	41
Obrázek 20 Difraktogramy CuZnAl redukovaných (aktivovaných) směsných oxidů	42
Obrázek 21 TGA a DTGA křivky CuZnAl hydrotalcitů	43
Obrázek 22 A,C - adsorbční izotermie CuZnAl směsných oxidů, redukovaných směsných oxidů B,D - distribuce pórů CuZnAl směsných oxidů, redukovaných směsných oxidů	45
Obrázek 23 H_2 -TPR křivky CuZnAl směsných oxidů	47
Obrázek 24 H_2 -TPR křivky CuZnAl směsných oxidů a re-oxidovaných směsných oxidů	49
Obrázek 25 NH_3 -TPD křivky CuZnAl směsných oxidů	51
Obrázek 26 Normované NH_3 -TPD křivky CuZnAl směsných oxidů	52
Obrázek 27 NH_3 -TPD křivky redukovaných CuZnAl směsných oxidů	53
Obrázek 28 Graf závislosti množství kyselých center a specifického povrchu na molárním poměru $(Zn+Al)/Cu$	54
Obrázek 29 Normované NH_3 -TPD křivky redukovaných CuZnAl směsných oxidů	55
Obrázek 30 Graf závislosti konverze glycerolu na čase pro CuZnAl katalyzátory s rozdílným molárním poměrem zinku	57
Obrázek 31 Graf závislosti konverze glycerolu na čase pro CuZnAl katalyzátory s rozdílným molárním poměrem mědi	58
Obrázek 32 Grafy závislostí konverze glycerolu při 50 a 90 minutách na molárním poměru $Cu(Zn+Al)$	60
Obrázek 33 Graf závislosti selektivity na propan 1,2 diol při konverzi glycerolu 65 % na molárním zlomku $Cu/(Zn+Al)$	60
Obrázek 34 Grafy závislosti konverze glycerolu (50 a 90 minut) na hustotě kyselých center	61

Obrázek 35 Graf závislosti selektivity na propan 1,2 diol při konverzi 65 % na hustotě kyselých center	61
Obrázek 36 Graf závislosti konverze glycerolu (50 minut) a selektivity na propan 1,2 diol (X=65 %) na objemu pórů	62
Tabulka 1 Seznam připravených CuZnAl hydrotalcitů	31
Tabulka 2 Výsledky prvkové analýzy CuZnAl směsných oxidů	38
Tabulka 3 Parametry pro CuZnAl hydrotalcity	40
Tabulka 4 Hodnoty specifických povrchů a objemu pórů	44
Tabulka 5 Spotřeby vodíku a změna oxidačního stavu při H ₂ -TPR směsných oxidů	47
Tabulka 6 Parametry H ₂ -TPR redukčních křivek směsných oxidů	48
Tabulka 7 Porovnání parametrů redukčních křivek směsných oxidů a redukovaných směsných oxidů	50
Tabulka 8 Výsledky NH ₃ -TPD CuZnAl směsných oxidů	52
Tabulka 9 Výsledky NH ₃ -TPD redukovaných CuZnAl směsných oxidů	55
Tabulka 10 Katalytická data CuZnAl katalyzátorů v hydrogenolýze glycerolu s rozdílným molárním poměrem zinku	57
Tabulka 11 Katalytická data CuZnAl katalyzátorů v hydrogenolýze glycerolu s rozdílným molárním poměrem mědi	58

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
FID	Plamenově ionizační detektor
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GC	Plynová chromatografie
HT	Hydrotalcit
HTLc, HTL, LDH	Hydrotalcitové materiály
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
MEŘO, FAME	Metylester řepkového oleje
MS	Hmotností spektrometr
PVC	Polyvinylchlorid
RPM	Otáčky za minutu
RTG	Rentgenové záření
TCD	Teplotně vodivostní detektor
TGA	Termogravimetrická analýza
TPD	Teplotně programovaná desorpce
TPR	Teplotně programovaná redukce
XRD	Rentgenová difrakční analýza

0. Úvod

Snižování celosvětových zásob fosilních paliv a jejich negativní vliv na životní prostředí zvyšují zájem o studium a získání paliv z obnovitelných zdrojů. Jedním z ekologicky šetrných paliv, vhodných pro vznětové motory, je bionafta. Používáním bionafty je možné snížit emise oxidu uhelnatého, síry, aromatických uhlovodíků a pevných částic. Bionafta se většinou vyrábí transesterifikací rostlinných (řepkový, palmový olej) a odpadních fritovacích olejů, či živočišných tuků (lůj, sádlo, rybí tuk). Transesterifikace je reakce tuků (triglyceridů) s alkoholem za vzniku směsi esterů vyšších mastných kyselin (bionafty) a glycerolu. V Evropě je nejčastěji využíváno řepkového oleje a metanolu. Takto vyrobená bionafta se u nás označuje zkratkou MEŘO (methylester řepkového oleje), ve světě FAME (fatty acid methyl ester). Celosvětová produkce bionafty se každý rok zvyšuje. Jedním z důvodů je povinné přidávání biosložky do motorové nafty (v ČR minimálně 6 obj%). Na 9 kg vyrobené bionafty připadá 1 kg odpadního glycerolu jakožto vedlejšího produktu. Množství produkovaného glycerolu při výrobě bionafty převyšuje poptávku na trhu a cena této komodity klesá. Nízká cena glycerolu, bez možnosti jeho dalšího využití, může být limitujícím faktorem pro rozšiřování výroby bionafty. Z tohoto důvodu se celá řada vědeckých skupin věnuje snaze přeměnit glycerol na látky s vyšší přidanou hodnotou. Mezi látky, u kterých je předpoklad, že by je bylo možno vyrábět zpracováním glycerolu, patří například: epichlorhydrin, biologicky odbouratelné polymery, aditiva do paliv, propandioly a další. Jedním z ekonomicky a ekologicky zajímavých procesů, který si získal větší pozornost, je katalytická hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol. Propan-1,2-diol má celou řadu využití, od chemického až po potravinářský průmysl. Slouží například jako monomer pro výrobu nenasycených polyesterových pryskyřic a lze ho nalézt v nemrznoucích kapalinách, deodorantech, lubrikantech nebo v potravinách pod označením E1520. Jeho dosavadní výrobní postup však není zcela ekologicky přívětivý. Důležitým faktorem pro aplikaci procesu hydrogenolýzy glycerolu na propan-1,2-diol do průmyslového měřítko je optimalizace reakčních podmínek a volba katalyzátoru. Vhodnou skupinou katalyzátorů se ukazuje skupina směsných oxidů obsahující měď spolu s dalšími kovy ovlivňujícími strukturu a výsledné vlastnosti katalyzátoru.

Tato diplomová práce je zaměřena na studium redukovaného CuZnAl směsného oxidu jakožto katalyzátoru pro hydrogenolýzu glycerolu na propan-1,2-diol. Pozornost je nejprve zaměřena na přípravu CuZnAl hydrotalcitů s různým molárním poměrem kovů, které slouží jako prekurzory pro přípravu CuZnAl směsných oxidů. Následně je pozornost věnována

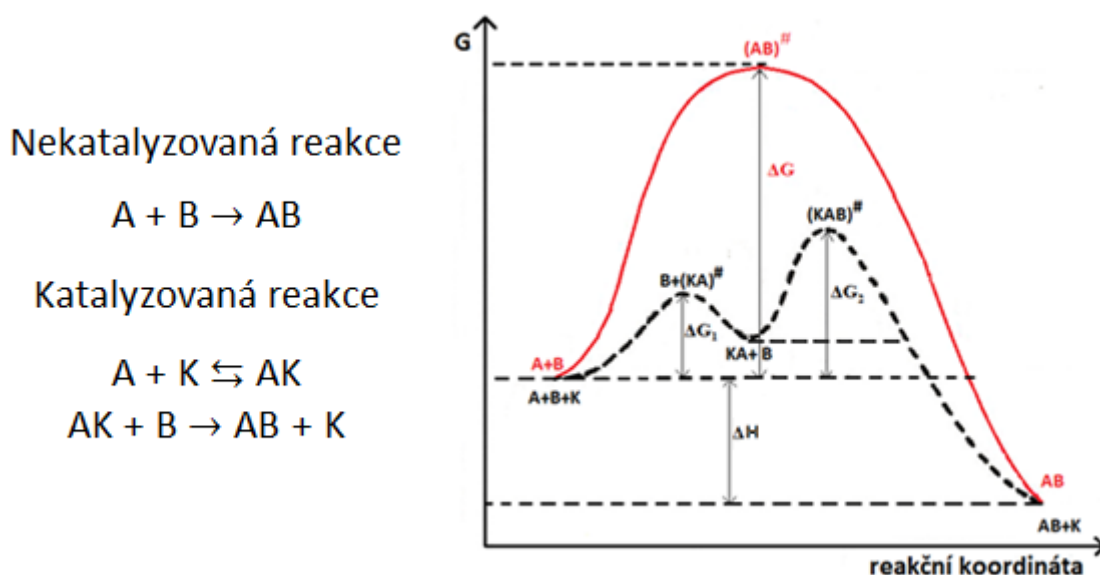
charakterizaci jednotlivých forem materiálů (hydrotalcitů, směsných oxidů a redukovaných směsných oxidů) z hlediska jejich fyzikálně – chemických vlastností pomocí různých instrumentálních metod. Nakonec je pozornost soustředěna na studium aktivity jednotlivých katalyzátorů v hydrogenolýze glycerolu. Výsledkem této diplomové práce by mělo být bližší pochopení vlivu složení CuZnAl redukovaného směsného oxidu na hydrogenolýzu glycerolu a přiblížení vlivu jednotlivých komponent katalyzátoru na aktivitu (konverzi a selektivitu) v reakci.

Tato práce vznikla ve spolupráci se společností UniCRe - Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum a.s, za využití její infrastruktury.

1. Teoretická část

1.1. Katalýza

Katalýza je proces ovlivnění rychlosti chemické reakce přidáním chemické látky (katalyzátoru) do reakce, aniž by došlo k změně chemické podstaty reakce, či polohy chemické rovnováhy. Opačným procesem katalýzy je inhibice, tento proces využívá inhibitory k snížení rychlosti chemických reakcí. Katalyzátor, jehož množství je ve srovnání s reaktanty velice nízké (v řádu jednotek hm% vůči reaktantům), vstupuje do chemické reakce a vystupuje na straně produktů v nezměněném stavu. Principem katalýzy je snížení aktivační energie reakce, čehož je dosaženo rozložením energeticky náročného kroku na řadu následných kroků s nižší aktivační energií, což je znázorněno na obrázku 1.



Obrázek 1 Schéma energetického průběhu homogenní reakce $A + B \rightarrow AB$ (červená křivka – nekatalyzovaná reakce, černá křivka – katalyzovaná reakce)

Katalýza se dle skupenství dělí na homogenní a heterogenní. Zvláštním typem katalýzy je pak katalýza enzymatická.

Homogenní katalýza - Katalyzátor i reakční směs se nachází ve stejné fázi, a to buď v kapalném nebo plynném skupenství. Příkladem reakce v kapalném skupenství je transesterifikace rostlinných olejů využívající se pro výrobu bionafty. Jako katalyzátor se v transesterifikaci vystupuje hydroxid sodný, či methanoát sodný [1]. Příkladem reakce v plynném skupenství je oxidace plynných uhlovodíků za katalytického účinku vodní páry .

Heterogenní katalýza - Katalyzátor se nachází v jiném skupenství než reakční směs. Nejčastěji je to pevná látka a reakční směs je v plynném nebo kapalném skupenství. Reakce probíhá na fázovém rozhraní, proto se zde značně projevuje vliv povrchových a transportních jevů. Při studiu heterogenní katalýzy je nutné věnovat pozornost kromě vlastní reakci také dalším dějům, především adsorpci, difuzi a desorpci. Příkladem heterogenní katalýzy může být Haber-Boschův proces syntézy amoniaku, kde se využívá katalyzátoru na bázi železa [2].

Enzymatická katalýza - Probíhá v živých systémech pomocí enzymů, což jsou bílkoviny s katalytickým účinkem. Enzymy díky své velikosti částic vytvářejí koloidní roztoky, proto je možné je řadit jak do skupiny homogenních, tak heterogenních katalyzátorů. Charakteristickými znaky enzymů je jejich vysoká účinnost a specifita – schopnost katalyzovat jediný substrát, případně skupinu substrátů. Nevýhodou využití enzymů pro průmyslové aplikace je vysoká citlivost na vnější podmínky, především pH, teplotu a přítomnost inhibitorů. Příkladem může být využívání kvasinek při fermentačním procesu k přípravě alkoholu [3].

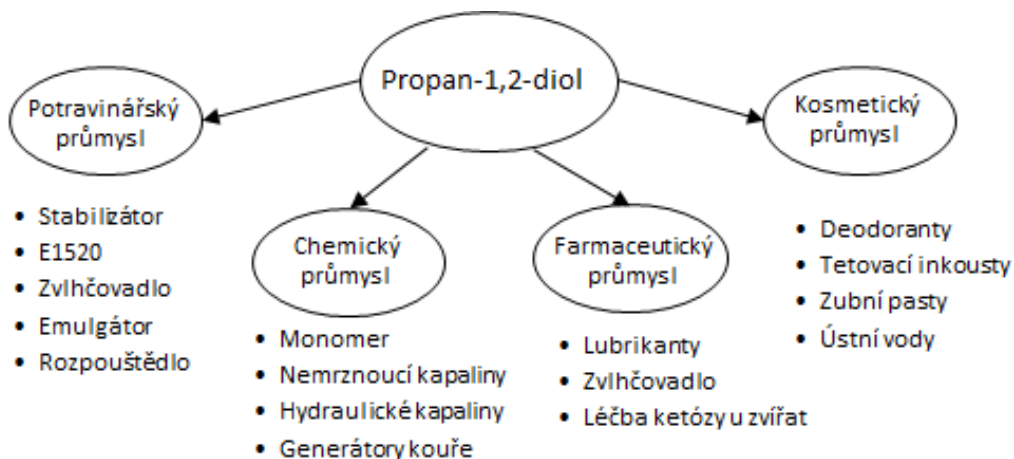
Studium katalýzy je důležitým vědním oborem a zasahuje do všech odvětví lidské činnosti. Dle některých zdrojů se odhaduje, že až 90 % všech produktů chemického průmyslu se vyrábí v katalytickém procesu. Kromě chemického průmyslu se katalyzátory uplatňují v ochraně životního prostředí, například v likvidaci vzniklých emisí (třícestný katalyzátor v automobilech), v potravinářském průmyslu při výrobě ztužených tuků nebo ve farmaceutickém průmyslu. V současné době probíhá řada výzkumů pro zlepšení stávajících katalyzátorů a vývoji nových. Výběr katalyzátoru, optimalizace složení katalyzátoru, reakčních podmínek atd. tvoří samostatný vědní obor [4, 5].

1.2. Hydrogenolýza glycerolu

Katalytickou hydrogenolýzou glycerolu lze připravit např. dioly a primární alkoholy. Hlavním cílem studia hydrogenolýzy glycerolu je výzkum průmyslového procesu pro výrobu diolů. Jako cílené produkty do úvahy připadají propan-1,2-diol, propan-1,3-diol a ethan-1,2-diol. Z hlediska hydrogenolýzy glycerolu katalyzované heterogenními katalyzátory je hlavní zájem směřován k výrobě propan-1,2-diolu (viz 1.4 Hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol). Pro výrobu propan-1,3-diolu hydrogenolýzou glycerolu probíhá testování katalyzátorů na bázi Ru, Pt, WO_x (o různém složení) nanesených na nosičích např. Al₂O₃, SiO₂ [6-9]. Výzkum přípravy propan-1,3-diolu z glycerolu však bez pochyby směřuje k biochemickému procesu, kde se testuje využití například bakterie *Clostridium butyricum* [10].

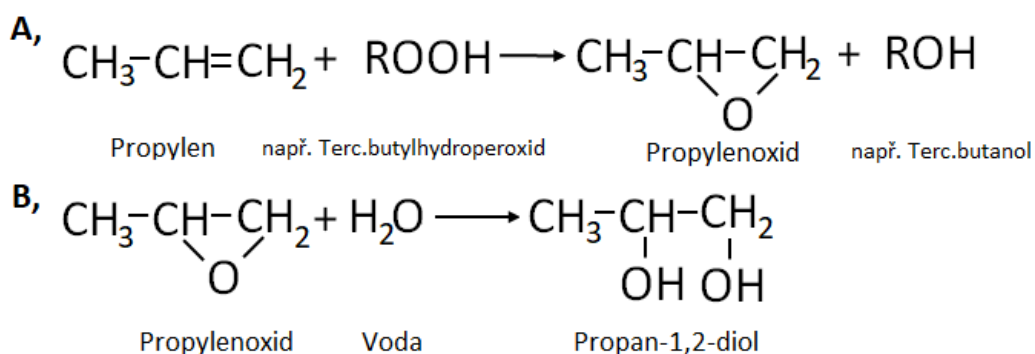
1.2.1. Propan-1,2-diol

Propan-1,2-diol, triviálním názvem propylenglykol, je bezbarvá, viskózní kapalina, sladké chuti a bez zápachu. Je důležitou surovinou, která má celou řadu využití, viz obrázek 2.



Obrázek 2 Možnosti průmyslového využití propan-1,2-diolu

Průmyslová výroba propan-1,2-diolu se provádí hydratací propylenoxidu. Hlavními surovinami pro výrobu propylenoxidu jsou vhodné uhlovodíkové sloučeniny (ropa, zemní plyn, černouhelný dehet atd.), ze kterých se vyrábí propylen. Z propyleny je následně nutné vyrobit propylenoxid, což se nejčastěji provádí oxidací hydroperoxidem (viz obrázek 3), případně metodou založenou na hydrochloraci, tato cesta však vede k velkému množství nežádoucích produktů zatěžujících životní prostředí. Propan-1,2-diol je následně vyráběn hydratací propylenoxidu (viz obrázek 3). Další zkoumanou alternativní možností přípravy propan-1,2-diolu je katalytická hydrogenolýza glycerolu (viz 1.4 Hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol)

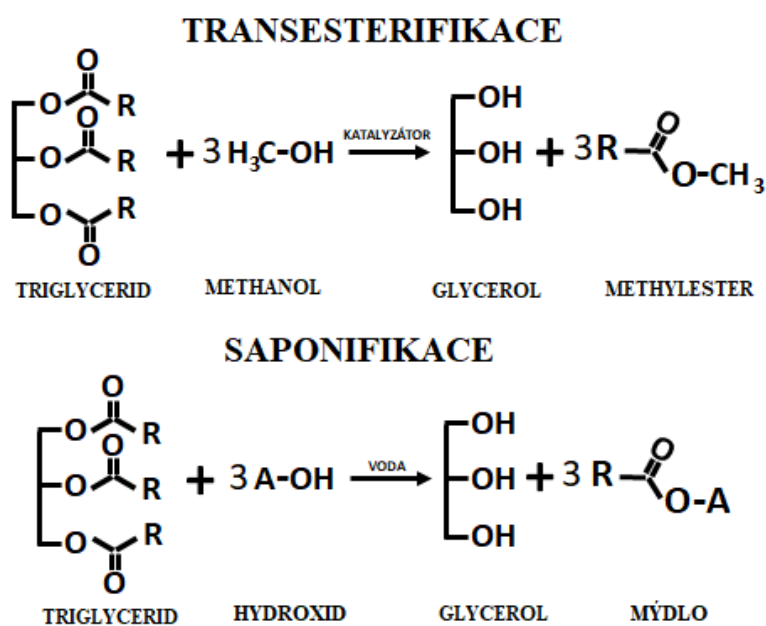


Obrázek 3 Reakční schéma A, Výroba propylenoxidu B, Výroba propan-1,2-diolu

1.3. Vstupní suroviny

1.3.1. Glycerol

Glycerol, systematickým názvoslovím propan-1,2,3-triol, je bezbarvá, hyroskopická viskózní kapalina sladké chuti a bez zápachu. Má polární charakter a je neomezeně mísitelný s vodou a jednoduchými alkoholy (etanol, metanol). Z důvodu vzniku glycerolu jako vedlejšího produktu při řadě procesů při zpracování tuků a olejů je množství účelově vyráběného glycerolu velmi nízké. Mezi nejvýznamnější procesy, při kterých glycerol vzniká, patří saponifikace triglyceridů (výroba mýdla), hydrolýza triglyceridů (výroba mastných kyselin) a transesterifikace (výroba biopaliv). Takto připravený surový glycerol má nízkou čistotu (40-88 %) a pro jeho další využití je nutná jeho rafinace na čistotu minimálně 98 %, často však i vyšší. Glycerol se využívá v celé řadě odvětví. Mezi nejdůležitější patří například kosmetický průmysl, farmaceutický průmysl, potravinářský průmysl a chemický průmysl [10, 11].



Obrázek 4 Reakční schéma transesterifikace a saponifikace

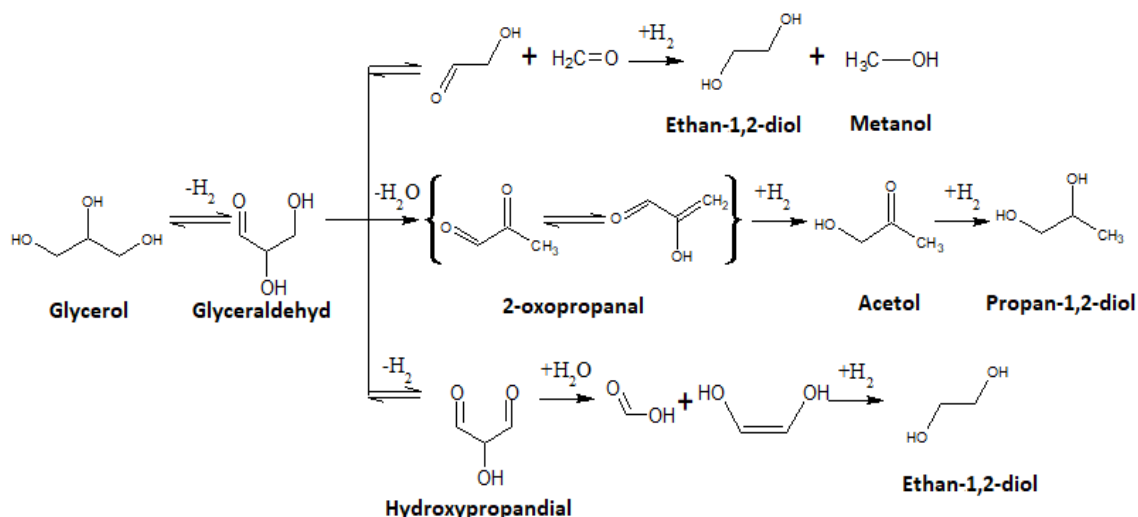
1.3.2. Vodík

Vodík je lehký (14x lehčí než vzduch), bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu. Vodík je možno vyrábět z celé řady vstupních surovin. V celosvětové produkci aktuálně dominuje výroba z fosilních paliv a nejčastěji se vyrábí parním reformováním zemního plynu, parciální oxidací ropných frakcí, nebo zplyňováním uhlí. Další možností je výroba z obnovitelných zdrojů, kam patří elektrolýza vody, vysokoteplotní rozklad vody, nebo pyrolýza biomasy.

Vodík se využívá jako zdroj energie, redukční činidlo v potravinářském průmyslu (výroba ztužených tuků), jako plnivo do meteorologických balonů a v mnoha dalších aplikacích.

1.4. Hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol

K výrobě propan-1,2-diolu z glycerolu je nutný katalyzátor, který je schopen štěpit vazbu mezi uhlíkem a kyslíkem (C-O). V úvahu připadají například ušlechtilé kovy (Ru, Pt, Rh), dále přechodné kovy (Cu, Ni, Co) a katalyzátory nanesené na nosičích (SiO₂, ZnO, Al₂O₃, MgO, zeolity). Nevýhodou katalyzátorů na bázi ušlechtilých kovů jsou vysoké náklady na jejich pořízení a nízká selektivita vůči propan-1,2-diolu v důsledku vzniku degradačních produktů vznikajících štěpením uhlíkových vazeb. Zlepšení vlastností katalyzátorů na bázi vzácných kovů došlo dopováním pevnými kyselinami nebo zásadami [12]. Mezi katalyzátory na bázi přechodných kovů jsou studovány katalyzátory na bázi niklu [13], kobaltu [14], nejčastěji však katalyzátory na bázi mědi [15, 16]. Mezi ty patří například Cu-ZnO, Cu-SiO₂ a další. Jedním z publikovaných katalyzátorů pro hydrogenolýzu glycerolu je CuZnAl redukovaný směsný oxid (Cu-ZnO-Al₂O₃) [17-20]. Tento katalyzátor s různým molárním složením kovů je také základem této diplomové práce a jeho vlastnosti jsou probrány v dalších kapitolách. Popis reakčního mechanismu hydrogenolýzy glycerolu na propan-1,2-diol za použití katalyzátoru na bázi mědi je velmi komplikovaný a úloha jednotlivých specifických center katalyzátoru spíše nejasná. Přesto byly navrženy a popsány dvě nepravděpodobnější reakční cesty s možným přiblížením vlivu jednotlivých center. V obou předpokládaných cestách hraje klíčovou roli meziprojektu acetol (hydroxypropan-2-on). V první možné reakční cestě dojde, pravděpodobně na kovovém aktivním centru, k dehydrogenaci glycerolu na glyceraldehyd, ten se následně dehydratuje na 2-oxopropanal. Následuje postupná hydrogenace za vzniku acetolu, jehož další hydrogenací vzniká propan-1,2-diol. Z glyceraldehydu může kromě žádaného produktu propan-1,2-diolu vznikat také ethylenglykol, metanol a oxid uhelnatý [20, 21]. První reakční mechanismus je znázorněn na obrázku 5. Dalším možným reakčním mechanismem hydrogenolýzy glycerolu je vznik acetolu (hydroxypropan-2-onu) na kyselých centrech katalyzátoru, který se pak hydrogenuje a vzniká propan-1,2-diol [22]. Některé nedávné vědecké studie však naznačují, že mechanismus reakce může být více komplikovaný [23].



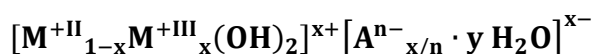
Obrázek 5 Jedno z předpokládaných reakčních schémat hydrogenolýzy glycerolu

1.5. Hydrotalcity

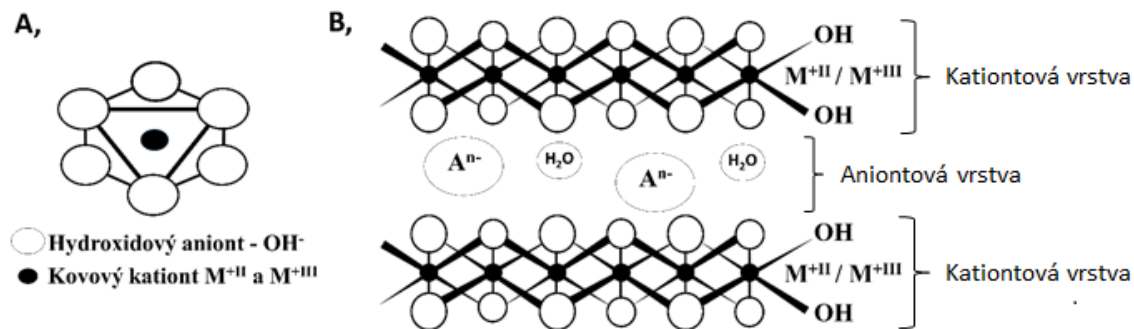
1.5.1. Struktura a vlastnosti

Hydrotalcity patří do skupiny aniontových jíílů, vyznačují se vrstevnatou strukturou, nacházejí se v přírodě nebo je lze připravit synteticky. Výhodou synteticky připravených hydrotalcitů je jejich vyšší homogenita. Z krystalografického hlediska je struktura hydrotalcitu odvozena z brucitu (oxidu hořečnatého). Základ stavební jednotky je kationt (Mg^{+II}) a kolem něj je oktaedricky orientováno šest OH^{-I} skupin. Spojováním základních stavebních jednotek se tvoří souvislé ploché vrstvy, které jsou vzájemně provázány vodíkovými vazbami [24]. Deriváty brucitu, kde je atom hořečniku nahrazen jiným atomem se stejným mocenstvím a podobnou velikostí (Zn^{+II} , Cu^{+II} , Ni^{+II} , Co^{+II}), se nazývají hydrotalcitové materiály. Hydrotalcit se v literatuře označuje zkratkou HT (hydrotalcite). Hydrotalcitové materiály pak lze nalézt pod zkratkami HTLc (hydrotalcite-like compounds), zkráceně též HTL, případně LDH (layered double hydroxides).

Obecný vzorec hydrotalcitů:



kde M^{+II} je dvojmocný kationt kovu (Mg , Cu , Zn ,...); M^{+III} trojmocný kationt kovu (Al , Cr , Fe ,...); A^{n-} představuje n - mocný aniont (OH , Cl , CO_3^{-II} ,...); hodnota x je rovna výrazu $-M^{+III}/(M^{+II} + M^{+III})$, který udává podíl molárního zastoupení M^{+III} v hydroxidových vrstvách a obvykle nabývá hodnot v rozmezí 0,2 až 0,4 [25, 26]



Obrázek 6 A, Koordinace hydroxidových skupin okolo atomu kovu B, Vrstevnatá struktura hydrotalcitu [26](upraveno)

Důsledkem přítomnosti M^{+III} kationtů ve struktuře má kationtová vrstva kladný náboj. Tento náboj je kompenzován anionty v aniontových vrstvách (nejčastěji CO₃^{-II}, OH^{-I}, Cl⁻¹), v těchto vrstvách se také nachází voda. Jelikož anionty jsou ve struktuře vázány slabě, je možné správnou volbou podmínek provést jejich iontovou výměnu [26].

1.5.2. Syntéza

Syntetizovat hydrotalcity lze pomocí řady metod. Poměrně jednoduchou a rozšířenou metodou je koprecipitace (spolusrážení). Tato metoda je založena na reakci vodného roztoku solí kovů M^{+II} a M^{+III} s roztokem směsi hydroxidu (KOH, NaOH) a uhličitanu alkalického kovu (K₂CO₃, Na₂CO₃). Vhodnou volbou reakčních podmínek lze ovlivnit výsledné vlastnosti produktu. Hlavním parametrem syntézy je pH reakce, které je většinou udržováno na konstantní hodnotě v alkalické oblasti (pH 7-10). Mezi další parametry syntézy patří koncentrace výchozích látek, volba aniotu použitých solí kovů, teplota, rychlost dávkování reakčních složek, rychlost míchání reakční směsi a doba zrání sraženiny [26]. Připravit hydrotalcity lze také modifikací koprecipitační metody, a to srážením roztoku solí kovů M^{+II} a M^{+III} v prostředí hydrolyzující močoviny. Rozklad močoviny je pomalý, proto produkty připravené touto metodou se vyznačují vysokým podílem krystalické fáze a úzkou distribucí velikosti částic [27, 28].

Hydrotalcity lze také připravit hydrolýzou alkoholátů nebo acetylacetonátů kovů M^{+II} a M^{+III} za teploty kolem bodu varu vody. Tento postup se nazývá sol-gel metoda. Pro přípravu hydrotalcitu o velikosti částic 50-100 nm je vhodné využít mikroemulzní metodu water-in-oil. Princip této metody je založen na řízeném směšování 2 emulzí, které jsou připraveny za pomoci tenzidů. První emulze obsahuje micely, ve kterých je uzavřen roztok solí kovů M^{+II} a

M^{III} , a druhá obsahuje micely, které uzavírají srážedlo – vodný roztok amoniaku. Pokud po smíšení dojde ke kolizi mezi micelami obou emulzí, dojde k reakci a vytvoří se krystalek hydrotalcitu [29].

1.5.3. Použití

Hydrotalcity od svého objevení a přenesení postupu syntézy do průmyslového měřítka našly uplatnění v široké oblasti oborů lidské činnosti. V chemickém průmyslu slouží například jako složka stabilizačních směsí pro zpracování PVC, neutralizační aditiva a retardéry hoření [25]. V heterogenní katalýze se uplatňují jako katalyzátory, nosiče, především však jako prekurzory pro přípravu katalyzátorů na bázi směsných oxidů. Dále se uplatňují v sorpčních a dekontaminačních procesech, v medicíně jako antacida, dále jako hostitelské struktury pro interkalaci různých biologicky významných molekul, například léčiv [27]. Nespornou výhodou těchto materiálů je nízká toxicita, biokompatibilita a poměrně dostupná a levná výroba. Vypracováním mnoha postupů syntézy a schopnosti cílené volby chemického složení kationtové a aniontové vrstvy a tím chemických vlastností těchto materiálů se zvyšuje jejich aplikační význam. V posledních letech roste množství výzkumných výsledků, ať publikací, tak průmyslových patentů, což svědčí o vzrůstajícím zájmu o tyto materiály [27, 30].

1.6. Směsné oxidy

1.6.1. Vlastnosti a použití

Směsné oxidy se připravují např. mechanickým míšením různých oxidů, nebo termickým rozkladem (kalcinací) hydrotalcitů. Důležité vlastnosti směsných oxidů připravených kalcinací hydrotalcitů jsou především velký specifický povrch, variabilní acido-bazické vlastnosti a „paměťový efekt“ – schopnost obnovení hydrotalcitové struktury ve vodném roztoku obsahujícím různé anionty. Tato schopnost se využívá pro vytvoření hydrotalcitu s různými anionty v aniontových vrstvách, které není možné nebo je složité připravit prostou syntézou (Cl^{-I} , F^{-I} , SO_4^{-II}) nebo iontovou výměnou. Směsné oxidy se využívají jako katalyzátory, například v hydrogenačních reakcích, jako nosiče katalyzátorů, v aldolové kondenzaci furfuralu s acetonem, nebo transesterifikaci rostlinných olejů [31, 32].

1.6.2. CuZnAl směsný oxid

Metoda, podmínky přípravy a teplota kalcinace hydrotalcitu jsou důležité parametry, které mají zásadní vliv na strukturu a vlastnosti připraveného katalyzátoru. Vznik CuZnAl směsného oxidu lze prezentovat na kalcinaci CuZnAl hydrotalcitu připraveného koprecipitační metodou o molárním poměru 2:1:1 [20, 33]. Změny ve struktuře materiálu byly

pozorovány pomocí metody TGA/MS. Při zahřátí hydrotalcitu na teplotu 70-100 °C nejprve dochází k uvolnění fyzisorbované vody z povrchu materiálu. Dále v intervalu teplot 100-300 °C dochází k rozpadu záporně nabitých vrstev (aniontových) a tím uvolnění vody a uhličitanových skupin v nich vázaných. V teplotním intervalu 500-600 °C dále dochází k rozpadu všech uhličitanových skupin nacházejících se v materiálu, což je spojeno s únikem oxidu uhličitého. Při teplotě nad 700 °C dochází k přeměně směsného oxidu na oxidy typu spinel. Spinely jsou podvojně oxidy s obecným vzorcem $Me^{+II}Me_2^{+III}O_4$ [34]. Tepelný rozklad CuZnAl hydrotalcitu, připraveného jinou metodou, případně o jiném složení, probíhá analogicky, liší se však teplotní intervaly jednotlivých kroků. Možnost využití CuZnAl katalyzátorů je široká. Využívají se například při syntéze metanolu, 2-metylfuranu, γ -butyrolaktonu, nebo vodíku z alkoholů [35]. Další zkoumanou možností je využití tohoto materiálu jako katalyzátoru při hydrogenolýze glycerolu na propan-1,2-diol, což je také předmětem této diplomové práce. (viz 1.4 Hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol)

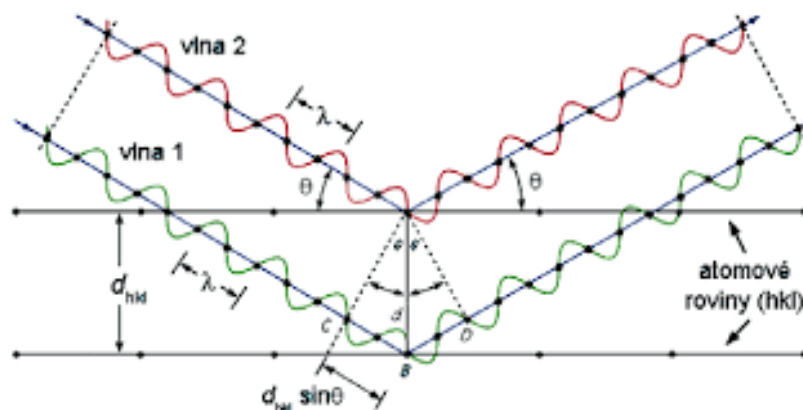
1.7. Charakterizační techniky

1.7.1. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je důležitá nedestruktivní analytická metoda pro určení struktury krystalických látek. Metoda využívá tzv. „rentgenovo“ záření, což je elektromagnetické záření o vlnové délce řádově jednotek Å ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$). Tato vzdálenost odpovídá vzdálenosti krystalografických rovin, které jsou tvořeny atomy. Rentgenové záření vzniká v rentgenových trubiciích („rentgenkách“) dopadem elektronů uvolněných termoemisí z wolframové katody na anodu. Volba vlnové délky použitého rentgenového záření pro analýzu je ovlivněna typem materiálu, který je analyzován. Při analýze práškových neboli polykrystalických vzorků dochází k dopadu RTG záření na rovinný vzorek. Při dopadu RTG záření na krystalovou rovinu dochází k odrazu, či průchodu záření na další krystalovou rovinu, kde může docházet opět k odrazu. Tento jev popisuje Braggův zákon. Ten udává podmínky, při kterých dochází ke konstruktivní interferenci, tzn. zesílení difraktovaného záření po difrakci v závislosti na směru paprsku a je popsán Braggovou rovnicí:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

kde d - mezirovinná vzdálenost strukturních rovin, na kterých dohází k interferenci; hkl - Millerovy indexy strukturních rovin; θ - úhel mezi směrem difraktovaného záření a strukturními rovinami (hkl); n – řád difrakce (obvykle 1. řád); λ vlnová délka použitého RTG záření [36]



Obrázek 7 Grafické znázornění Braggovy podmínky pro řád difrakce 1 [37]

Každá krystalická látka poskytuje specifický difraktogram, což je záznam závislosti intenzity difraktovaného záření na 2θ . Charakteristickými veličinami jsou pak poloha, intenzita jednotlivých difrakcí a šířka v polovině maxima. Pojem krystalinita vyjadřuje relativní podíl uspořádaných oblastí (krystalických) a oblastí amorfních. Identifikace neznámých vzorků spočívá v porovnání s databází spekter známých látek. XRD analýza je důležitou analytickou metodou strukturální analýzy v anorganické a organické chemii, či ve farmaceutickém průmyslu.

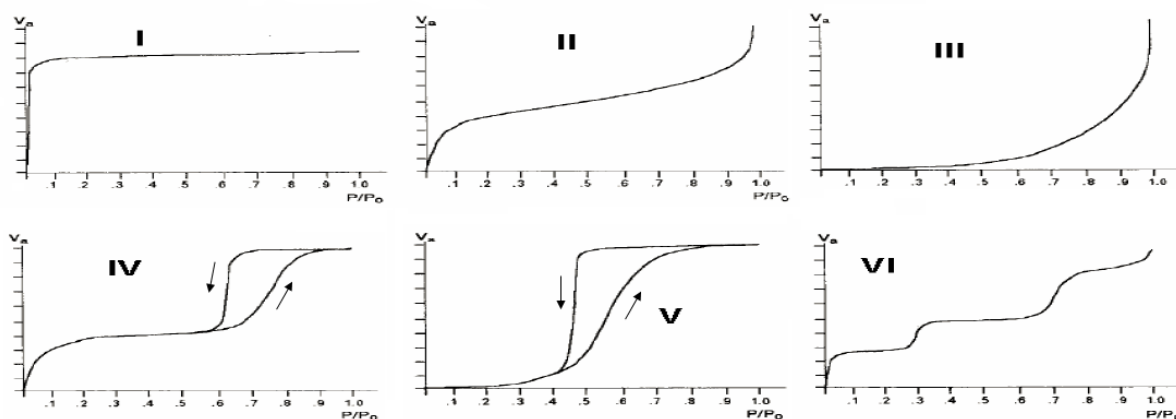
1.7.2. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) patří v současné době k nejdůležitějším technikám prvkové analýzy. Princip metody je založen na měření charakteristického záření, které je emitováno atomy v plynném stavu. Do plazmové hlavice, ve které je udržováno plazma o teplotě 4500-10000 K, je přiveden v proudu vzácného plynu (Ar) vzorek, nejčastěji ve formě kapaliny, který se zde rozkládá, atomizuje a dochází k excitaci valenčních elektronů. Při přechodu elektronů zpátky na základní hladinu (deexcitaci) je emitováno charakteristické záření daného analytu. Toto záření je vedeno do optického systému spektrometru a detektoru. Identifikací vlnových délek záření dopadajícího na detektor je určeno kvalitativní složení vzorku. O množství prvku ve vzorku pak vypovídá intenzita emitovaného záření, která je na koncentraci analytu lineárně závislá. Pomocí této metody lze analyzovat veškeré kovy, polokovy a řadu nekovů. Detekční limity této metody jsou velice nízké, pohybují se v jednotkách ppb a lze analyzovat roztoky s koncentrací prvku do stovek ppm [38].

1.7.3. Fyzikální adsorpce N_2

Tato metoda slouží k určení specifického povrchu pevných látek, což je jeden ze základních parametrů heterogenních katalyzátorů. Dále slouží k určení tvaru, velikosti a distribuce pórů.

Tato metoda je založena na schopnosti povrchů pevných látek přitahovat molekuly plynů ze svého okolí a vázat je k povrchu pomocí van der Walsových sil a tím snižovat své povrchové napětí. Tento děj se nazývá fyzisorpce a uplatňuje se ve větší míře při nízkých teplotách, kdy je rovnováha posunuta ve prospěch adsorbovaných molekul na pevnou fázi. Základem měření je stanovení adsorpční izotermy, což je závislost množství adsorbovaného plynu na relativním tlaku. Rozlišujeme šest základních typů adsorpčních izoterem, viz obrázek 8. Tvar adsorpční izotermy je ovlivňován strukturou pórů v materiálu a chováním mezi adsorbentem (zkoumaným materiálem) a adsorbátem (adsorbovaným plynem).



Obrázek 8 Šest typů adsorpčních izoterem [39]

Typ I - čistě mikroporézní materiály (např. aktivní uhlí, zeolity); Typ II - Neporézní, nebo čistě makroporézní materiály; Typ III - Neporézní materiály (slabá interakce adsorbent-adsorbát); Typ IV - Mezoporézní materiály; Typ V - Mezoporézní materiály (slabá interakce adsorbent-adsorbát); Typ VI - Schodkovitá izoterma (vzácný výskyt) [39, 40]

Pro měření adsorpčních izoterem existuje řada aparatur – kalorimetrické, volumetrické, spektroskopické a gravimetrické. Nejpoužívanějšími jsou aparatury volumetrické, což je dáno především jednodušším přístrojovým uspořádáním. Nejpoužívanějším adsorbátem je dusík, při teplotě varu kapalného dusíku, tj. 77 K (- 196 °C), a to především pro jeho cenu. V případě mikroporézních materiálů se využívá argon, při teplotě varu argonu tj. (- 186 °C). Dále pak se využívá např. krypton nebo oxid uhličitý. Množství adsorbovaného plynu je vypočteno na základě změny tlaku plynu, při změnách množství plynu v měřicích byretách o známém objemu. Měření adsorpční izotermy probíhá postupným přidáváním nebo odebráním definovaného množství plynu. Čas mezi jednotlivými kroky musí být dostatečný pro ustanovení rovnováhy. Před samotným měřením je vzorek tepelně upravován, aby došlo k odstranění vody a fyzisorbovaného plynu (tzv. „odplynění“).

Pro popis adsorpce plynu na pevnou látku do multivrstev byla formulována v roce 1938 tzv. BET teorie, kterou navrhli Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett a Edward Teller. Teorie byla odvozena za předpokladu energeticky homogenního povrchu adsorbentu, nulové interakce mezi molekulami adsorbátu, tvorby dalších adsorpčních vrstev dřív, než je vytvořena monovrstva a předpokladu, že všechny molekuly v monovrstvě zabírají stejný povrch. BET izoterma se stala základem pro analytické měření specifických povrchů porézních materiálů a má tvar:

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

n_a – adsorbované množství; p/p_0 – poměr rovnovážného a saturačního tlaku adsorbátu; n_m – množství plynu adsorbovaného v monovrstvě; C – BET konstanta

BET metodou určování specifického povrchu lze vyhodnocovat pouze izotermy II a IV typu naměřené na makroporézních, mezoporézních nebo neporézních materiálech. Rovnice je použitelná v rozsahu relativních tlaků 0,05-0,35, kde se neprojevuje kapilární kondenzace. Po určení parametrů C a množství adsorbovaného plynu v monovrstvě lze vypočítat velikost specifického povrchu díky znalosti velikosti povrchu, který zabírá každá molekula.

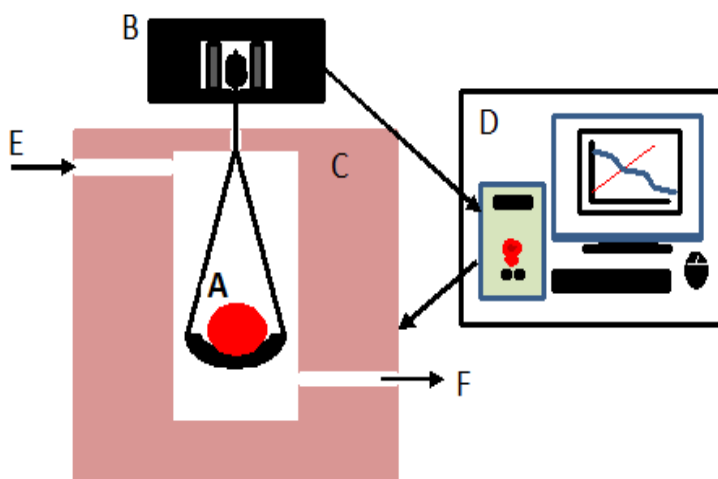
BJH (Barrett – Joyner - Halenda) analýza je výpočetní metoda, která slouží k výpočtu distribuce velikosti pórů z adsorpční izotermy za použití Kelvinova modelu zaplňování pórů.

NL-DFT (Non Local Density Functional Theory) je výpočetní metoda, sloužící k zjištění distribuce pórů a dalších parametrů na základě adsorpční izotermy [39, 40].

1.7.4. Termogravimetrická analýza

TGA (Thermogravimetric analysis) patří mezi základní metody termické analýzy. Tato metoda je založena na měření změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Podle způsobu ohřevu rozlišujeme izotermní (statickou) termogravimetrii, kdy je teplota konstantní, a neizotermní (dynamickou) termogravimetrii, kdy se teplota řízeně mění podle navoleného programu. Nejčastěji je využíváno lineární rychlosti ohřevu. Výsledkem je záznam hmotnosti, případně relativní hmotnosti vzorku na teplotě, tzv. termogravimetrická křivka (TGA-křivka). Derivací TGA-křivky se získá DTGA-křivka, kde její maxima odpovídají maximálnímu úbytku hmotnosti v daném teplotním intervalu. Na základě studia termogravimetrické křivky, přesněji teplot, při kterých dochází ke změně hmotnosti, a velikosti hmotností změny lze

usuzovat, k jakým fyzikálně-chemickým dějům ve vzorku dochází. Pro zjištění většího množství informací o probíhajících dějích lze analyzovat vzniklé produkty rozkladu vzorku pomocí hmotností spektrometrie (MS) nebo infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Analýza může probíhat na vzduchu, v oxidační, redukční nebo inertní atmosféře. Termogravimetrická analýza si našla uplatnění v řadě oborů: anorganická chemie, biochemie, potravinářství, chemie plastů a polymerů a mnoha dalších. Základní schéma zařízení pro termogravimetrickou analýzu je zobrazeno na obrázku [36, 41].



Obrázek 9 Schéma zařízení pro TGA

A – vzorek, B – váhy, C – elektrická pec, D – PC pro řízení teplotního programu a záznam hmotnosti, E – vstup plynu, F – výstup plynu s produkty termického rozkladu

1.7.5. Teplotně programované techniky

Pod pojmem teplotně programované techniky se skrývá řada technik zkoumajících fyzikálně – chemické procesy, které probíhají na povrchu pevných látek v závislosti na teplotě. Nejčastěji při lineárním ohřevu, obecně však teplotní profil může být libovolný. V závislosti na probíhajícím procesu rozlišujeme teplotně programovou redukci (TPR), teplotně programovanou oxidaci (TPO), teplotně programovanou povrchovou reakci (TPSR) a teplotně programovanou desorpci (TPD).

NH₃-TPD

TPD experimenty jsou hojně využívány ke studiu adsorbentů a katalyzátorů k zjištění informací o adsorpčních centrech na povrchu a k popisu jejich adsorpčního chování. Měření může probíhat ve dvou režimech: staticky vakuově (měření monokrystalických vzorků a polykrystalických tenkých filmů) nebo v průtokovém uspořádání za atmosférického tlaku

(měření práškových porézních materiálů). Průtokový režim měření je podstatně rozšířenější. Průběhu TPD experimentů je následující. Nejprve proběhne adsorpce definovaného množství adsorbátu na zkoumaný materiál, za určité teploty (tzv. sycení materiálu). Poté jsou přebytečné a slabě vázané molekuly adsorbátu odstraněny proplachem inertního plynu (heliem), nebo evakuací. Nakonec je materiál podroben ohřevu za konstantního průtoku inertního plynu (případně při evakuaci). Množství uvolněného adsorbátu (rychlost desorpce) je detekováno vhodnou instrumentální technikou, volenou dle vlastností adsorbátu, např. hmotnostní spektrometrií (MS), teplotně vodivostní detekcí (TCD), nebo spektroskopickými technikami. Pro analýzu kyselých center na povrchu materiálu se využívá bazických adsorbátů, nejčastěji amoniaku, dále lze využít různé organické aminy, nitrily, nebo pyridiny. Pro analýzu bazických center se pak využívá kyselých adsorbátů, jako je například oxid uhličitý. Výsledkem měření je tzv. TPD křivka. Z plochy pod TPD křivkou lze pomocí kalibrace detektoru určit látkové množství desorbovaného plynu a množství adsorpčních center. Z pozice, tvaru a počtu desorpčních píků na teplotní ose lze určit informace o charakteru a distribuci adsorpčních center studovaného materiálu. Záznam pak dále nese informaci o aktivační energii desorpce, předexponenciálních faktorech a rychlostních konstantách [40].

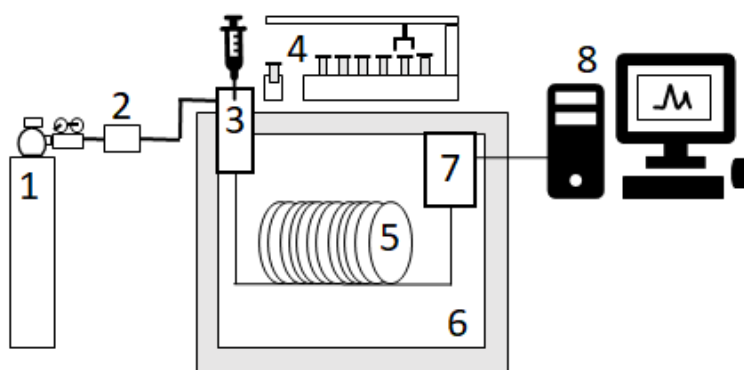
H₂-TPR

Teplotně programovaná redukce vodíkem je široce využívaná charakterizační technika pro studium redukovatelných pevných látek. Může sloužit například pro studium směsných oxidů, oxidů kovů, nebo oxidů kovů dispergovaných na nosiči. Měření probíhá vystavením vzorku proudu směsi redukčního plynu (H₂ v Ar) a nejčastěji lineárnímu nárůstu teploty. Rychlost redukce je sledovaná měřením složení směsi redukčního plynu pomocí TCD detektoru. Vynesením závislosti spotřeby vodíku na teplotě získáme TPR křivku, jejíž analýzou můžeme získat důležité informace o vzorku. Jednotlivé píky na křivce reprezentují odlišné redukční procesy probíhající ve vzorku. Píky jednotlivých procesů nemusí být ideálně rozděleny a mohou se překrývat. Plocha píku odráží množství přítomné složky ve vzorku. Na základě kalibrace detektoru je možno stanovit celkové množství spotřebovaného vodíku k redukci jednotlivých složek a dopočítat průměrnou změnu oxidačního stavu po redukci [42, 43]. V průmyslu pak teplotně programovaná redukce slouží například pro určení optimálních redukčních podmínek, nebo jako průběžná kontrola kvality.

1.8. Analýza produktů z hydrogenolýzy glycerolu

1.8.1. Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je široce rozšířená analytická metoda sloužící k dělení a analýze směsi těkavých látek. Analyzované látky musí být dostatečně termicky stabilní, aby nedocházelo k jejich rozpadu. V případě, že látka není dostatečně těkavá, je možno zvýšit její těkavost tzv. derivatizací. Schéma součástí plynového chromatografu je zobrazena na obrázku 10. Jako všechny používané chromatografické techniky je i tato založena na dělení směsi na základě různě silných interakcí látek mezi mobilní a stacionární fází. Jako mobilní fáze může sloužit libovolný plyn dostatečné čistoty, který je vhodný pro použitý detektor a neinteragující se stacionární fází například He, Ar, N₂, H₂. Stacionární fáze je umístěna v chromatografické koloně, kde rozlišujeme dva základní používané typy: náplňové a kapilární. Jako stacionární fáze náplňových kolon mohou sloužit například aktivní uhlí, alumina, či vysokovroucí kapaliny ukotvené na nosiči. U kapilárních kolon se pak využívají například polysiloxany, polyestery, polyethylenglykoly a další. Důležitou součástí chromatografu je také detektor, který by měl být dostatečně citlivý na změnu složení výstupního plynu opouštějícího kolonu. Mezi základní používané detektory patří plamenově ionizační detektor (FID), teplotně vodivostní detektor (TCD), nebo hmotnostní spektrometr (MS). Plynová chromatografie se využívá v celé řadě výzkumných i průmyslových laboratořích k dělení směsí, identifikaci a kvantifikaci sloučenin ve směsi [44].



Obrázek 10 Schéma plynového chromatografu

1, Zdroj nosného plynu 2, Regulátor průtoku 3, Dávkočvač vzorku se zplynovačem 4, Autosampler
5, Chromatografická kolona 6, Termostat 7, Detektor 8, Počítač

2. Experimentální část

2.1. Syntéza hydrotalcitů

Syntéza CuZnAl hydrotalcitů byla provedena koprecipitační metodou na Univerzitě Pardubice. Syntéza probíhala na srážecí aparatuře, viz obrázek 11. Roztok dusičnanů o příslušném molárním poměru byl připraven rozpuštěním potřebného množství $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v redestilované vodě tak, aby výsledná koncentrace kovů v roztoku byla $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zásaditý roztok byl připraven rozpuštěním K_2CO_3 a KOH v redestilované vodě. V tomto roztoku měl KOH koncentraci $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a K_2CO_3 koncentraci $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jako předloha pro srážení bylo použito 200 ml redestilované vody, která byla za stálého míchání (250 rpm) vyhřáta na $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Při dosažení potřebné teploty bylo zapnuto dávkování predehřátého roztoku dusičnanů ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) rychlostí $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a dávkováním zásaditého roztoku bylo udržováno pH v reaktoru přibližně na hodnotě 9,5. Po nadávkování reaktantů do reaktoru byla sraženina ponechána zrát v reaktoru po dobu jedné hodiny a poté byl produkt srážení zfiltrován na Büchnerově nálevce a promyt redestilovanou vodou, dokud pH filtrátu nekleslo na hodnotu 7. Připravená sraženina byla následně vysušena v sušárně při $60 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obrázek 11 Srážecí aparatura pro přípravu hydrotalcitů

Tabulka 1 Seznam připravených CuZnAl hydrotalcitů

Série 1 (změna molárního poměru Cu)			Série 2 (změna molárního poměru Zn)		
1	Cu:Zn:Al	0,5:1:1	5	Cu:Zn:Al	2:0,5:1
2	Cu:Zn:Al	1:1:1	4	Cu:Zn:Al	2:1:1
3	Cu:Zn:Al	1,5:1:1	6	Cu:Zn:Al	2:1,5:1
4	Cu:Zn:Al	2:1:1	7	Cu:Zn:Al	2:2:1
Série 3 (referenty)					
8		Cu:Al	2:1		
9		Zn:Al	2:1		

2.2. Příprava směsných oxidů

CuZnAl hydrotalcit byl kalcinován v muflové peci, při použití následujícího teplotního programu: z pokojové teploty (25 °C) byla rychlostí 2 °C.min⁻¹ zvyšována teplota do 350 °C a při této teplotě byl vzorek kalcinován po dobu 10 hodin na statické atmosféře vzduchu. Poté byla pec vypnuta a ponechána volně chladnout na pokojovou teplotu.

2.3. Charakterizace CuZnAl materiálů

2.3.1. XRD

Rentgenová difrakční analýza práškových vzorků všech připravených CuZnAl hydrotalcitů, směsných oxidů a směsných oxidů po redukcii byla provedena doc. Ing. Ludvíkem Benešem, CSc. (Univerzita Pardubice) na difraktometru D8 Advance (Bruker AXS GmbH). Tento difraktometr využívá Cu K_α záření a je vybaven sekundárním grafitovým monochromátorem. Měření difrakcí probíhalo v intervalu 9-80 ° s jednotlivými kroky 2°. Velikost krystalitů byla vypočtena z difrakcí v úhlu 11° pomocí Scherrerovy rovnice, která má tvar:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B(2\theta) \cdot \cos(\theta)}$$

D – velikost krystalitu (nm), K – Scherrerova konstanta - 0,89, λ – vlnová délka použitého záření,

B(2θ) – šířka píku v polovině výšky, θ – Braggův úhel

2.3.2. ICP-OES

Množství jednotlivých kovů ve vzorcích katalyzátorů CuZnAl (Cu:Zn:Al molární poměry) bylo stanovováno Ing. Lenkou Konrádovou (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum – UniCRe) na emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem Agilent 725 ICP-OES

s optickou detekcí. Před měřením pevných vzorků byla provedena jejich mineralizace. Mineralizace vzorku probíhala přidáním 0,1 g para-toluensulfonové kyseliny k 1 g katalyzátoru, následně byla směs vysušena a v muflové peci zahřáta na teplotu 500 °C. Následně byl vzorek rozpuštěn v kyselině sírové (p.a.), zředěn demineralizovanou vodou a změřen na ICP-OES. Množství kovů bylo stanoveno metodou kalibrační křivky. Demineralizovaná voda a kyselina mají neměřitelný obsah sledovaných kovů.

2.3.3. Fyzikální adsorpce N₂

Měření specifických povrchů s analýza porozity materiálu byla prováděna Ing. Janem Šafářem, CSc. (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum – UniCRe). Dusíková adsorpční izoterma při teplotě kapalného dusíku byla měřena pomocí přístroje Autosorb IQ Station 1 (Quantachrome). K výpočtu specifických povrchů byla využita rovnice pro BET adsorpční izotermu (viz 1.7.3 Fyzikální adsorpce N₂). Dále bylo použito NL-DFT analýzy (viz 1.7.3 Fyzikální adsorpce N₂) pro zjištění informací o distribuci a objemu pórů v CuZnAl směsných oxidech a jejich redukované formě.

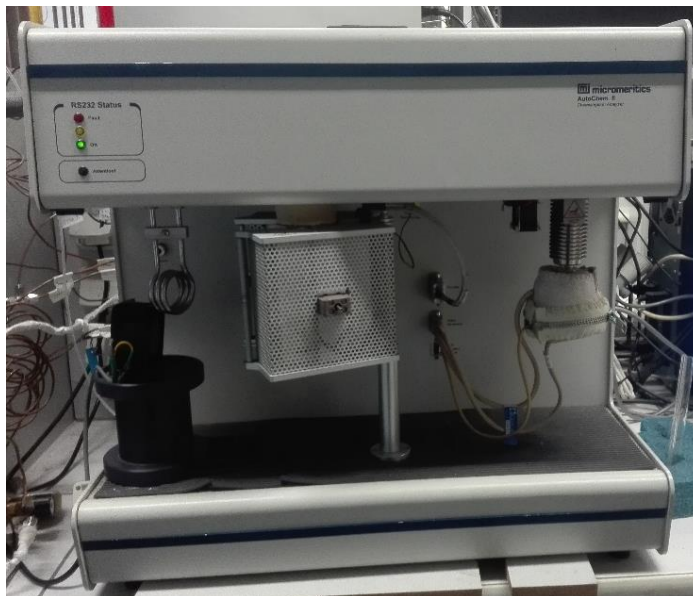
2.3.4. TGA-MS

Termogravimetrickou analýzu CuZnAl hydrotalcitů prováděla Mgr. Romana Velvarská (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum – UniCRe) na přístroji TA Instruments TGA Discovery. Navážka 20 mg vzorku byla zahřívána z pokojové teploty rychlostí 10 °C.min⁻¹ na teplotu 900 °C v inertní atmosféře dusíku. Produkty tepelného rozkladu byly analyzovány pomocí hmotnostní spektrometrie. Hmotnostním spektrometrem byla stanovována uvolněná voda (hmota m/z = 18) a uvolněný oxid uhličitý (hmota m/z = 44).

2.3.5. Teplotně programované techniky

Měření teplotně programované desorpce amoniaku (NH₃-TPD) a teplotně programované redukce vodíkem (H₂-TPR) probíhalo na Univerzitě Pardubice na plně automatizovaném přístroji Micromeritics AutoChem II 2920 (Micromeritics Instrument Corp., USA). Měřeny byly vzorky CuZnAl směsných oxidů a redukovaných (aktivovaných) CuZnAl směsných oxidů. Navážka vzorku na analýzy činila přibližně 100 mg. Množství uvolněného amoniaku při NH₃-TPD bylo stanoveno s využitím hmotnostního spektrometru OmniStar GSD320 (Pfeiffer Vacuum) s kvadrupólovým analyzátozem pomocí hmoty m/z = 16 vztažené k hmotě m/z = 4 (nosný plyn He). Množství spotřebovaného vodíku při H₂-TPR bylo sledováno pomocí teplotně vodivostního detektoru (TCD), který je ve výbavě přístroje Micromeritics AutoChem II 2920. Voda vznikající při redukcí materiálu by zkreslila výsledná

data, proto bylo provedeno její vymražení před vstupem do detektoru pomocí trapu ponořeného do vychlazeného etanolu.



Obrázek 12 TP aparatura Micromeritics AutoChem II 2920

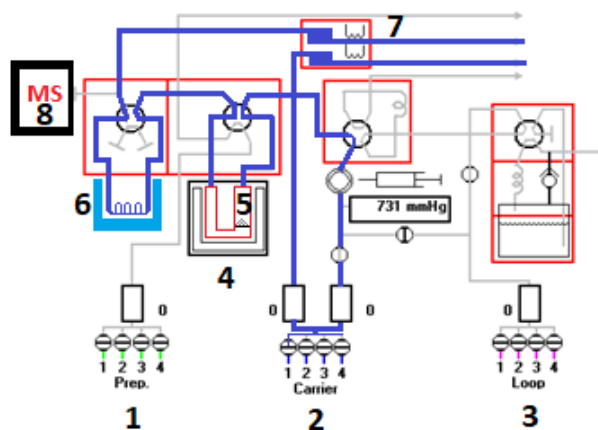
H₂-TPR experiment

Teplotní program pro CuZnAl směsné oxidy

Před samotným měřením bylo nutné nejprve vzorek upravit. Prvním krokem bylo zahřátí vzorku v proudu helia ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) rychlostí $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na $350 \text{ }^\circ\text{C}$, což odpovídá teplotě kalcinace hydrotalcitu. Po dosažení teploty $350 \text{ }^\circ\text{C}$ byl na vzorek přiveden kyslík a po dobu 5 minut probíhala oxidace vzorku (část mědi může být přítomna v nižším oxidačním stavu než 2). Po ukončení oxidace byl vzorek zchlazen na $120 \text{ }^\circ\text{C}$ a při této teplotě byl proplachován po dobu 10 minut heliem ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Následně byl zchlazen na teplotu $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Posledním krokem předúpravy byl desetiminutový proplach redukčním plynem 5 obj% vodíku v argonu (5 obj% $\text{H}_2\text{-Ar}$). Teplotně programovaná redukce probíhala v intervalu teplot $30\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v průtoku helia ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Teplotní program pro redukované (aktivované) CuZnAl směsné oxidy

Vzorek aktivovaného směsného oxidu byl nejprve upraven zahřátím na $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, He $25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Při této teplotě byl na vzorek přiveden kyslík ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) po dobu 15 minut. Tím byla provedena re-oxidace vzorku. Následně byly zbytky plynu odstraněny proplachem pomocí helia při teplotě $350 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 minut a schlazen na teplotu $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Poté už probíhal postup identicky jako teplotní program pro CuZnAl směsné oxidy.



Obrázek 13 Schéma pro měření H_2 -TPR

1, Plyny pro předúpravu vzorků (větev mimo detektor); 2, Větev plynů při měření; 3, Větev pro kalibraci nebo sycení těkavými látkami; 4, pec; 5, vzorek v kyvetě; 6, vymrazovací lázeň; 7, Teplotně vodivostní detektor; 8, Hmotnostní spektrometr

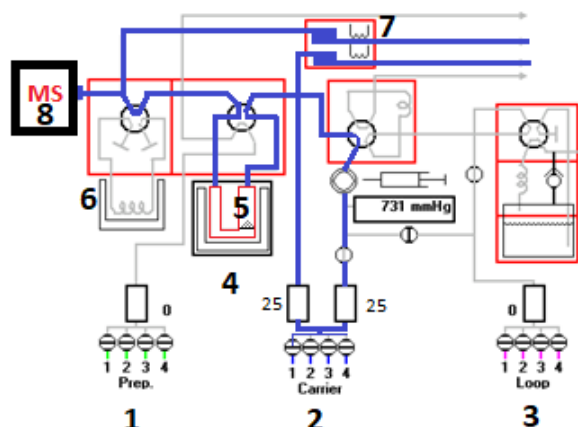
NH₃ – TPD experiment

Teplotní program pro CuZnAl směsné oxidy

Vzorek směsného oxidu byl upraven po dobu 5 minut v proudu helia ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) při teplotě $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Po dosažení $350 \text{ }^\circ\text{C}$ byla teplota snížena na $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a následně při této teplotě probíhala adsorpce amoniaku, z plynné směsi 5 obj% amoniaku v heliu ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) po dobu 30 minut. Poté byly odstraněny fyzisorbované molekuly proplachem helia ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) po dobu 60 minut při teplotě $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Měření TPD bylo provedeno v teplotním intervalu $70\text{-}370 \text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v proudu helia ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Teplotní program pro redukované (aktivované) CuZnAl směsné oxidy

Vzorek aktivovaného směsného oxidu byl nejprve upraven v proudu helia ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) při teplotě $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Po dosažení teploty $350 \text{ }^\circ\text{C}$ byl na vzorek veden redukční plyn (5 obj% H_2 v Ar) po dobu 15 minut. Po provedené redukcí byl vzorek propláchnut 15 minut pod proudem helia ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Následně byla snížena teplota na $70 \text{ }^\circ\text{C}$, po jejím dosažení probíhala adsorpce amoniaku (5 obj. % NH_3 -Ar, $25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) po dobu 30 minut. Poté byly odstraněny fyzisorbované molekuly amoniaku proplachem helia ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) po dobu 60 minut při teplotě $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Měření TPD bylo provedeno v teplotním intervalu $70\text{-}370 \text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

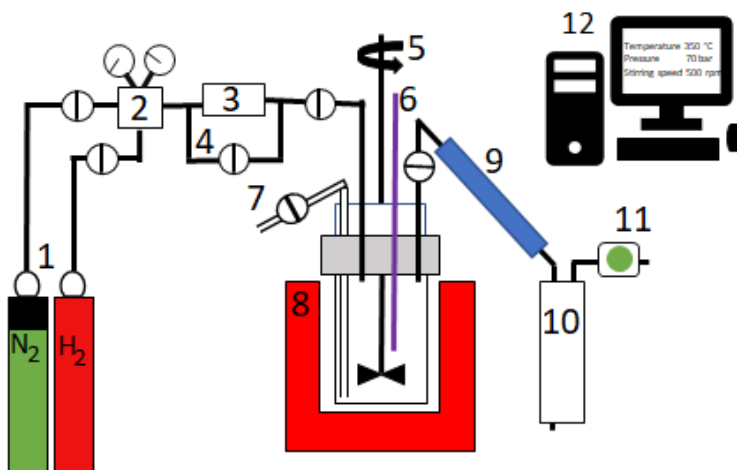


Obrázek 14 Schéma pro měření NH_3 -TPD

1, Plyny pro předúpravu vzorků (větev mimo detektor); 2, Větev plynů při měření; 3, Větev pro kalibraci nebo sycení těkavými látkami; 4, pec; 5, vzorek v kyvetě; 6, vymrazovací lázeň; 7, Teplotně vodivostní detektor; 8, Hmotnostní spektrometr

2.4. Hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol

Aktivace katalyzátoru i následná reakce probíhaly ve vsádkovém reaktoru (Parr instrument company) s možností průtoku plynu, který je součástí infrastruktury společnosti UniCRe - Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum a.s. Schéma vsádkového reaktoru je zobrazena na obrázku 15.



Obrázek 15 Schéma vsádkového tlakového reaktoru

1, Tlakové lahve 2, Redukční ventil 3, Průtokový dávkovač plynu 4, Obchvat dávkovače plynu 5, míchadlo 6, Teploměr 7, Vzorkovací ventil 8, Pec 9, Chladič 10, Odlučovač 11, Nastavitelný tlakový uzávěr 12, Software pro nastavení a kontrolu systému

Aktivace katalyzátoru

Do prostoru pro katalyzátor bylo naváženo 10 g CuZnAl směšného oxidu a následně byl reaktor uzavřen a zajištěn. Pro kontrolu těsnosti byla provedena tlaková zkouška a po úspěšně provedené tlakové zkoušce byl reaktor pomalu odtlakován. Poté byl reaktor natlakován vodíkem na 70 barů a byl otevřen průtok plynu. Rychlost přítoku vodíku do reaktoru byla 30 l.h^{-1} . Nakonec byl spuštěn teplotní program aktivace: zahřívání reaktoru rychlostí 2 °C.min^{-1} do 350 °C a poté 4 hodiny při 350 °C .

Reakce

Po dokončení aktivace byl reaktor odtlakován a pomocí tlaku dusíku bylo do reaktoru nadávkováno 200 g přehřátého glycerolu. Poté bylo zapnuto vyhřívání reaktoru rychlostí 8 °C.min^{-1} do teploty 230 °C . Při teplotě 230 °C byla započata reakce natlakováním reaktoru vodíkem na 70 barů. Vzorčky z reakce byly odebírány po 15, 30, 60, 120, 180, 240 a 300 minutách.



Obrázek 16 Vsádkový reaktor (Parr instrument company)

Úprava a analýza vzorků

Odebraný vzorek reakční směsi s katalyzátorem byl nejprve vložen do odstředivky, aby došlo k oddělení kapalně fáze od pevného katalyzátoru. Poté bylo do viálky odebráno 1,5 g vzorku, ke kterému byl přidán 1 g metanolu, který sloužil jako rozpouštědlo, a 0,375 g 3-methylbutanolu, který slouží jako vnitřní standard.

Analýza dokonale homogenizované směsi probíhala na plynovém chromatografu Agilent Technologies 7890A s autosamplerm. Pro analýzu byla použita kapilární kolona Nukol™ (Supelco) s délkou 30 m, vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťkou filmu 0,25 μm . Jako mobilní fáze bylo použito helium vstupující do kolony pod tlakem 30 kPa, teplota zplyňovače byla 320 °C a pro analýzu byl použit plamenově ionizační detektor (FID). Teplotní program analýzy započal při 60 °C, poté následovalo zvýšení teploty na 160 °C (5 °C.min⁻¹) a následně zvýšení teploty na 200 °C (10 °C.min⁻¹). Tato teplota byla udržována po dobu 30 minut. Množství jednotlivých složek směsi bylo stanoveno na základě známého množství přidaného vnitřního standardu do směsi a na základě kalibrace na směsi o známém složení.



Obrázek 17 GC Agilent Technologies 7890A s autosamplerm

3. Výsledky a diskuze:

3.1. Vlastnosti CuZnAl katalyzátorů

3.1.1. Chemické složení

Pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) byl stanoven přesný molární poměr kovů Cu:Zn:Al v jednotlivých katalyzátorech. Hodnoty molárních poměrů jsou zaznamenány v tabulce 2. Molární poměr kovů v připravených katalyzátorech je odlišný od molárního poměru kovů v matečném roztoku při syntéze. Reálný poměr M^{+II}/Al^{+III} je u katalyzátorů obsahujících měď vyšší o 10-25 %, u katalyzátoru ZnAl je však o 10 % nižší než teoretický. Při syntéze katalyzátorů obsahujících měď tedy zůstávají kationty Al^{+III} rozpuštěny v matečném louhu. To naznačuje, že dvojmocné kationty Cu^{+II} a Zn^{+II} se při přípravě hydrotalcitu ko-precipitační metodou za zvýšené teploty lépe zabudovávají do struktury hydrotalcitu než Al^{+III} . Toto zjištění koreluje s literaturou [45]. U vzorku ZnAl je pozorován jev opačný, tedy že trojmocný kationt Al^{+III} se do struktury zabudovává lépe než dvojmocný kationt Zn^{+II} . U dříve studovaných Mg/Al a Mg/Fe hydrotalcitů bylo pozorováno, že u vyšších molárních poměrů Mg^{+II}/M^{+III} se zabudovává dvojmocný kationt Mg^{+II} do struktury hůř než trojmocný kationt [31, 46].

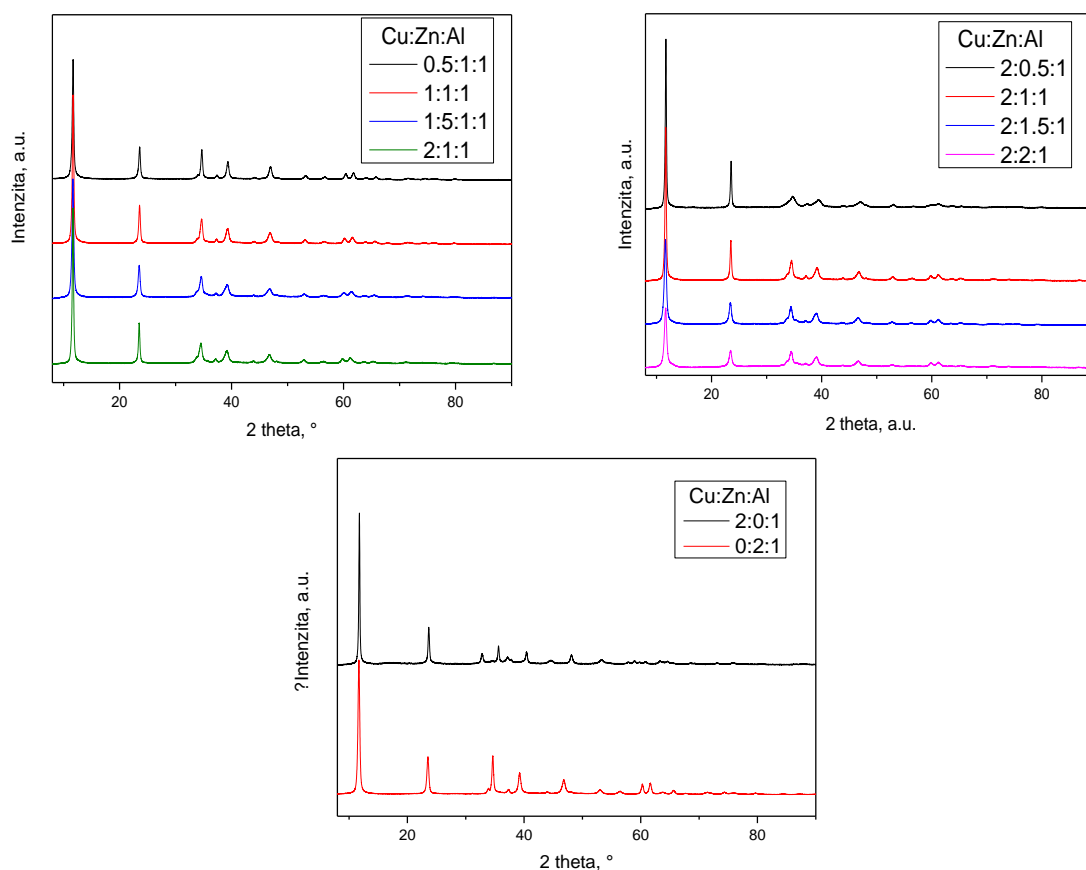
Tabulka 2 Výsledky prvkové analýzy CuZnAl směsných oxidů

Kovy	Molární poměr kovů v roztoku při syntéze	Molární poměr kovů v katalyzátoru	Hmotnostní %		
			Cu	Zn	Al
CuZnAl	2 : 0,5 : 1	2,39 : 0,62 : 1	50	13,3	8,89
CuZnAl	2 : 1 : 1	2,35 : 1,23 : 1	43,3	23,2	7,81
CuZnAl	2 : 1,5 : 1	2,37:1,87:1	38,6	31,4	6,92
CuZnAl	2 : 2 : 1	2,36:2,47:1	33,6	36,2	6,05
CuZnAl	0,5 : 1 : 1	0,61:1,26:1	18,6	39,8	13
CuZnAl	1 : 1 : 1	1,23:1,26:1	30,6	32,3	10,6
CuZnAl	1,5 : 1 : 1	1,78:1,26:1	37,3	26,7	8,91
CuAl	2 : 1	2,16:1	56,4	-	11,1
ZnAl	2 : 1	1,84:1	-	53	11,9

3.1.2. Struktura

XRD Hydrotalcitů

Všechny připravené CuZnAl sraženiny byly po syntéze vysušeny při 65 °C a poté podrobeny rentgenové difrakční analýze. Z difraktogramu bylo potvrzeno, že při všech syntézách došlo k vytvoření charakteristické vrstevnaté struktury CuZnAl hydrotalcitu s trigonální symetrií R-3m. Pro hydrotalcitové materiály jsou charakteristické difrakční linie v úhlech $2\theta \approx 11,7; 23,5; 34,6; 39,2; 46,7; 60,0$ a $61,3^\circ$ (viz obrázek 18). Z difraktogramu (obrázek 18) lze pozorovat, že s rostoucím molárním poměrem zinku v katalyzátoru klesá intenzita a ostrost signálů. To lze přisuzovat klesajícímu podílu krystalické fáze. Rostoucí molární poměr mědi v katalyzátorech nemá souvislý trend s ostrostí a intenzitou signálů, krystalinita vzorků tedy nesouvisí s obsahem mědi ve struktuře.



Obrázek 18 Difraktogramy CuZnAl hydrotalcitů

U připravených hydrotalcitů byla určena velikost krystalitu D , mřížkový parametr a ($a = 2d_{110}$) a mřížový parametr c ($c = 3d_{003}$). Roviny 003 a 110 odpovídají difrakčním liniím v úhlech $2\theta \approx 11,6^\circ$ a $60,1^\circ$. Parametr a udává průměrnou vzdálenost mezi dvěma kovovými kationty a parametr c udává hodnotu trojnásobku průměrné vzdálenosti

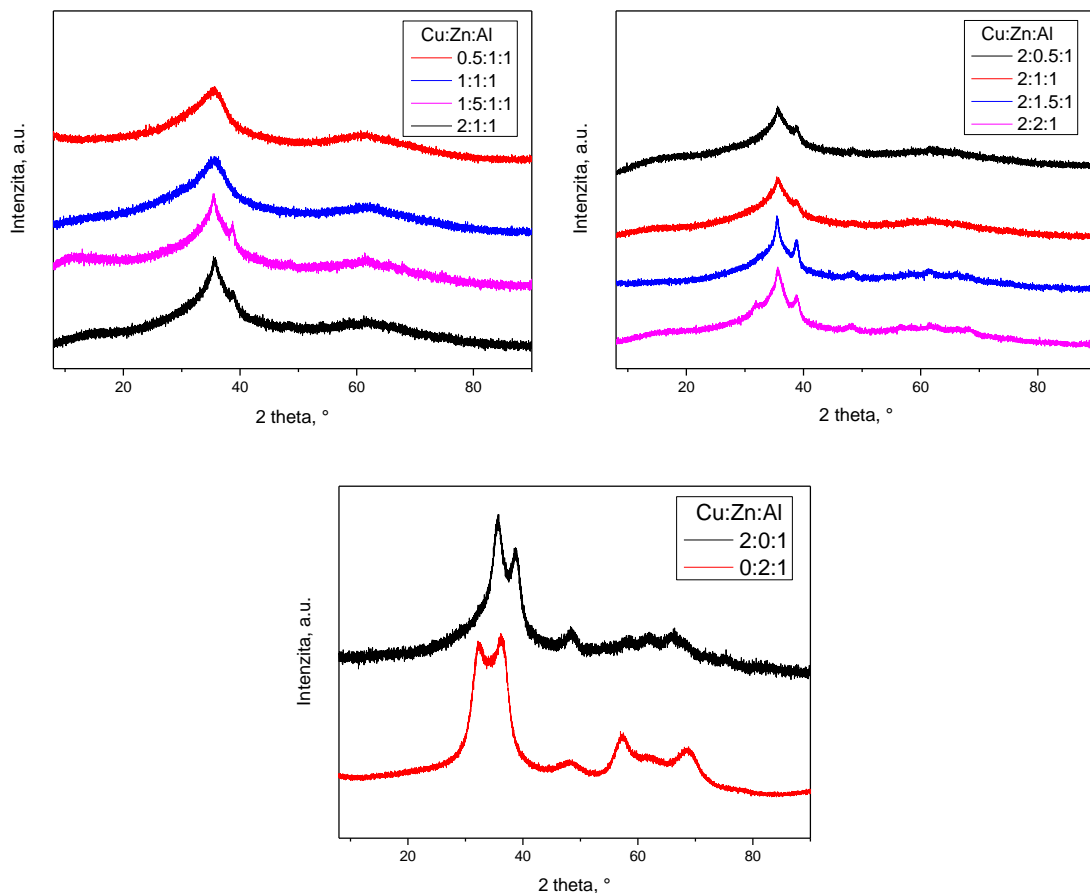
mezi středy dvou sousedních kationtových vrstev [47]. Určené parametry všech vzorků jsou zobrazeny v tabulce 3. Hodnota parametru a roste se zvyšující se hodnotou poměru M^{+II}/M^{+III} , jelikož dvoumocné kationty mají vyšší iontový poloměr než hliník. Hodnoty iontových poloměrů pro sledované ionty kovů jsou následující: $Cu^{+II} = 0,073$ nm, $Zn^{+II} = 0,074$ nm a $Al^{+III} = 0,054$ nm [24]. Parametr c je funkcí řady faktorů a není zde pozorován žádný vzor související s molárním poměrem kovů ve vzorku. Velikost krystalitu (parametr D) je pro jednotlivé molární poměry kovů rozdílný a pohybuje se v intervalu 4-18 nm. Stejně jako u parametru c také zde není vidět žádný vzor související s molárním poměrem kovů.

Tabulka 3 Parametry pro CuZnAl hydrotalcity

Parametry CuZnAl hydrotalcitů							
Cu:Zn:Al	D [nm]	a [nm]	c [nm]	Cu:Zn:Al	D [nm]	a [nm]	c [nm]
2:0,5:1	4,2	0,3075	2,2728	0,5:1:1	17,8	0,3071	2,2715
2:1:1	13,5	0,3078	2,2712	1:1:1	15,0	0,3074	2,2702
2:1,5:1	12,2	0,3085	2,2724	1,5:1:1	11,5	0,3075	2,2730
2:2:1	10,5	0,3085	2,2726	2:1:1	13,5	0,3078	2,2712
2:0:1	-	0,3094	2,2557	0:2:1	-	0,3069	2,2524

XRD Směsných oxidů

Bylo potvrzeno, že kalcinací hydrotalcitových prekurzorů došlo k rozpadu jejich vrstevnaté struktury a vzniku směsných oxidů, které se vyznačují relativně nižší krystalinitou. Na většině difraktogramů připravených CuZnAl směsných oxidů (obrázek 19) jsou vidět dva hlavní signály v difrakčních úhlech $2\theta \approx 35,6^\circ$ a $38,7^\circ$. Tyto signály spolu se signálem v úhlu $2\theta \approx 48,8^\circ$ jsou charakteristické pro tenorit (CuO). Šířka signálů odpovídá skutečnosti, že atomy kovů jsou umístěny v mřížce směsného oxidu. Difrakce samostatných fází oxidů CuO a ZnO můžeme pozorovat u vyšších molárních poměrů M^{+II}/Al^{+III} . Charakteristické difrakce pro CuO ($2\theta \approx 35,6^\circ$; $38,7^\circ$ a $48,8^\circ$) byly pozorovány u směsných oxidů s molárním poměrem $Cu^{+II}/Al^{+III} = 1,5$ a vyšším. Charakteristické difrakce pro ZnO, které jsou na $2\theta \approx 31,8^\circ$; $34,4^\circ$; $36,2^\circ$; $56,8^\circ$, pak pro směsné oxidy s molárním poměrem $Zn^{+II}/Al^{+III} = 2$. Al_2O_3 nebyl jako samostatná fáze v směsných oxidech identifikován, je proto předpokládán amorfni charakter této komponenty.

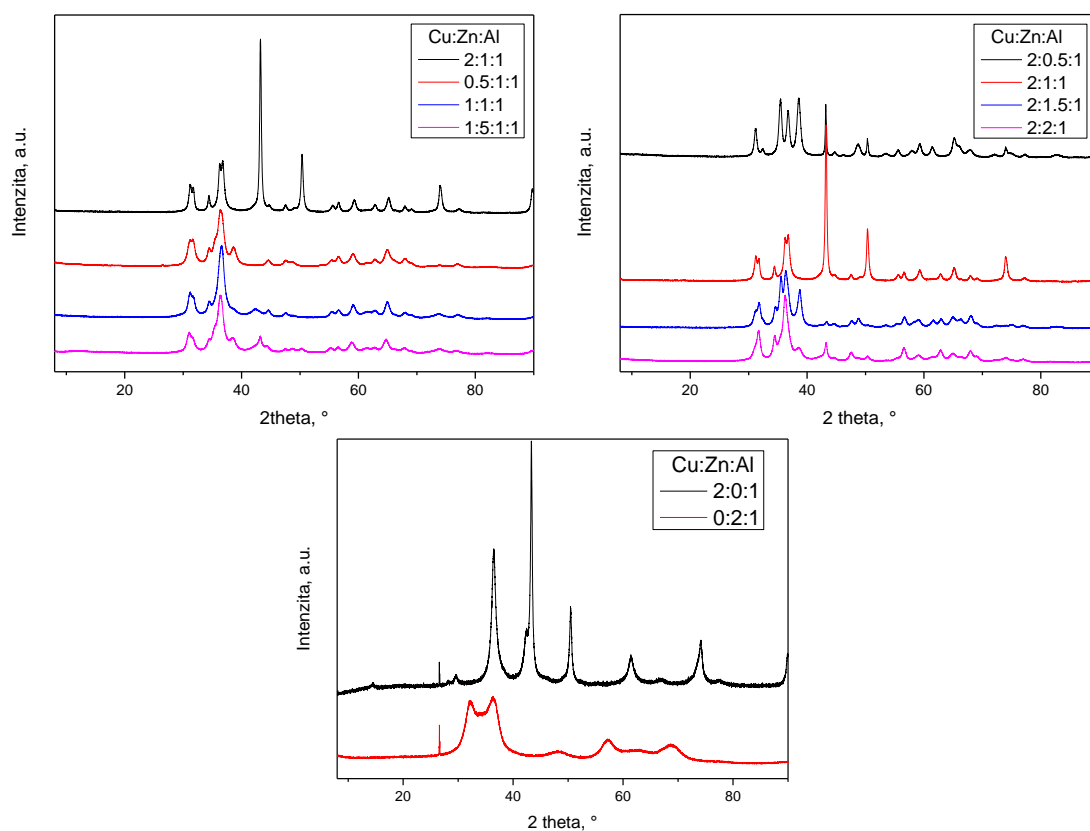


Obrázek 19 Difraktogramy CuZnAl směrných oxidů

XRD redukovaných (aktivovaných) směrných oxidů

Působením tlaku 70 barů a vysoké teploty 350 °C na směrné oxidy po dobu 4 hodin došlo k změně struktury směrných oxidů. Tato změna lze pozorovat na difraktogramech (obrázek 20), kde jsou vidět ostré a jasně vykreslené signály odpovídající krystalické látce. V téměř všech strukturách byly identifikovány tyto fáze: CuO, ZnO, oxidy typu spinel (ZnAl_2O_4) a nestechiometrické oxidy typu spinel ($\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z$). Identifikace jednotlivých spinelů je obtížná, jelikož vykazují difrakční linie v podobných úhlech. Oxidy typu spinel většinou vznikají za vyšších kalcinačních teplot (nad 600 °C), ale mohou také vznikat za nižších teplot a vysokého tlaku v redukčním prostředí vodíku [20]. Dále byly pozorovány charakteristické difrakce v úhlech $2\theta \approx 43,3^\circ$ a $50,5^\circ$, které identifikují kovovou měď (Cu^0). Tyto difrakční linie byly identifikovány pouze u vzorku CuAl 2:1. Nepřítomnost signálů kovové mědi u ostatních aktivovaných vzorků byla velmi pravděpodobně způsobena časovou prodlevou mezi aktivací a měřením XRD difraktogramů, kdy byly vzorky vystaveny delšímu působení vzdušného kyslíku před samotným měřením. U vzorku, ve kterém byla kovová měď nalezena, byla časová prodleva minimální. V literatuře se uvádí přítomnost kovové mědi u vzorků

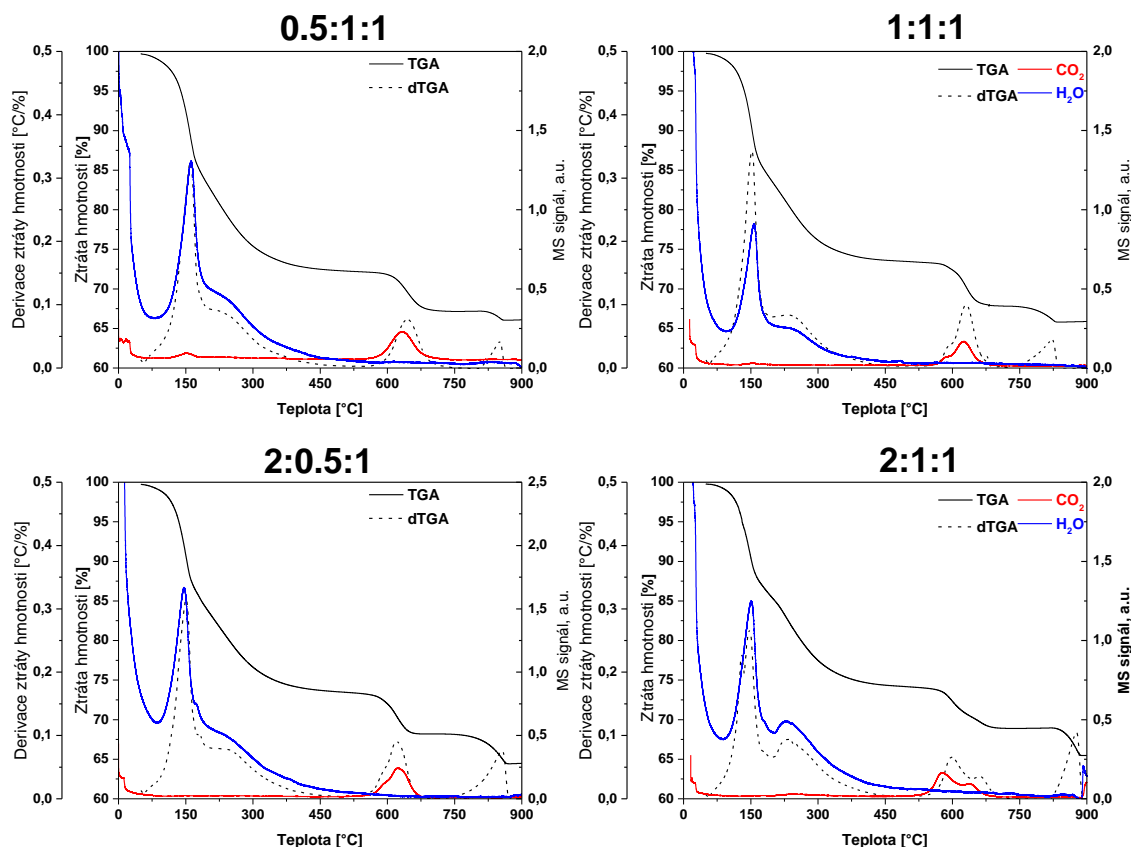
CuZnAl s poměrně rozdílnými obsahy mědi redukovaných při přibližně stejných podmínkách [20, 23, 45]. Referenční vzorek ZnAl s molárním poměrem 2:1 nepodlehla redukčním procesem žádné strukturní změně. Difraktogramy pro směsný oxid a redukovaný směsný oxid jsou u tohoto vzorku téměř totožné. V difraktogramu pro redukovaný směsných oxid ZnAl byly nalezeny difrakční linie pro uhlík. Jako vysvětlení se jeví kontaminace pocházející z nedokonale vyčištěného reaktoru, používajícího se jak pro reakci, tak pro aktivaci vzorků.



Obrázek 20 Difraktogramy CuZnAl redukovaných (aktivovaných) směsných oxidů

3.1.3. Teplotní transformace CuZnAl hydrotalcitů

Během kalcinace hydrotalcitových prekurzorů dochází k rozpadu vrstevnaté struktury a vzniku směsného oxidu. Tato změna struktury je doprovázena změnou hmotnosti, která je způsobena únikem vody a oxidu uhličitého z materiálu. Záznam úbytky hmotnosti v závislosti na teplotě (TGA - křivka), první derivace TGA - křivky (DTGA - křivka) a MS detekce vody (hmota $m/z = 16$) a oxidu uhličitého (hmota $m/z = 44$) v teplotním intervalu 50-900 °C jsou zobrazeny na obrázku 21.



Obrázek 21 TGA a DTGA křivky CuZnAl hydrotalcitů

Při kalcinaci všech hydrotalcitů byly pozorovány 4 hlavní teplotní intervaly, ve kterých dochází k úbytku hmotnosti. V prvním teplotním intervalu 50-170 °C a druhém teplotním intervalu 170-300 °C dochází k největšímu úbytku hmotnosti (přibližně 25 hm%). Tyto dva teplotní intervaly na sebe navazují a děje v nich probíhající se nedá jednoznačně oddělit. Nejprve okolo 100 °C dochází k odstranění fyzisorbované vody a oxidu uhličitého z povrchu materiálu. Následně při teplotě okolo 200 °C dochází ke ztrátě OH⁻ skupin z kationtové vrstvy a rozkladu uhličitánů nacházejících se mezi vrstvami. Tyto děje jsou provázány dalším uvolněním vody a oxidu uhličitého. Ve třetím teplotním intervalu 500-700 °C dochází k dokončení rozkladu aniontu (uhličitanu), který je doprovázen únikem CO₂. Úbytek hmotnosti v tomto intervalu činil přibližně 8 hm%. K poslední ztrátě 5 hm% dochází okolo 850 °C. Tato ztráta hmotnosti může být způsobena změnou struktury materiálu, související s tvorbou spinelů nebo se změnou zastoupení jednotlivých fází ve zkoumaném materiálu [32]. Celková ztráta hmotnosti po kalcinaci činila 32-40 hm%. V literatuře se u tohoto typu materiálu pro převedení původního hydrotalcitu na stabilní směsný oxid nejčastěji doporučuje kalcinační teplota 450 °C [48]. Díky termogravimetrické analýze a dříve provedeným předběžným katalytickým testům bylo v naší práci potvrzeno, že teplota 350 °C je dostatečná,

jelikož v intervalu 350-450 °C jsou materiály CuZnAl stabilní. Nižší teplota kalcinace při přípravě katalyzátoru vede k úspoře energie a času.

3.1.4. Strukturální vlastnosti

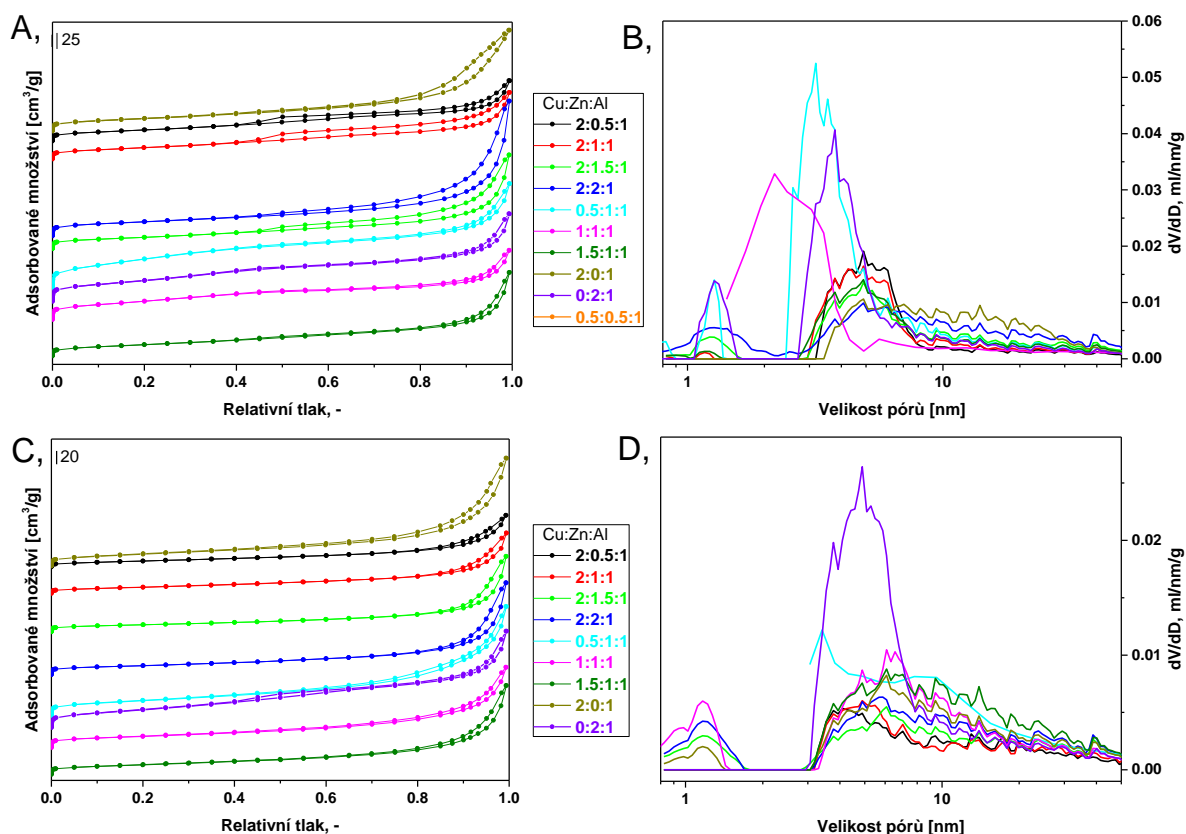
Z adsorpční (desorpční) izotermy dusíku za teploty kapalného dusíku vyhodnocené pomocí BET teorie byly stanoveny hodnoty specifických povrchů směsných oxidů a aktivovaných směsných oxidů. Objemy pórů byly stanoveny pomocí NL-DFT analýzy. Hodnoty pro jednotlivé katalyzátory jsou zobrazeny v tabulce 4.

Tabulka 4 Hodnoty specifických povrchů a objemu pórů

CuZnAl	Směsné oxidy		Redukované směsné oxidy	
	Specifický povrch (BET) [m ² .g ⁻¹]	Celkový objem pórů [cm ³ .g ⁻¹]	Specifický povrch (BET) [m ² .g ⁻¹]	Celkový objem pórů [cm ³ .g ⁻¹]
2:0,5:1	69	0,120	35	0,093
2:1:1	72	0,132	38	0,105
2:1,5:1	71	0,179	40	0,129
2:2:1	82	0,245	50	0,161
0,5:1:1	187	0,217	84	0,193
1:1:1	117	0,141	60	0,151
1,5:1:1	72	0,162	52	0,159
2:0:1	76	0,226	66	0,203
0:2:1	135	0,177	101	0,177

Na obrázku 22 jsou zobrazeny naměřené adsorpční izotermy pro směsné oxidy a aktivované směsné oxidy. Jedná se o mezoporézní materiály s minimálním množstvím mikropórů. Jejich adsorpční izotermy jsou izotermy IV typu, s hysterezní smyčkou typu H3. K určení specifického povrchu těchto materiálů z adsorpční izotermy lze tedy využít BET teorii (viz 1.7.3 Fyzikální adsorpce N₂). Hysterezní smyčka typu H3 je typická pro aglomeráty deskových částic, které vytvářejí v mezičásticovém prostoru šterbinové póry, ale může být také způsobena makropóry, které nejsou během měření zcela zaplněny adsorbátem. Hodnoty specifických povrchů směsných oxidů nabývaly hodnot 69-187 m².g⁻¹ a aktivovaných směsných oxidů 35-101 m².g⁻¹. Aktivací směsných oxidů v prostředí vodíku tedy došlo k snížení specifického povrchu, a to o 13-49 %. Změna obsahu zinku při zachování molárního poměru mědi a hliníku se projevuje mírným nárůstem specifického povrchu směsných oxidů (70-80 m².g⁻¹). Specifický povrch aktivovaných směsných oxidů vykazuje nárůst s rostoucím molárním poměrem zinku, a to z 35 až na 50 m².g⁻¹. S klesajícím molárním poměrem mědi,

při konstantních poměrech zinku a hliníku, roste výrazně specifický povrch u směsných oxidů z 72 až na 187 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a u aktivovaných směsných oxidů z 38 až na 84 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Referenční materiál obsahující jen měď jako dvoumocný kov vykazuje výrazně vyšší specifický povrch v porovnání s referenčním materiálem obsahujícím jen zinek jako dvoumocný kov. Tento rozdíl je výraznější u směsných oxidů před aktivací.



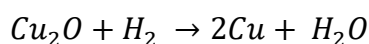
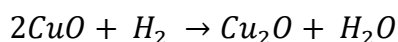
Obrázek 22 A,C - adsorbční izotermny CuZnAl směsných oxidů, redukovanych směsných oxidů
B,D - distribuce pórů CuZnAl směsných oxidů, redukovanych směsných oxidů

Analýza distribuce pórů CuZnAl směsných oxidů a redukovanych směsných oxidů byla provedena pomocí NL-DFT metody. Tato metoda byla použita, jelikož pokrývá širokou oblast velikosti pórů. Použití BJH (Barrett-Joyner-Hallendovy) metody, která se často aplikuje u podobných materiálů [40, 49], není v případě některých našich vzorků vhodné, jelikož její použitelnost se omezuje pouze na oblast mezo a makropórů [50]. Na obrázku 22B je zobrazena distribuce pórů směsných oxidů. Maxima distribučních křivek se u směsných oxidů pohybují v intervalu přibližně 2-6 nm. Na obrázku 22D je zobrazena distribuce pórů pro redukovane směsné oxidy. U vzorků obsahujících měď došlo redukcí k posunu maxima distribuce velikosti pórů o několik nm výše a k rozšíření distribuce pórů do oblasti vyšších velikostí. Tato změna v distribuci koreluje se změnou na příslušných izotermách. Vzorek

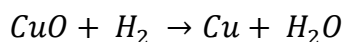
ZnAl směsného oxidu zaznamenal pouze snížení množství pórů, nikoliv však rozšíření intervalu distribuce, jelikož redukcí tohoto směsného oxidu nedošlo k výrazné změně struktury (viz 3.1.2 Struktura).

3.1.5. Redukční vlastnosti

Důležitým krokem přípravy CuZnAl katalyzátorů pro hydrogenolýzu je redukce (aktivace) směsných oxidů. Ke studiu vlivu složení na redukovatelnost a optimalizaci redukčního procesu slouží teplotně programovaná redukce vodíkem. Předpokládaný dvoukrokový redukční mechanismus vzorků obsahující měď je následující [51]:



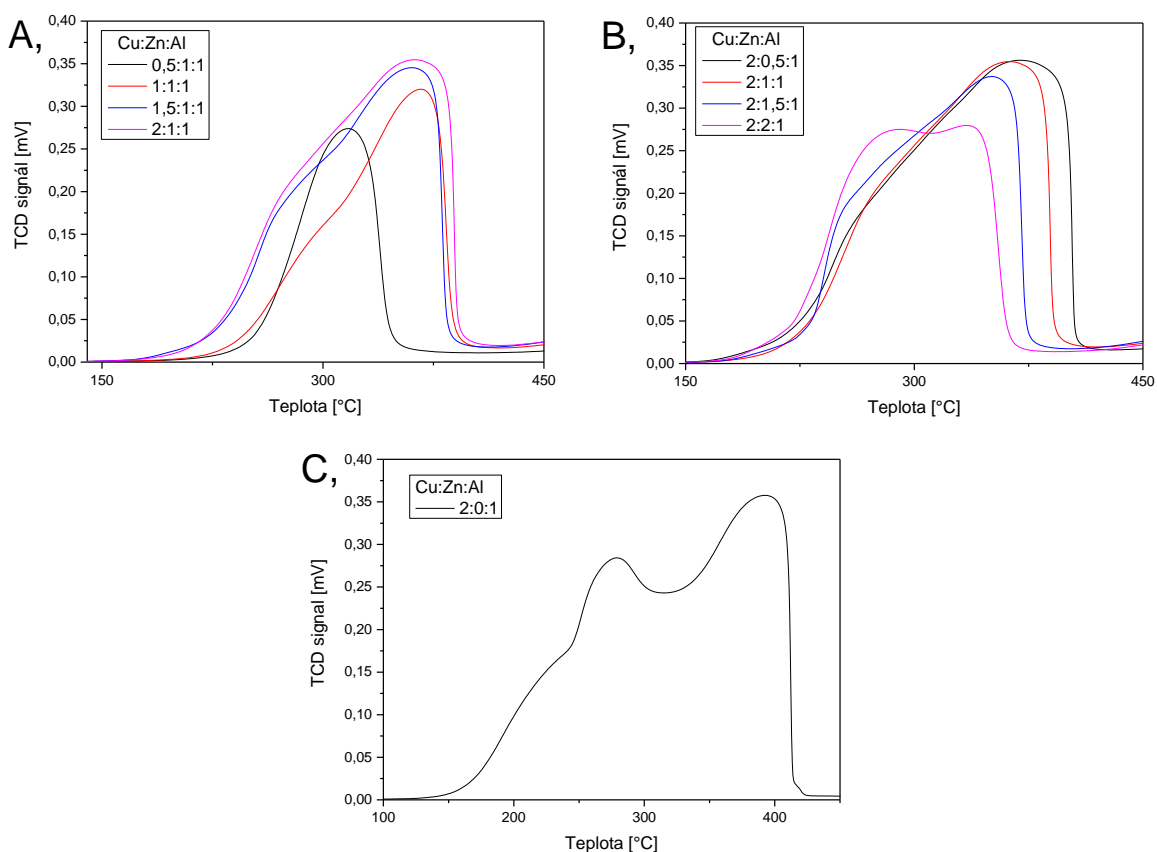
Možný jednokrokový redukční mechanismus lze zapsat:



Jelikož po kalcinaci původních hydrotalcitů nemusely být všechny dostupné atomy mědi u směsných oxidů pouze v oxidačním stavu Cu^{+II} , bylo pro získání materiálů v definovaném stavu před experimentem provedeno žíhání vzorku v atmosféře kyslíku při vyšší teplotě. Na obrázku 23 jsou zobrazeny H_2 -TPR křivky pro CuZnAl směsné oxidy s různým molárním poměrem kovů. Redukce CuO v CuZnAl směsných oxidech probíhá v teplotním intervalu 160-425 °C. Na základě měření referenčních vzorků bylo zjištěno, že v tomto intervalu teplot k redukcí jiných oxidů kovů nedochází. Z křivek lze jednoznačně vyčíst, že změnou složení CuZnAl směsných oxidů se mění plocha pod křivkou, tvar redukčních křivek a poloha maxim. Celková plocha pod křivkou odpovídá spotřebě vodíku nutného k redukcí směsných oxidů. Ze spotřeby vodíku a experimentálně zjištěného množství mědi v jednotlivých katalyzátorech (tabulka 5) byla vypočtena průměrná změna oxidačního stavu mědi při redukcí. Spotřeby vodíku a změny oxidačního stavu ve studovaných směsných oxidech jsou zobrazeny v tabulce 5. Průměrná změna oxidačního stavu mědi se u těchto vzorků pohybovala v rozsahu 1,7-2,0.

Tabulka 5 Spotřeby vodíku a změna oxidačního stavu při H₂-TPR směsných oxidů

CuZnAl	cm ³ H ₂ /g vzorku	mol Cu / g vzorku	Průměrná změna oxidačního stavu
2:0,5:1	160,38	7,868.10 ⁻³	1,8
2:1:1	137,91	6,814.10 ⁻³	1,8
2:1,5:1	124,60	6,074.10 ⁻³	1,8
2:2:1	110,70	5,288.10 ⁻³	1,9
0,5:1:1	56,95	2,927.10 ⁻³	1,7
1:1:1	93,45	4,815.10 ⁻³	1,7
1,5:1:1	123,38	5,870.10 ⁻³	1,9
2:0:1	198,20	8,875.10 ⁻³	2,0



Obrázek 23 H₂-TPR křivky CuZnAl směsných oxidů

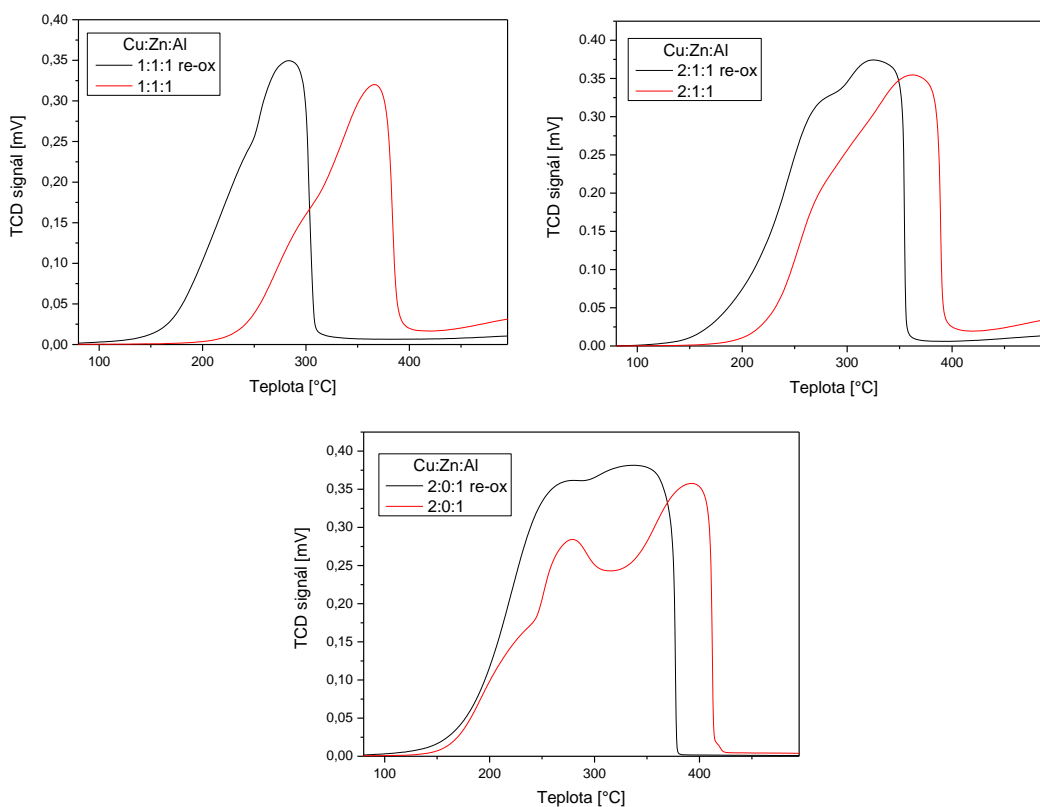
Na obrázku 23B jsou zobrazeny H₂-TPR křivky pro sérii se změnou molárního poměru zinku, při zachování konstantního molárního poměru mědi a hliníku. Se zvyšujícím se molárním poměrem zinku ve směsném oxidu dochází k posunu maxima teploty redukčního píku k nižším hodnotám. Vliv změny redukční teploty CuO přidávkem zinku se shoduje s dříve

publikovanými daty. [30,21] Teploty maxim redukčních píků jsou zobrazeny v tabulce 6. Na H₂-TPR křivkách (obrázek 23) lze pozorovat, že je redukční křivka tvořena dvěma píky. Jedno z možných vysvětlení přítomnosti dvou signálů je dvoukrokový proces redukce mědi, tzn. CuO → Cu₂O → Cu. Pozorované relativní snížení intenzity vysokoteplotního příspěvku a posun jeho maxima na nižší teplotu se vzrůstajícím množstvím zinku by bylo možno vysvětlit tím, že druhý krok redukce je urychlován přítomností zinku. Z literatury je však dále známo, že CuO nanesený například na Al₂O₃ [52], nebo na SiO₂ [53], může být redukován jednokrokovým mechanismem. Proto dalším možným vysvětlením přítomnosti dvou píků na redukční křivce je existence rozdílných podob CuO v materiálu, jedna jako součást více či méně homogenního směsného Cu(Zn)Al oxidu a druhá jako samostatná CuO fáze. Na obrázku 23A jsou zobrazeny H₂-TPR křivky pro sérii se změnou molárního poměru mědi při zachování molárního poměru zinku a hliníku. Teplotní maximum redukčních píků se pohybovalo okolo 360 °C. Vzorek s nejnižším molárním poměrem mědi, Cu:Zn:Al 0,5:1:1, vykazoval výrazný posun redukčního profilu na nižší teplotu, s maximem redukčního píku přibližně na 315 °C. Tato porovnání ukazují, že vzorky s relativně vyšším obsahem mědi (vzhledem k Zn i Al), se redukují při vyšších teplotách. Redukční profily dále zároveň naznačují, že dvoukrokový mechanismus redukce mědi, u kterého je druhý krok urychlován přítomností dalšího kovu, je pravděpodobnější než mechanismus jednokrokový, předpokládající dva typy CuO částic. U vzorku s nejnižším obsahem mědi, molární poměr kovů Cu:Zn:Al 0,5:1:1, je druhý krok redukce urychlen dalším kovem natolik, že ve spektru je pozorován pouze jeden redukční pík mědi s maximem na relativně nižších teplotách. Jednokrokový mechanismus redukce dvou typů CuO by byl spojen s konstantními hodnotami redukčních maxim, což však neodpovídá experimentálnímu pozorování. Vliv změny molárního poměru mědi a hliníku na redukovatelnost CuAl směsných oxidů byl do určité míry diskutován již v dřívější odborné literatuře [54].

Tabulka 6 Parametry H₂-TPR redukčních křivek směsných oxidů

Cu:Zn:Al	Teplotní interval redukce [°C]	T _{max} redukce [°C]	Cu:Zn:Al	Teplotní interval redukce [°C]	T _{max} redukce [°C]
2:0:1	165 - 425	393	0,5:1:1	165 - 355	315
2:0,5:1	165 - 422	369	1:1:1	165 - 405	366
2:1:1	165 - 410	362	1,5:1:1	165 - 405	360
2:1,5:1	165 - 392	350	2:1:1	165 - 410	362
2:2:1	165 - 375	333			

Pomocí teplotně programované redukce byla také prokázána změna struktury částic mědi po redukci směsných oxidů. Pro měření TPR křivek redukovaných (aktivovaných) směsných oxidů byly vzorky před měřením re-oxidovány. Re-oxidace vzorků byla prováděna při teplotě 350 °C po dobu 15 minut. Na Obrázku 24 jsou zobrazena porovnání TPR křivek tří vybraných CuZnAl vzorků. Teplotní interval, ve kterém probíhá redukce, a teplotní maximum redukčního píku se u redukovaných vzorků po re-oxidaci posunuly k nižším teplotám. Zároveň zastoupení vysokoteplotního příspěvku se u těchto vzorků snížilo. U vzorku s vyšším obsahem mědi (vzhledem k Zn i Al), se vliv aktivace katalyzátoru projevil relativně méně na redukčním profilu. Tyto jevy jsou pravděpodobně způsobeny vyšší disperzí mědi [55], a tudíž vyšší interakcí s druhým kovem u aktivovaných vzorků. Ve srovnání se směsnými oxidy (po kalcinaci hydrotalcitu), spotřeba vodíku u redukovaných směsných oxidů po re-oxidaci poněkud vrostla. Vypočtená průměrná změna oxidačního stavu se zvýšila a nabývala hodnot 1,9-2. Jedním z vysvětlení může být, že u aktivovaných vzorků je přítomno vyšší procento mědi podléhající redukčnímu procesu (95-100 %), což může souviset s vyšší přístupností mědi pro plynné molekuly. Porovnání teplotních intervalů, v kterých probíhá redukce materiálů a teplot maxim redukčních píků, pro směsné oxidy a redukované směsné oxidy po re-oxidaci je zobrazeno v tabulce 7.



Obrázek 24 H_2 -TPR křivky CuZnAl směsných oxidů a re-oxidovaných směsných oxidů

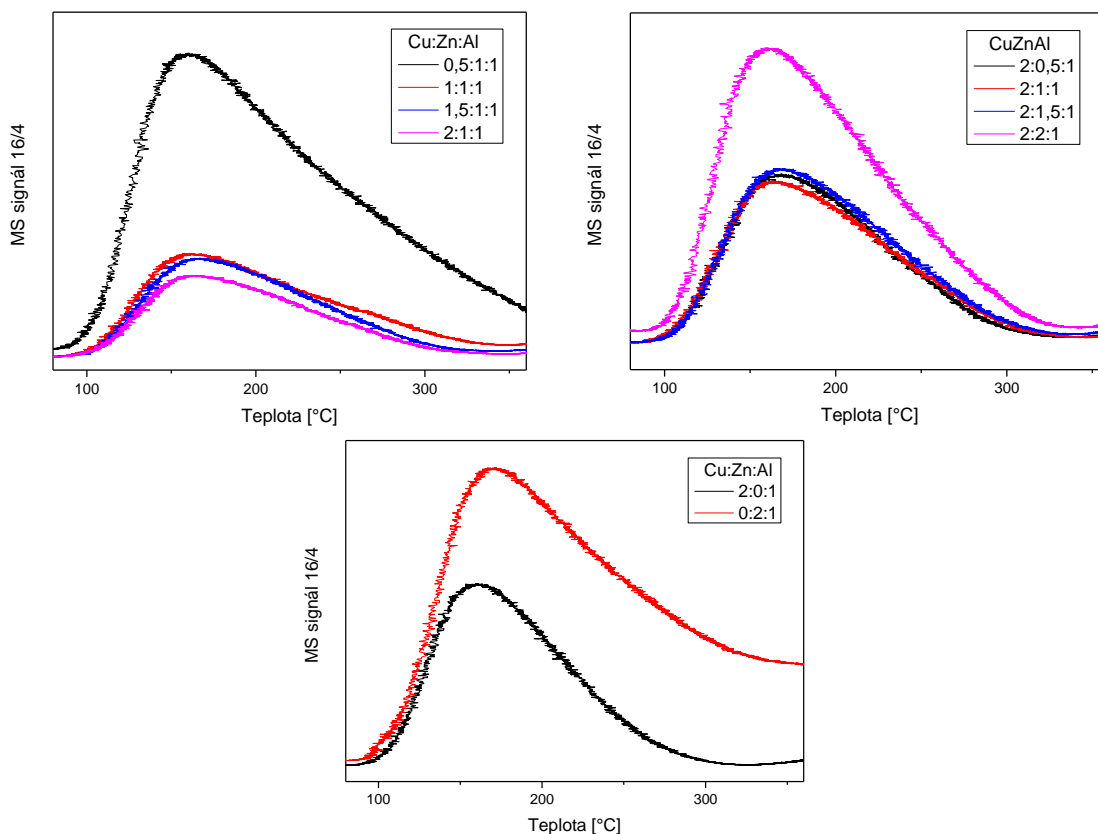
Tabulka 7 Porovnání parametrů redukčních křivek směsných oxidů a redukovaných směsných oxidů

Molární poměr CuZnAl	směsný oxid		Redukovaný směsný oxid	
	Teplotní interval redukce [°C]	T _{max} redukce [°C]	Teplotní interval redukce [°C]	T _{max} redukce [°C]
2:1:1	165 - 400	362	165 - 365	325
1:1:1	165 - 395	366	165 - 311	283
2:0:1	110 - 425	392	105 - 385	336

3.1.6. Acidobazické vlastnosti

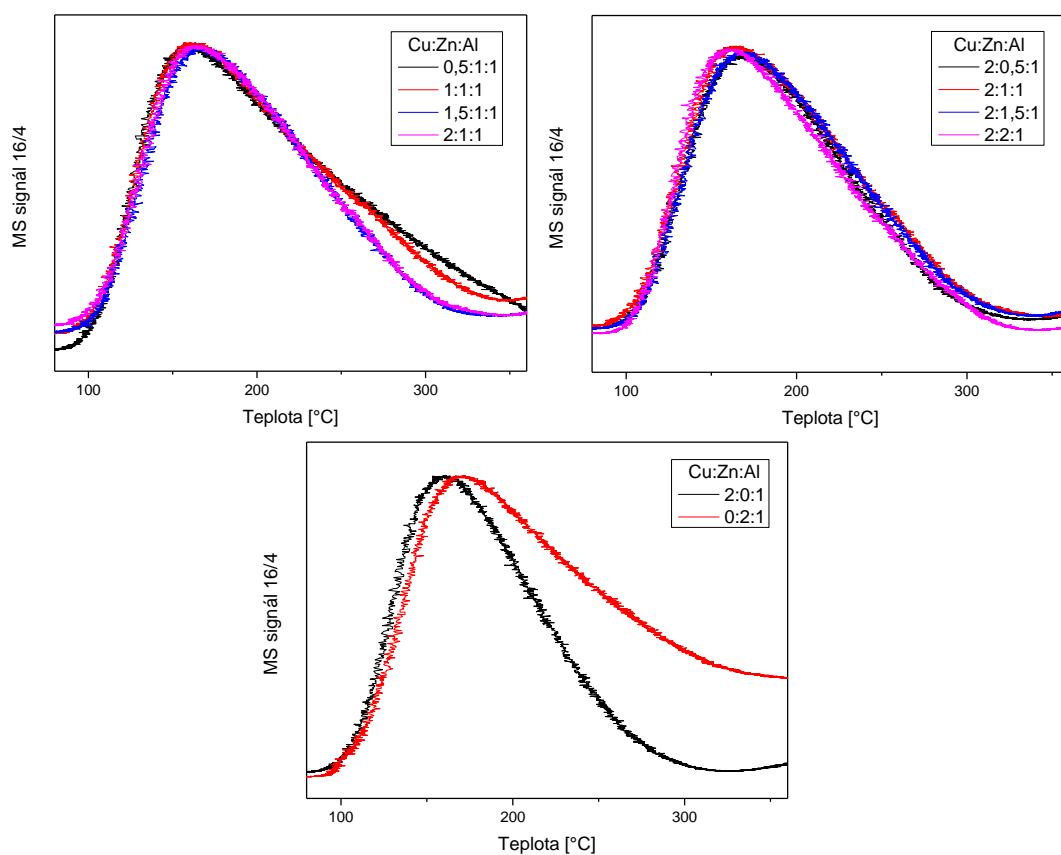
Ke studiu kyselosti katalyzátorů bylo využito teplotně programované desorpce amoniaku (NH₃-TPD). Sycení vzorků amoniakem probíhalo za zvýšené teploty při 70 °C. V literatuře je využíváno sycení při teplotách 50-80 °C [56, 57]. Teplota 70 °C byla zvolena, aby bylo minimalizováno množství fyzisorbovaného amoniaku na povrchu zkoumaného vzorku [31]. Plocha pod TPD křivkou lze přes kalibraci přepočítat na množství uvolněného amoniaku při desorpci. Množství uvolněného amoniaku pak koreluje s množstvím kyselých center, na kterých probíhá chemisorpce amoniaku (viz 1.7.5 Teplotně programované techniky).

Na obrázku 25 jsou zobrazeny NH₃-TPD křivky pro CuZnAl směsné oxidy. Množství desorbovaného amoniaku a související vypočtené množství kyselých center jsou uvedeny v tabulce 8. Koncentrace kyselených center v CuZnAl směsných oxidech se pohybuje v rozmezí 37-158 μmol.g⁻¹. Desorpce amoniaku probíhá v teplotním intervalu 90-330 °C. Výjimku tvoří směsné oxidy CuZnAl 0,5:1:1 a ZnAl 2:1, u kterých je horní hranice intervalu teploty vyšší. V sérii se zvyšujícím molárním poměrem zinku vykazují CuZnAl směsné oxidy podobné množství kyselých center, jmenovitě okolo 37 μmol.g⁻¹. Výjimku tvoří CuZnAl směsný s nejvyšším molárním poměrem zinku, jehož množství kyselých center dosahuje 63 μmol.g⁻¹. V sérii se zvyšujícím molárním poměrem mědi vykazují CuZnAl směsné oxidy také podobné množství kyselých center, pohybující se okolo 47 μmol.g⁻¹. Výjimkou této série je pak CuZnAl s nejnižším molárním poměrem mědi, který vykazuje více než trojnásobek průměrného množství kyselých center této série.



Obrázek 25 NH_3 -TPD křivky CuZnAl směsných oxidů

Ke studiu a porovnání obalových křivek CuZnAl směsných oxidů s různým molárním poměrem slouží normované NH_3 -TPD křivky v rozsahu 0-1. Normované NH_3 - TPD křivky CuZnAl směsných oxidů jsou zobrazeny na obrázku 26. Změna molárního poměru kovů v CuZnAl směsných oxidech nemá vliv na teplotní maximum desorpce. U všech směsných oxidů se pohybuje okolo $165\text{ }^\circ\text{C}$. Všechny NH_3 -TPD křivky CuZnAl jsou asymetrické, s protáhlým ramenem na straně vyšších teplot. Tento tvar desorpčních křivek naznačuje nehomogenitu kyselých center. Z normovaných NH_3 -TPD křivek je dále možno vyčíst změny v populaci jednotlivých kyselých center se změnou složení směsných oxidů. V sérii se změnou molárního poměru zinku není změna v populaci kyselých center patrná. V sérii se změnou molárního poměru mědi vykazují směsné oxidy s nízkými molárními poměry mědi nepatrně vyšší populaci více kyselých center (příspěvky na vyšších teplotách). Referenční vzorek CuAl vykazuje nejnižší populaci více kyselých center ze všech zkoumaných směsných oxidů. Referenční vzorek ZnAl pak vykazuje nejvyšší populaci více kyselých center než všechny ostatní směsné oxidy obsahující měď. Na základě literatury se předpokládá, že v CuZnAl směsných oxidech mohou k celkové kyselosti přispívat různou měrou všechny kationty kovů [13, 56].

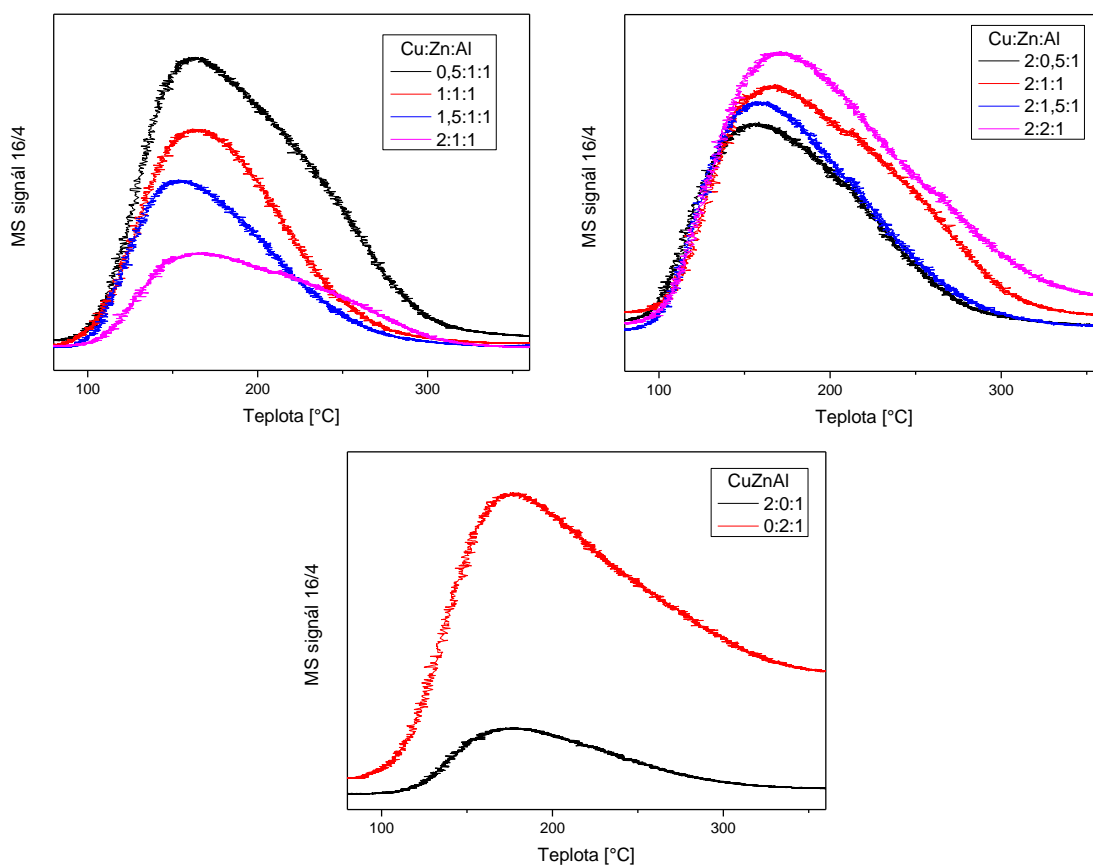


Obrázek 26 Normované NH_3 -TPD křivky CuZnAl směsných oxidů

Tabulka 8 Výsledky NH_3 -TPD CuZnAl směsných oxidů

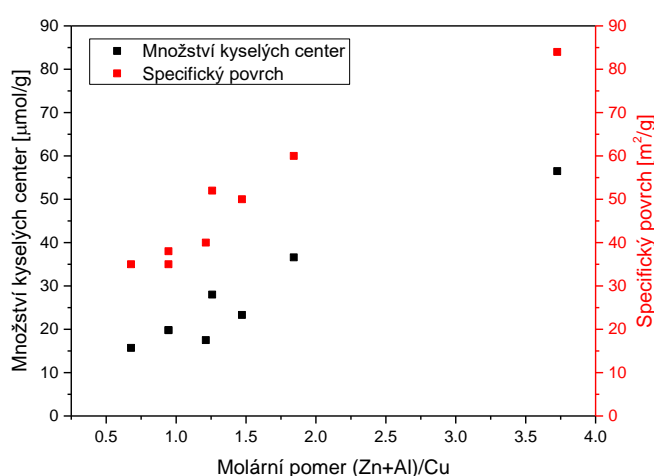
Směsné oxidy			
Cu:Zn:Al	Množství uvolněného NH_3 [ml.g^{-1}]	Množství kyselých center [$\mu\text{mol.g}^{-1}$]	Povrchová hustota kyselých center [$\mu\text{mol.m}^{-2}$]
2:0,5:1	0,878	36,5	0,529
2:1:1	0,890	37,0	0,514
2:1,5:1	0,921	38,3	0,539
2:2:1	1,516	63,0	0,768
0,5:1:1	3,810	158,4	0,847
1:1:1	1,138	47,3	0,404
1,5:1:1	1,057	43,9	0,610
2:0:1	1,238	51,5	0,678
0:2:1	3,179	132,1	0,979

Na obrázku 27 jsou zobrazeny NH_3 -TPD křivky pro redukované CuZnAl směsné oxidy. Množství desorbovaného amoniaku a vypočtené množství kyselých center jsou uvedeny v tabulce 9. Koncentrace kyselených center v CuZnAl redukovaných směsných oxidech se pohybuje v rozmezí na $10\text{-}63 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Redukcí směsných oxidů se množství kyselých center snížilo o 30-80 %. Snížení množství kyselých center je způsobeno změnou struktury směsného oxidu při redukci. A to nejpravděpodobněji vznikem kovové mědi, která není schopna být nositelem kyselých center, a dále pak v důsledku vzniku spinelů (ZnAl_2O_4) [45]. Teplotní interval desorpce je shodný s intervalem směsných oxidů před redukcí ($90\text{-}330 \text{ }^\circ\text{C}$). Výjimku zde, obdobně jako u směsných oxidů, tvoří ZnAl redukovaný směsný oxid, jehož vrchní hranice intervalu je vyšší. Kyselost CuZnAl redukovaných směsných oxidů v sérii s rostoucím molárním poměrem zinku vykazuje mírný nárůst. V sérii s rostoucím molárním poměrem mědi kyselost zkoumaných materiálů souvisle klesá.



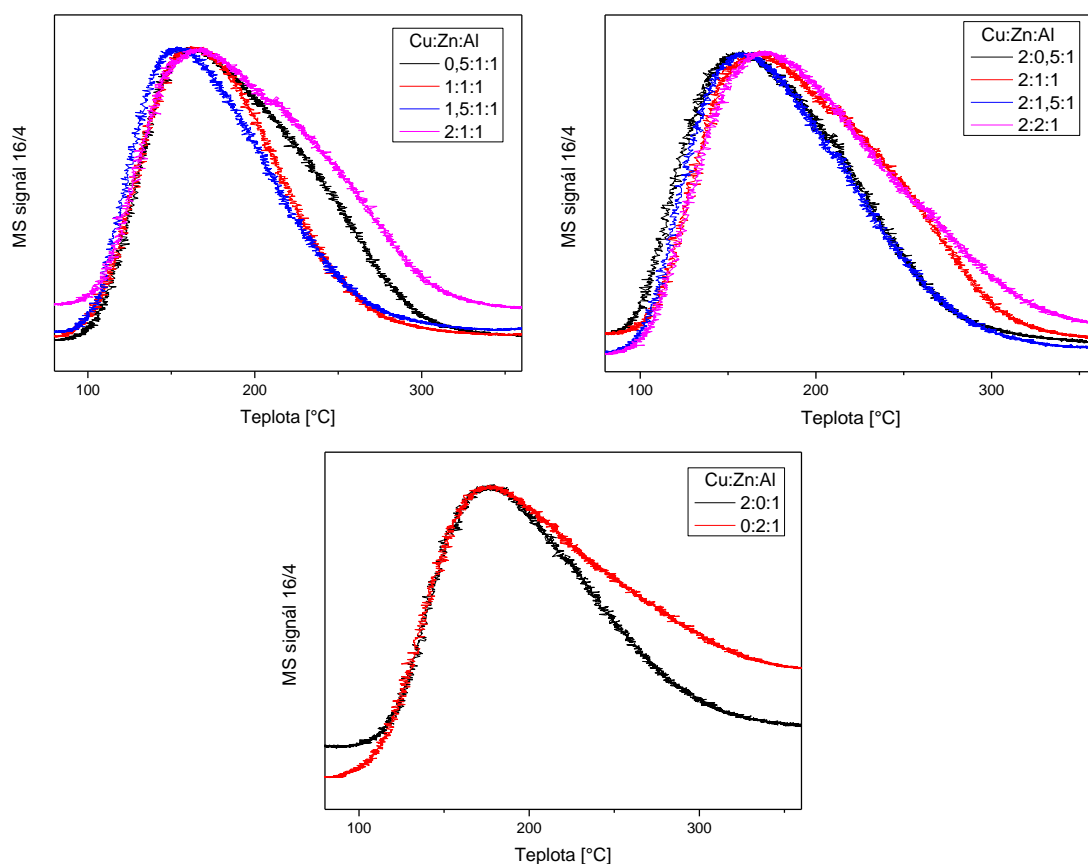
Obrázek 27 NH_3 -TPD křivky redukovaných CuZnAl směsných oxidů

Na Obrázku 28 je zobrazena závislost množství kyselých center a specifického povrchu redukovaných CuZnAl směsných oxidů v závislosti na molárním zlomku $(Zn+Al)/Cu$. Korelace v závislosti na molárním zlomku $(Zn+Al)/Cu$ se u redukovaných CuZnAl směsných oxidů provádí, jelikož lze předpokládat, že kyselá centra u těchto materiálu mohou tvořit pouze kationty zinku a hliníku. Jak již bylo dříve zmíněno, kovová měď kyselá centra netvoří. Na obrázku 28 je též vynesena závislost specifického povrchu na $(Zn+Al)/Cu$ poměru. Z grafu lze usuzovat, že charakter nárůstu množství kyselých center CuZnAl redukovaných směsných oxidů je blízký charakteru nárůstu specifické plochy pro redukované CuZnAl směsné oxidy.



Obrázek 28 Graf závislosti množství kyselých center a specifického povrchu na molárním poměru $(Zn+Al)/Cu$

Normované NH_3 -TPD křivky CuZnAl redukovaných směsných oxidů jsou zobrazeny na obrázku 29. Tvar normovaných NH_3 -TPD křivek je totožný s tvarem pro CuZnAl směsné oxidy. To znamená, že NH_3 -TPD záznam je opět asymetrická křivka s protáhlým ramenem na straně vyšších teplot. Teplotní maximum desorpce je totožné se směsnými oxidy a pohybuje okolo teploty $165\text{ }^\circ\text{C}$. Redukce směsných oxidů tak nemá vliv na teplotní maximum desorpční křivky. To nasvědčuje podobnosti charakteru kyselých center v obou typech materiálů. Z normovaných NH_3 -TPD křivek CuZnAl redukovaných směsných oxidů nelze pozorovat žádnou závislost distribuce kyselých center se změnou složení v jednotlivých sériích vzorků s měnícím se molárním poměrem mědi a zinku.



Obrázek 29 Normované NH_3 -TPD křivky redukováných CuZnAl směsných oxidů

Tabulka 9 Výsledky NH_3 -TPD redukováných CuZnAl směsných oxidů

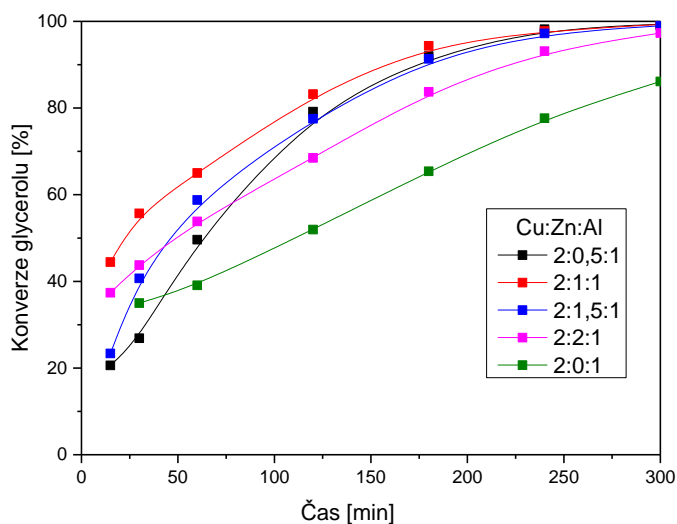
Redukované směsné oxidy			
Cu:Zn:Al	Množství uvolněného NH_3 [ml.g^{-1}]	Množství kyselých center [$\mu\text{mol.g}^{-1}$]	Povrchová hustota kyselých center [$\mu\text{mol.m}^{-2}$]
2:0,5:1	0,377	15,7	0,449
2:1:1	0,476	19,8	0,521
2:1,5:1	0,422	17,5	0,438
2:2:1	0,561	23,3	0,466
0,5:1:1	1,359	56,5	0,673
1:1:1	0,881	36,6	0,610
1,5:1:1	0,675	28,0	0,538
2:0:1	0,250	10,4	0,158
0:2:1	1,525	63,4	0,628

3.2. Hydrogenolýza glycerolu

V odborné literatuře byla zkoumána řada CuZnAl směsných oxidů, s různým molárním poměrem kovů, jako katalyzátorů v hydrogenolýze glycerolu [19, 58]. V žádném z uvedených článků však nebylo hlouběji diskutováno, které složení oxidu je optimální vzhledem ke konverzi glycerolu a selektivitě na žádaný produkt propan-1,2-diol. Tato skutečnost podněcuje ke studiu vlivu molárního poměru kovů katalyzátoru na reakci. CuZnAl redukované směsné oxidy s různým molárním poměrem kovů připravené v rámci této diplomové práce byly testovány jako katalyzátory při hydrogenolýze glycerolu na propan-1,2-diol ve vsádkovém (tlakovém) reaktoru. Podmínky přípravy redukovaných CuZnAl směsných oxidů (teplota kalcinace a redukce, tlak vodíku, doba redukce) a podmínky pro hydrogenolýzu glycerolu (teplota, tlak vodíku, množství katalyzátoru) byly studovány a popsány v dřívější literatuře [20, 23, 45, 59]. Pro testování katalyzátorů v rámci této práce byly z literatury vybrány optimální podmínky pro reakci. Reakce byla vedena za teploty 230 °C, tlaku vodíku 7 MPa a rychlosti míchání 800 rpm. Jak již bylo dříve popsáno, při těchto reakčních podmínkách není reakce ovlivňována vnější ani vnitřní difuzí. Vnitřní difuze je potlačena použitím katalyzátoru ve formě jemného prášku. Vnější difuze pak zvolenou rychlostí míchání, při vyšších rychlostech míchání nedochází k nárůstu konverze glycerolu [20]. Hydrogenolýza glycerolu katalyzovaná CuZnAl katalyzátory vede kromě vzniku žádaného produktu, tedy propan-1,2-diolu, také ke vzniku dalších, nežádoucích vedlejších produktů (viz 1.4 Hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol). Z vedlejších produktů byly analyzovány hydroxypropan-2-on (acetol) a ethan-1,2-diol (ethylenglykol).

Závislost konverze glycerolu na čase pro CuZnAl redukované směsné oxidy s měnícím se molárním poměrem zinku je zobrazena na obrázku 30. Průběh závislosti konverze na čase pro CuZnAl katalyzátory s různým molárním zlomkem zinku jeví obdobný tvar křivek. V časovém intervalu 0-150 minut vykazují katalyzátory rozdílné konverze glycerolu v závislosti na složení Cu:Zn:Al. V časech vyšších než 150 minut se sledované křivky začínají překrývat. Všechny katalyzátory obsahující zinek po 300 minutách reakce vykazují téměř 100 % konverzi glycerolu. Referenční katalyzátor neobsahující zinek, vzorek CuAl, však po 300 minutách reakce dosáhl pouze 85 % konverze glycerolu. Dle tvaru křivky průběhu závislosti konverze glycerolu na čase se však dá předpokládat, že při delší reakční době by tento vzorek dosáhl konverze glycerolu vyšší. Konverze glycerolu v časech 50 a 90 minut jsou uvedeny v tabulce 10. Pro porovnávání selektivit u katalyzátorů s různým chemickým složením při jinak shodných reakčních podmínkách jsou relevantní izokonverzní

data. Selektivity na propan-1,2-diol pro jednotlivé CuZnAl katalyzátory při konverzi glycerolu 65 % jsou uvedeny v tabulce 10.



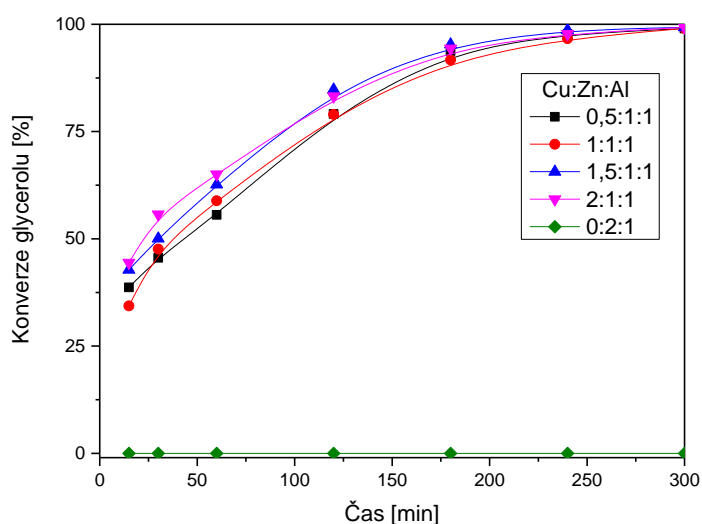
Obrázek 30 Graf závislosti konverze glycerolu na čase pro CuZnAl katalyzátory s rozdílným molárním poměrem zinku

Tabulka 10 Katalytická data CuZnAl katalyzátorů v hydrogenolyze glycerolu s rozdílným molárním poměrem zinku

	Cu:Zn:Al	Konverze - X glycerolu (50 minut)	Konverze - X glycerolu (90 minut)	Selektivita - S na propan-1,2-diol (X = 65 %)
Série 1 (Zn)	2:0,5:1	42,1	64,4	96,3
	2:1:1	62,0	74,3	69,6
	2:1,5:1	50,2	68,1	73,8
	2:2:1	50,6	61,0	70,4
Série 3 (Referenty)	2:0:1	37,6	45,6	93,5
	0:2:1	0,0	0,0	0,0

Závislost konverze glycerolu na čase pro CuZnAl redukované směsné oxidy s měnícím se molárním poměrem mědi je zobrazena na obrázku 31. Průběh závislosti konverze na čase pro CuZnAl katalyzátory s různým molárním zlomkem mědi jeví obdobný tvar křivek. V časovém intervalu 0-90 minut vykazují jednotlivé katalyzátory rozdílné konverze glycerolu, ve vyšších časech reakce se následně křivky začínají překrývat. Všechny katalyzátory obsahující měď po 300 minutách reakce vykazují téměř 100 % konverzi

glycerolu. Referenční katalyzátor neobsahující měď, vzorek ZnAl, nevykazoval v hydrogenolýze glycerolu za daných reakčních podmínek žádnou aktivitu. Hodnoty konverze glycerolu v časech 50 a 90 minut jsou uvedeny v tabulce 11. Hodnoty selektivit na propan-1,2-diol pro jednotlivé CuZnAl katalyzátory při konverzi glycerolu 65 % (izokonverzní data) jsou uvedeny v tabulce 11.



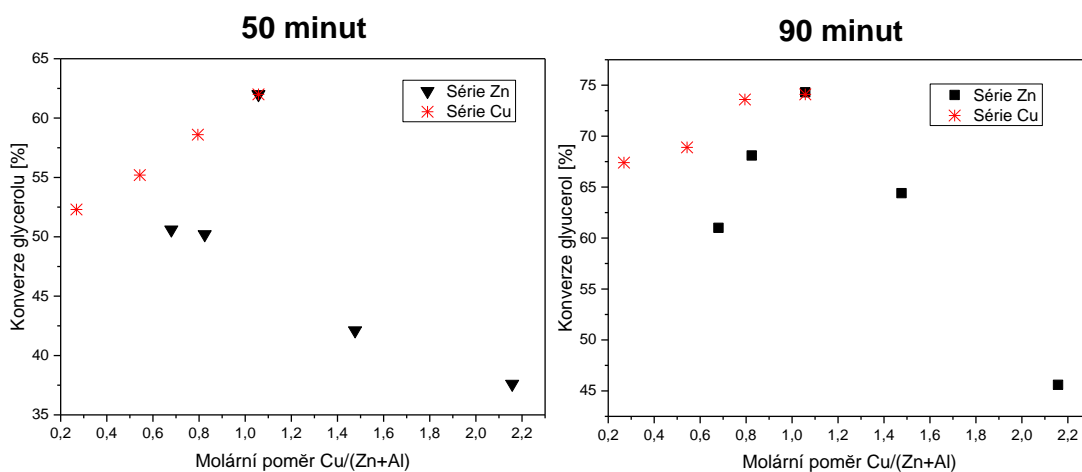
Obrázek 31 Graf závislosti konverze glycerolu na čase pro CuZnAl katalyzátory s rozdílným molárním poměrem mědi

Tabulka 11 Katalytická data CuZnAl katalyzátorů v hydrogenolýze glycerolu s rozdílným molárním poměrem mědi

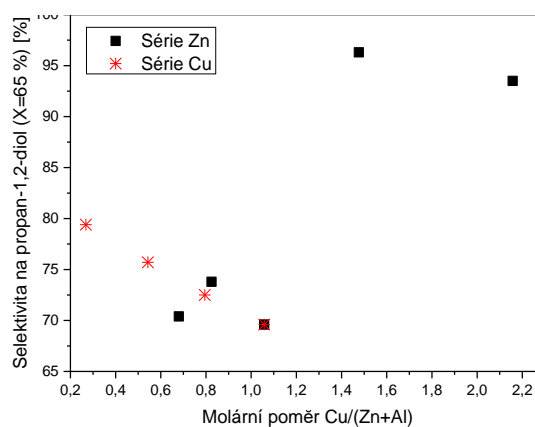
	Cu:Zn:Al	Konverze - X glycerolu (50 minut)	Konverze - X glycerolu (90 minut)	Selektivita - S na propan-1,2-diol (X = 65 %)
Série 2 (Cu)	0,5:1:1	52,3	67,4	79,4
	1:1:1	55,2	68,9	75,7
	1,5:1:1	58,6	73,6	72,5
	2:1:1	62,0	74,1	69,6
Série 3 (Referenty)	2:0:1	37,6	45,6	93,5
	0:2:1	0,0	0,0	0,0

Z obrázků 30 a 31 lze vidět, že závislosti konverze glycerolu na čase pro CuZnAl redukované směsné oxidy obou sérií mají velmi podobný charakter. Výjimku tvoří již dříve zmiňované referenční katalyzátory CuAl a ZnAl.

Dle zjištěných informací a předpokládaného reakčního mechanismu (viz 1.4 Hydrogenolýza glycerolu na propan-1,2-diol) se dá usuzovat, že jedním z hlavních parametrů, který má vliv na aktivitu CuZnAl redukovaných směsných oxidů v hydrogenolýze glycerolu, bude obsah mědi v těchto oxidech. Dle H₂-TPR analýzy aktivovaných vzorků CuZnAl směsných oxidů je v těchto vzorcích přítomno téměř 100 % mědi podléhající redukci z Cu^{+II} na Cu⁰. Pro interpretaci katalytických dat lze proto uvažovat celkové množství mědi ve studovaných vzorcích, která se může podílet na reakci. Pozornost bude nejprve zaměřena na konverzi glycerolu jako výchozí látky v reakci. V sérii s měnícím se molárním poměrem zinku (Tabulka 10) lze pozorovat, že s rostoucím molárním poměrem zinku konverze glycerolu narůstá až do molárního poměru CuZnAl 2:1:1, kdy je maximální. S dalším zvyšováním molárního zlomku zinku následně konverze glycerolu klesá. V sérii CuZnAl směsných oxidů s měnícím se molárním zlomkem mědi (Tabulka 11) lze vidět, že s rostoucím molárním poměrem mědi aktivita roste až do nejvyššího studovaného molárního poměru CuZnAl 2:1:1. Pro další interpretaci získaných dat byla vynesena závislost konverze glycerolu na molárním zlomku Cu/(Zn+Al), pro oba sledované časy reakce 50 a 90 min, viz obrázek 33. Lze konstatovat, že maximum konverze glycerolu je možno dosáhnout při Cu/(Zn+Al) poměru přibližně 1,0-1,1. To, že jednotlivé série na sebe v této korelaci nenačezují, může být způsobeno vedle obsahu kovů dalšími parametry redukovaných směsných oxidů ovlivňujícími katalytické výsledky. Pozornost se bude dále soustředit na selektivitu na propan-1,2-diol jako žádaný produkt reakce. V obou sledovaných sériích (Tabulka 10 a 11) vykazuje selektivita na propan-1,2-diol poněkud klesající tendenci s množstvím sledovaného kovu. Výrazný pokles selektivity je pozorován v sérii s měnícím se molárním poměrem zinku, a to z 96,3 % pro Cu:Zn:Al poměr 2:0,5:1 na 69,6 % pro Cu:Zn:Al poměr 2:1:1. V sérii s měnícím se molárním poměrem mědi je zaznamenán mírný pokles selektivity, ze 79,4 % (Cu:Zn:Al 0,5:1:1) na 69,6 % (Cu:Zn:Al 2:1:1). Referentní vzorek bez obsahu zinku, Cu:Zn:Al 2:0:1, dosahuje selektivity 93,5 %. Referentní vzorek bez obsahu mědi, Cu:Zn:Al 2:0:1, vykazuje při nulové konverzi přirozeně nulovou selektivitu. Zbylé CuZnAl redukované směsné oxidy vykazují při konverzi glycerolu 65 % selektivitu v rozsahu 70-80 %. Na obrázku 33 je vynesena závislost selektivity na propan-1,2-diol (při konverzi glycerolu 65 %) na molárním zlomu Cu/(Zn+Al). Lze pozorovat, že závislost selektivity na molárním zlomu Cu/(Zn+Al) má opačný charakter než závislost konverze glycerolu na molárním zlomu Cu/(Zn+Al). Lze konstatovat, že maximum selektivity na propan-1,2-diol je možno dosáhnout při Cu/(Zn+Al) poměru přibližně 1,5.



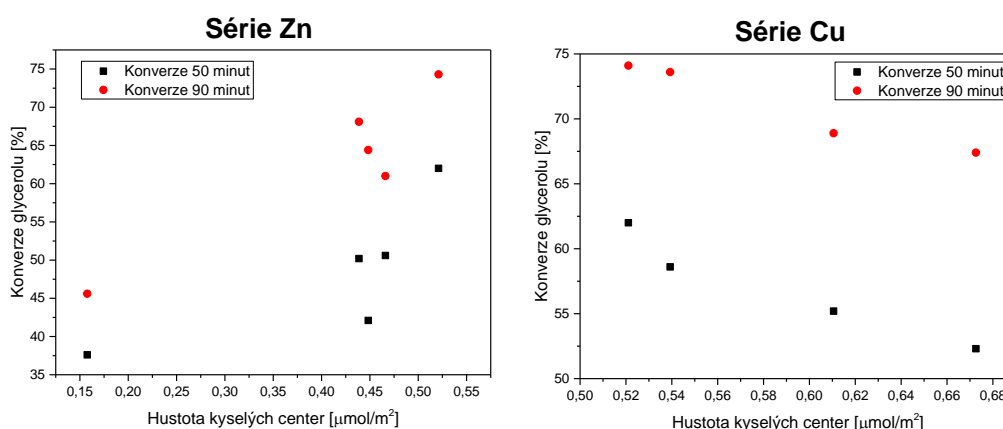
Obrázek 32 Grafy závislosti konverze glycerolu při 50 a 90 minutách na molárním poměru Cu/(Zn+Al)



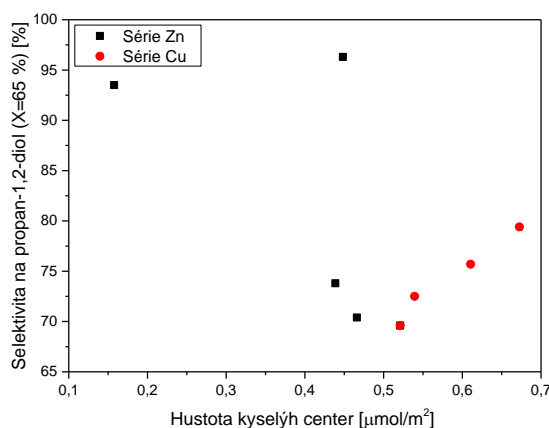
Obrázek 33 Graf závislosti selektivity na propan 1,2 diol při konverzi glycerolu 65 % na molárním zlomku Cu/(Zn+Al)

Dle zjištěných informací a předpokládaného reakčního mechanismu (viz 1.4 Hydrogenolyza glycerolu na propan-1,2-diol) lze dále usuzovat, že dalším z parametrů, který má vliv na aktivitu CuZnAl redukovaných směsných oxidů v hydrogenolýze glycerolu, bude obsah zinku (a hliníku) v těchto oxidech. Obsah těchto kovů je spojen s kyselostí jednotlivých vzorků (viz 3.1.6 Acidobazické vlastnosti). Jak již bylo dříve diskutováno, kyselost katalyzátorů a jejich specifický povrch spolu úzce souvisí. Proto se pro diskusi katalytických výsledků nabízí využít parametr hustoty kyselých center, která udává množství kyselých center vyjádřené v molech na metr čtvereční. V sérii s měnícím se molárním poměrem zinku (Viz obrázek 34) lze pozorovat trend nárůstu aktivity CuZnAl katalyzátorů v hydrogenolýze glycerolu s rostoucí kyselostí katalyzátorů. Výrazný nárůst aktivity je pozorován při porovnání referenčního materiálu CuZnAl 2:0:1 s nejnižší hustotou kyselých center, který v 50 minutách vykazuje konverzi glycerolu 38 % a katalyzátoru CuZnAl 2:1:1 s nejvyšší hustotou kyselých center, který vykazuje v 50 minutách konverzi glycerolu 62 %. V sérii CuZnAl směsných oxidů s měnícím se molárním zlomkem mědi (viz obrázek 34) lze pozorovat, že s klesající

hustotou kyselých center aktivita CuZnAl katalyzátorů v hydrogenolýze glycerolu roste, až do nejvyššího studovaného molárního poměru CuZnAl 2:1:1. Kyselost CuZnAl katalyzátorů s měním se molárním zlomkem mědi je vyšší, než u katalyzátorů s měním se molárním zlomkem zinku. Lze konstatovat, že maximum konverze glycerolu je možno dosáhnout při hustotě kyselých center přibližně 0,5-0,55 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Pozornost bude dále zaměřena na vztah hustoty kyselých center v katalyzátoru a selektivity na propan-1,2-diol. Na obrázku 35 je zobrazena závislost selektivity na propan-1,2-diol při konverzi glycerolu 65 % na hustotě kyselých center. Z grafu lze pozorovat, že nejvyšší selektivitu na propan-1,2-diol při 65 % konverzi glycerolu vykazují katalyzátory s nižší hustotou kyselých center. Nejvyšší selektivitu pak vykazuje katalyzátor s Cu:Zn:Al 2:0,5:1, který dosahuje selektivity 96,3 %, a vzorek bez obsahu zinku, Cu:Zn:Al 2:0:1, který dosahuje selektivity 93,5 %. Zbylé CuZnAl redukované směsné oxidy vykazují při konverzi glycerolu 65 % selektivitu v rozsahu 70-80 %.

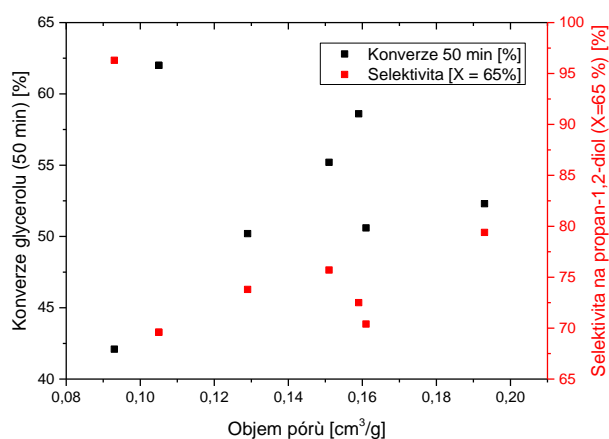


Obrázek 34 Grafy závislosti konverze glycerolu (50 a 90 minut) na hustotě kyselých center



Obrázek 35 Graf závislosti selektivity na propan 1,2 diol při konverzi 65 % na hustotě kyselých center

Dalšími parametry, které mohou ovlivňovat aktivitu CuZnAl redukovaných směsných oxidů v hydrogenolýze glycerolu, jsou objem a distribuce pórů. Ze závislosti konverze a selektivity na objemu pórů, která je zobrazena na obrázku 36. Lze usuzovat, že objem pórů u jednotlivých CuZnAl redukovaných směsných oxidů nevykazuje žádnou pozorovatelnou souvislost s aktivitou katalyzátorů v hydrogenolýze – jak s konverzí glycerolu tak selektivitou na propan-1,2-diol. Analýzou distribuce pórů (viz 3.1.4 Strukturní vlastnosti) bylo zjištěno, že distribuce pórů pro všechny CuZnAl redukované směsné oxidy je velmi podobná, nicméně aktivita jednotlivých zkoumaných oxidů v hydrogenolýze glycerolu na propan-1,2-diol je poměrně rozdílná. Lze tedy usuzovat, že ani distribuce pórů v daných oxidech nebude mít tedy zásadní vliv na katalytické výsledky.



Obrázek 36 Graf závislosti konverze glycerolu (50 minut) a selektivity na propan 1,2 diol (X=65 %) na objemu pórů

4. Závěr

V rámci teoretické části této diplomové práce byly nastíněny možnosti valorizace odpadního glycerolu na látky s vyšší přidanou hodnotou. Dále byly představeny možnosti využití směsných oxidů, připravených kalcinací z hydrotalcitových prekurzorů, jako katalyzátorů pro hydrogenolýzu glycerolu na propan-1,2-diol, se zaměřením na CuZnAl směsný oxid.

V rámci diplomové práce byly připraveny CuZnAl hydrotalcity, směsné oxidy a redukované směsné oxidy s různými molárními poměry kovů. Dále byly tyto materiály studovány z hlediska fyzikálně-chemických vlastností v souvislosti s měnícím se molárním poměrem kovů. Nakonec byly CuZnAl redukované směsné oxidy testovány jako katalyzátory v hydrogenolýze glycerolu na propan-1,2-diol. Cílem práce bylo přiblížit vztahy mezi strukturálními, texturními, redoxními a acido-bazickými vlastnostmi s měnícím se molárním poměrem kovů Cu:Zn:Al a najít souvislosti s výsledky z katalytických testů.

Koprecipitační metodou za zvýšené teploty byly připraveny dvě série CuZnAl hydrotalcitů. První se změnou molárního poměru mědi a druhá se změnou molárního poměru zinku, při zachování ostatních poměrů konstantních. Pro úplnost byly stejnou metodou připraveny dále referenční materiály s absencí mědi a zinku. Pomocí TGA – MS analýzy byla zjištěna teplotní stabilita všech připravených materiálů a byla potvrzena vhodnost dříve používaných podmínek pro přípravu CuZnAl směsných oxidů. Směsné oxidy byly připraveny kalcinací hydrotalcitových prekurzorů na vzduchu. Jako katalyzátor v hydrogenolýze glycerolu se využil směsný oxid v redukované (aktivované) formě, který byl připraven za zvýšené teploty a tlaku vodíku. XRD analýza potvrdila vznik vrstevnaté struktury hydrotalcitu, vznik směsného oxidu a změnu struktury způsobenou redukcí směsného oxidu. Pomocí ICP-OS byly stanoveny reálné molární poměry CuZnAl směsných oxidů, které se od teoretických mírně lišily. Měření adsorpční izotermy dusíku bylo základem pro určení specifického povrchu (BET), distribuce pórů a objemu pórů (NL-DFT). Bylo zjištěno, že CuZnAl směsné oxidy i jejich redukovaná forma jsou mezoporézní materiály s minimem mikropórů. Redukcí směsného oxidu dochází k poklesu specifického povrchu o 20-50 %. K určení redukčních vlastností CuZnAl směsných oxidů bylo využito metody H₂-TPR. Bylo zjištěno, že se změnou složení dochází k změně v redukovatelnosti CuZnAl směsných oxidů. Počet kyselých center na povrchu CuZnAl směsných oxidů a redukovaných směsných oxidů byl stanoven pomocí NH₃-TPD analýzy. Směsné oxidy vykazují větší počet kyselých center než jejich redukovaná forma. Kyselost redukovaných CuZnAl směsných oxidů s rostoucím molárním poměrem

mědi má klesající trend. Kyselost redukovaných CuZnAl směsných oxidů s rostoucím molárním poměrem zinku má trend rostoucí.

Všechny připravené redukované CuZnAl směsné oxidy vykazovaly vysokou aktivitu v hydrogenolýze glycerolu na propan-1,2-diol. Výjimku tvořil referenční vzorek neobsahující měď, tedy ZnAl redukovaný směsný oxid, který nevykazoval v hydrogenolýze glycerolu aktivitu žádnou. Tím bylo dokázáno, že atomy kovové mědi na povrchu katalyzátoru tvoří aktivní centra, která jsou v hydrogenolýze glycerolu nezbytná. Všechny CuZnAl katalyzátory dosáhly po 300 minutách reakce ve vsádkovém reaktoru téměř 100 % konverzi glycerolu. Aktivita katalyzátorů byla porovnána při konverzích glycerolu v časech 50 a 90 minut a selektivita na propan-1,2-diol při konverzi glycerolu 65 %. Bylo zjištěno, že nejvyšší konverze glycerolu dosahuje katalyzátor CuZnAl s molárním poměrem kovů Cu/(Zn+Al) přibližně 1,0-1,1 a hustotou kyselých center 0,5-0,55 $\mu\text{mol.m}^2$, což odpovídá katalyzátoru CuZnAl 2:1:1. Nejvyšší selektivitu na propan-1,2-diol (vyšší než 95 %) pak katalyzátor s molárním poměrem kovů Cu/(Zn+Al) přibližně 1,4-1,55 s hustotou kyselých center 0,44-0,45 $\mu\text{mol.m}^2$, což odpovídá katalyzátoru CuZnAl 2:0,5:1. Vysokou selektivitu na propan-1,2-diol (vyšší než 90 %) vykazoval také referenční katalyzátor CuZnAl 2:0:1, ten však vykazoval nejnižší hodnoty konverze glycerolu.

Správná volba molárního poměru kovů v CuZnAl redukovaných směsných oxidech, jakožto katalyzátorů v hydrogenolýze glycerolu, je velmi důležitá. Z našich zjištění bych se pro další testování pokusil doporučit katalyzátor s molárním poměrem CuZnAl 3:1:1, u něhož se dá předpokládat vysoká konverze glycerolu, při zachování vysoké selektivity na propan-1,2-diol. Dalším důležitým krokem bude charakterizace katalyzátorů po reakci a testy stability, které budou předmětem dalšího studia.

Seznam použité literatury

1. Hájek, M., F. Skopal, and M. Černoch, *Effect of phase separation temperature on ester yields from ethanolysis of rapeseed oil in the presence of NaOH and KOH as catalysts. Bioresource Technology*, 2012. **110**: p. 288-291.
2. Liu, H., *Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. Chinese Journal of Catalysis*, 2014. **35**(10): p. 1619-1640.
3. Walker, G.M. and R.S.K. Walker, *Chapter Three - Enhancing Yeast Alcoholic Fermentations, in Advances in Applied Microbiology, G.M. Gadd and S. Sariaslani, Editors. 2018, Academic Press. p. 87-129.*
4. Čičmanec, P., et al., *Fyzikální chemie pro bakalářské studium. Univerzita Pardubice*, 2016. ISBN 978-80-75-60-006-6.
5. Čapek, L., *Heterogenní katalýza. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Pardubice 2015.*
6. Feng, S., et al., *Platinum Supported on WO₃-Doped Aluminosilicate: A Highly Efficient Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. **56**(39): p. 11065-11074.
7. Wang, J., et al., *Effect of promoters on the selective hydrogenolysis of glycerol over Pt/W-containing catalysts. Chinese Journal of Catalysis*, 2016. **37**(9): p. 1513-1519.
8. García-Fernández, S., et al., *New approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. Journal of Catalysis*, 2015. **323**: p. 65-75.
9. Zhu, S., et al., *SiO₂ promoted Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. **158-159**: p. 391-399.
10. Kolena, J., et al., *Glycerin – potenciální surovina pro petrochemikálie a komponenty do paliv [online]. [cit. 2019-03-22]. Dostupné z <http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2007_130.pdf>.*
11. Tan, H.W., A.R. Abdul Aziz, and M.K. Aroua, *Glycerol production and its applications as a raw material: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. **27**: p. 118-127.
12. Al Ameen, A., et al., *Liquid Phase Hydrogenolysis of Glycerol over Highly Active 50%Cu–Zn(8:2)/MgO Catalyst: Reaction Parameter Optimization by Using Response Surface Methodology. Energy & Fuels*, 2017. **31**(8): p. 8521-8533.
13. Li, X., et al., *Effect of Zn doping on the hydrogenolysis of glycerol over ZnNiAl catalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014. **395**: p. 1-6.
14. Rekha, V., et al., *Understanding the role of Co in Co-ZnO mixed oxide catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol. Applied Catalysis A General* 2014. **491**.
15. Gao, Q., et al., *Selective hydrogenolysis of raw glycerol to 1,2-propanediol over Cu–ZnO catalysts in fixed-bed reactor. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2016. **80**(2): p. 215-220.
16. Liao, X., et al., *Mediatory role of K, Cu and Mo over Ru/SiO₂ catalysts for glycerol hydrogenolysis. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012. **18**(2): p. 818-821.
17. Tan, H., et al., *One-pot synthesis Of Cu/ZnO/ZnAl₂O₄ catalysts and their catalytic performance in glycerol hydrogenolysis. Catalysis Science & Technology*, 2013. **3**(12): p. 3360-3370.
18. Wang, S. and H. Liu, *Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on hydroxycarbonate-derived Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts. Chinese Journal of Catalysis*, 2014. **35**(5): p. 631-643.

19. Yfanti, V.L., E.S. Vasiliadou, and A.A. Lemonidou, Glycerol hydro-deoxygenation aided by in situ H₂ generation via methanol aqueous phase reforming over a Cu–ZnO–Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Science & Technology*, 2016. **6**(14): p. 5415-5426.
20. Kolena, J., et al., Modified hydrotalcites as precursors for catalysts effective in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017. **122**.
21. Jean, D., et al., Hydrogenolysis of Glycerol over Cu/ZnO-Based Catalysts: Influence of Transport Phenomena Using the Madon–Boudart Criterion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014. **53**(49): p. 18740-18749.
22. Du, Y., et al., Insights into deactivation mechanism of Cu–ZnO catalyst in hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016. **35**: p. 262-267.
23. Kolena, J., et al., Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol, Prepared from Hydrotalcite-Like Structures. *Topics in Catalysis*, 2018. **61**(15-17): p. 1746–1756.
24. Kovanda, F., et al., Zahájení výroby syntetického hydrotalcitu v České republice. *Chem. Listy* 95, 2001: p. 493-497.
25. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 1991. **11**(2): p. 173-301.
26. Zimund, M. and K. Hrnčiarová, Aniónové íly. štruktúra, aplikácie. *Chem. Listy* 91, 1997: p. 169-178.
27. Jakubíková, B. and F. Kovanda, Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicílních aplikacích. *Chem. Listy* 104, 2010: p. 906-912.
28. Liu, J., et al., Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. *Powder Technology*, 2014. **253**: p. 41-45.
29. Costantino, U., et al., 3 - Hydrotalcites in nanobiocomposites, in *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*, J.-M. Lagarón, Editor. 2011, Woodhead Publishing. p. 43-85.
30. Sikander, U., S. Sufian, and M.A. Salam, A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. **42**(31): p. 19851-19868.
31. Smoláková, L., et al., Surface Properties of Hydrotalcite-Based Zn(Mg)Al Oxides and Their Catalytic Activity in Aldol Condensation of Furfural with Acetone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. **56**(16): p. 4638-4648.
32. Kocík, J., M. Hájek, and I. Troppová, The factors influencing stability of Ca–Al mixed oxides as a possible catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 2015. **134**: p. 297-302.
33. Kühl, S., et al., Cu-Based Catalyst Resulting from a Cu,Zn,Al Hydrotalcite-Like Compound: A Microstructural, Thermoanalytical, and In Situ XAS Study. *Chemistry – A European Journal*, 2014. **20**(13): p. 3782-3792.
34. Qin, F.-j., et al., Cu-Al spinel as a sustained release catalyst for H₂ production from methanol steam reforming: Effects of different copper sources. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017. **45**(12): p. 1481-1488.
35. Barroso, M.N., et al., Preparation and characterization of CuZnAl catalysts by citrate gel process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006. **67**(7): p. 1583-1589.
36. Šulcová, P. and L. Beneš, *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.
37. ZÁHORA, J., Š. LÝSKOVÁ, and T. JAKUBEC, Difrakce elektronů v krystalech, zobrazení atomů [online]. [cit. 2019-02-17]. Dostupné z <<http://tydenvedy.fjfi.cvut.cz/2012/cd/prispevky/sbpdf/difrel.pdf>>.

38. Záruba, K., *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-951-8.
39. Schneider, P., *Textura porézních látek, Učební text pro doktorské studium [online]*, dostupné z <<https://docplayer.cz/13044468-Textura-poreznich-latek.html>>. 2007.
40. Bulánek, R., *Povrchové jevy na tuhých látkách*. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014 ISBN: 978-80-7395-908-1. 2014.
41. Moskalík, J., O. Štelcl, and L. Šnajdárek *Využití termogravimetrické analýzy pro zjišťování vlastností paliv*. [online]. [cit 1.4.2019] , dostupné z <www.eu.fme.vutbr.cz/file/83_1_1/>.
42. A Reiche, M., M. Maciejewski, and A. Baiker, *Characterization by temperature programmed reduction*. *Catalysis Today*, 2000. **56**: p. 347-355.
43. Jones, A. and B.D. McNicol, *Temperature-programmed reduction for solid materials characterization*. New York: M. Dekker, 1986. ISBN 08-247-7583-X.
44. KLOUDA, P., *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
45. Skuhrovcová, L., et al., *Cu–Zn–Al mixed oxides as catalysts for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019.
46. Kikhryanin, O., et al., *Influence of Mg–Al Mixed Oxide Compositions on Their Properties and Performance in Aldol Condensation*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. **56**(45): p. 13411-13422.
47. Zhang, L., et al., *Structure and surface characteristics of Cu-based composite metal oxides derived from layered double hydroxides*. *Materials Chemistry and Physics*, 2004. **87**: p. 402-410.
48. Smoláková, L., et al., *In-situ characterization of the thermal treatment of Zn-Al hydrotalcites with respect to the formation of Zn/Al mixed oxide active in aldol condensation of furfural*. *Applied Clay Science*, 2018. **157**: p. 8-18.
49. Wen, C., et al., *Investigation of the structural evolution and catalytic performance of the CuZnAl catalysts in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol*. *Catalysis Today*, 2014. **233**: p. 117-126.
50. Dudák, M., *Stanovení texturních vlastností fyzisorpce dusíku [online]*. [cit 1.4.2019] , dostupné z <<https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0055~~CwmLDwtRSE3JLAEA.pdf?redirected>>.
51. Günter, M.M., et al., *In situ studies on the structure of copper oxide/zinc oxide catalysts*. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001. **8**(2): p. 619-621.
52. Dang Lanh, H., et al., *TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al₂O₃, zeolite Y and SAPO-5*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011. **184**: p. 1915-1923.
53. Xi, X., et al., *Promotional effects of Ce, Mn and Fe oxides on CuO/SiO₂ catalysts for CO oxidation*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014. **2**(2): p. 1011-1017.
54. Sadeghinia, M., A. Nemati Kharat Ghaziani, and M. Rezaei, *Component ratio dependent Cu/Zn/Al structure sensitive catalyst in CO₂/CO hydrogenation to methanol*. *Molecular Catalysis*, 2018. **456**: p. 38-48.
55. Van Der Grift, C.J.G., et al., *The reduction behaviour of silica-supported copper catalysts prepared by deposition-precipitation*. *Thermochimica Acta*, 1990. **171**: p. 95-113.
56. Zhang, S. and Y. Guo, *Effects of large CuO contents on the performance of Pd/Al₂O₃-CuO catalysts in ethanol oxidation reaction*. *Chemical Physics Letters*, 2019. **722**: p. 26-31.

57. Hou, M., et al., Role of initial water content in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol over Cu–ZnO catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017. **122**(2): p. 1129-1143.
58. Xia, S., et al., Hydrogenolysis of glycerol over Cu_{0.4}/Zn_{5.6-x}Mg_xAl₂O_{8.6} catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover. *Journal of Catalysis*, 2012. **296**: p. 1-11.
59. Mondal, S., A.A. Arifa, and P. Biswas, Production of 1,2-Propanediol from Renewable Glycerol Over Highly Stable and Efficient Cu–Zn(4:1)/MgO Catalyst. *Catalysis Letters*, 2017. **147**(11): p. 2783-2798.