

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv zbytkových alkálií po syntéze směsných oxidů na transesterifikaci rostlinných olejů

Diplomová práce

2021

Bc. David Kocián

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

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. David Kocián**  
Osobní číslo: **C19471**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Technická fyzikální chemie**  
Téma práce: **Vliv zbytkových alkálií po syntéze směsných oxidů na transesterifikaci rostlinných olejů**  
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

### Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši o současném stavu biopaliv, zaměřte se na transesterifikace olejů/tuků a především na směsné oxidy jako katalyzátory.
2. Syntetizujte Mg-Al směsné oxidy s různým množstvím zbytkových alkálií.
3. Proveďte transesterifikaci s připravenými směsnými oxidy jako heterogenními katalyzátory, které charakterizujte různými metodami.
4. Analyzujte produkty reakce a pokuste se najít vztah mezi zbytkovými alkáliemi a kvalitou i kvantitou produktů po transesterifikaci.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Konzultant diplomové práce: **Ing. Aleš Vávra, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie

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

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

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

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 12.7. 2021

David Kocián

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. a Ing. Aleši Vávrovi, Ph.D. za spolupráci. Dále bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni Sáře Vilkusové za podporu. Bez ní bych to nezvládl.

Diplomová práce byla zpracována s podporou by Grantové Agentury České republiky, Projekt 19-00669S. Také s využitím výsledků dosažených za použití infrastruktury v režimu open access v rámci projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (kód projektu LM2015039), který finančně podpořilo Ministerstvo školství mládeže a tělovýchovy České republiky z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.

## **ANOTACE**

Práce se zabývá vlivem zbytkových alkálií, přítomných ve směsných oxidech, na katalytickou aktivitu v transesterifikaci rostlinného oleje. Cílem bylo stanovit obsahu sodíku a zbytkových alkálií v hydrotalcitech a popsat jejich vliv na výtěžek methylesterů. V teoretické části byla popsána transesterifikace, hydrotalcity a směsné oxidy včetně syntézy a využití. Směsné oxidy byly připraveny kalcinací hydrotalcitů, které byly promyty různým množstvím redestilované vody, a tím obsahovaly odlišné množství zbylých alkálií a sodných iontů. Pro charakterizaci materiálů byly použity různé metody. Bylo zjištěno, že sodné ionty jsou vázány ve formě dusičnanu sodného vzniklého při syntéze. Kalcinací dochází k jeho rozpadu na oxid sodný, který s vodou obsaženou v reaktantech tvoří hydroxid sodný, jenž je jako homogenní katalyzátor zodpovědný za zvýšení výtěžku methylesterů. Snížení obsahu dusíku po kalcinaci bylo prokázáno elementární analýzou. Bylo navrženo reakční schéma přeměny aniontů vázaných na sodík, od vzniku hydroxidu k uvolňování při transesterifikaci.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hydrotalcity, Směsné oxidy, Heterogenní katalýza, Transesterifikace, Sodné ionty

## **TITLE**

The influence of the rest of basic matters of synthesis of mixed oxides on transesterification of oil

## **ANNOTATION**

The aim of this work is to analyse the influence of residue alkali on the mixed oxides catalytic activity in transesterification of vegetable oil. Transesterification, hydrotalcites, mixed oxides and their preparation and synthesis was described. The mixed oxides were prepared by calcination of hydrotalcites, which were washed with different amounts of redestilled water, so they contained various amounts of sodium. The prepared materials were characterized by various methods. It was proved that sodium ions form nitrates in hydrotalcites. Through calcination, sodium nitrate decomposes, and forms sodium oxide. It then reacts with water in reactants to form sodium hydroxide, which is responsible for increased ester yields (acts as a homogenous catalyst). The decomposition of nitrates was proved by elementary analysis. The reaction scheme of transformation of anions, bonded to sodium, was suggested.

## **KEYWORDS**

Hydrotalcites, Mixed oxides, Heterogeneous catalysis, Transesterification, Sodium ions

## OBSAH

OBSAH.....	6
ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1.1 Biopaliva.....	11
1.2 Transesterifikace.....	17
1.2.1 Enzymatická katalýza.....	17
1.2.2 Bazická katalýza.....	18
1.2.3 Kyselá katalýza.....	19
1.2.4 Zpracování produktů transesterifikace.....	19
1.3 Hydrotalcity a směsné oxidy.....	21
1.4 Použité analytické metody.....	27
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	32
2.1 Syntéza hydrotalcitů a směsných oxidů.....	32
2.2 Transesterifikace.....	33
2.3 Charakterizace katalyzátoru a produktů reakce.....	34
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	38
3.1 Výsledky první série.....	38
3.1.1 Charakterizace katalyzátoru.....	38
3.1.2 Chemická analýza produktů transesterifikace.....	42
3.2 Výsledky druhé série.....	45
3.2.1 Syntéza hydrotalcitů.....	45
3.2.2 Chemická analýza složení katalyzátoru.....	46
3.2.3 Návrh reakčního schématu uvolňování sodíku.....	58
3.2.4 Chemická analýza produktů transesterifikace.....	59
4 ZÁVĚR.....	63
5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	65

## SEZNAM OBRÁZKŮ:

OBRÁZEK 1 - REAKČNÍ SCHÉMA TRANSESTERIFIKACE [20].....	17
OBRÁZEK 2 - MECHANISMUS BAZICKY KATALYZOVANÉ TRANSESTERIFIKACE [27] .....	18
OBRÁZEK 3 - VRSTEVNATÁ STRUKTURA HYDROTALCITŮ [49].....	21
OBRÁZEK 4 - TGA ZÁZNAM TEPELNÉHO ROZKLADU HYDROTALCITU [62] .....	22
OBRÁZEK 5 - SROVNÁNÍ ANALÝZY SEKUNDÁRNÍCH ELEKTRONŮ (VLEVO) A ODRAŽENÝCH PRIMÁRNÍCH ELEKTRONŮ (VPRAVO) STEJNÉHO VZORKU [95] .....	30
OBRÁZEK 6 - REAKTOR PRO SYNTÉZU HYDROTALCITŮ (VLEVO) A REAKČNÍ APARATURA TRANSESTERIFIKACE (VPRAVO) .....	33
OBRÁZEK 7 - KALIBRACE PLAMENOVÉHO FOTOMETRU VE VODNÉM A ESTEROVÉM PROSTŘEDÍ.....	35
OBRÁZEK 8 - PLYNOVÝ CHROMATOGRF GC2010 [99] .....	37
OBRÁZEK 9 - XRD VZORKŮ PRVNÍ SÉRIE .....	39
OBRÁZEK 10 - VÝSLEDKY MĚŘENÍ TPD SMĚSNÝCH OXIDŮ PRVNÍ SÉRIE .....	40
OBRÁZEK 11 - VÝSLEDKY TITRACE HYDROTALCITŮ.....	42
OBRÁZEK 12 - ZÁVISLOST ZÍSKANÉHO HMTNOSTNÍHO PODÍLU ESTERŮ NA MNOŽSTVÍ NA VZTAŽENÉHO K OLEJI V REAKTORU .....	43
OBRÁZEK 13 - ZÁVISLOST ZBYLÉHO MNOŽSTVÍ SODNÝCH IONTŮ V HYDROTALCITECH NA CELKOVÉM MNOŽSTVÍ FILTRÁTU.....	46
OBRÁZEK 14 - XRD HYDROTALCITŮ A SMĚSNÝCH OXIDŮ DRUHÉ SÉRIE.....	48
OBRÁZEK 15 – TGA-MS ANALÝZA NEJMÉNĚ PROMYTÉHO HYDROTALCITU .....	51
OBRÁZEK 16 - DESORPČNÍ KŘIVKY TPD-CO <sub>2</sub> SMĚSNÝCH OXIDŮ DRUHÉ SÉRIE .....	53
OBRÁZEK 17 - DESORPČNÍ KŘIVKY TPD-CO <sub>2</sub> SMĚSNÝCH OXIDŮ A DOPOVANÝCH SMĚSNÝCH OXIDŮ .....	54
OBRÁZEK 18 - SEM-EDX MAPPING VZORKŮ HYDROTALCITŮ DRUHÉ SÉRIE .....	55
OBRÁZEK 19 - RENTGENOVÉ SPEKTRUM VZORKŮ HYDROTALCITŮ DRUHÉ SÉRIE.....	56
OBRÁZEK 20 - POVRCHOVÁ ANALÝZA SEM-XRF .....	56
OBRÁZEK 21 - SODÍK STANOVENÝ METODOU SEM-XRF .....	57
OBRÁZEK 22 - ZÁVISLOST VÝTĚŽKU ESTERŮ NA CELKOVÉM OBJEMU FILTRÁTU .....	60



## SEZNAM TABULEK:

TABULKA 1 - MEZINÁRODNÍ STANDARDY VLASTNOSTÍ BIODIESELU [8] .....	13
TABULKA 2 - SOUHRN VŠECH VÝHOD A NEVÝHOD RŮZNÝCH TYPŮ KATALÝZY TRANSESTERIFIKACE [20] .....	20
TABULKA 3 - SROVNÁNÍ PODMÍNEK SYNTÉZY HYDROTALCITŮ V RŮZNÝCH PUBLIKACÍCH .....	24
TABULKA 4 - NAVÁŽKA PRO TRANSESTERIFIKACI .....	34
TABULKA 5 - OBSAH SODÍKU V HYDROTALCITECH A BAZICITA SMĚSNÝCH OXIDŮ PRVNÍ SÉRIE .....	40
TABULKA 6 - REÁLNÉ MOLÁRNÍ POMĚRY Mg:Al HYDROTALCITŮ PRVNÍ SÉRIE .....	41
TABULKA 7 - VÝSLEDKY FYZIKÁLNÍ ADSORPCE .....	41
TABULKA 8 - GC-FID ANALÝZA REAKČNÍ SMĚSI SMĚSNÝCH OXIDŮ PRVNÍ SÉRIE.....	42
TABULKA 9 - ANALÝZA KOVŮ V GLYCEROLOVÉ A ESTEROVÉ FÁZI PO REAKCI SE SMĚSNÝMI OXIDY PRVNÍ SÉRIE .	44
TABULKA 10 - MNOŽSTVÍ SODÍKU V ESTEROVÉ A GLYCEROLOVÉ FÁZI PO REAKCI S HTC PRVNÍ SÉRIE.....	44
TABULKA 11 - REÁLNÉ MOLÁRNÍ POMĚRY Mg:Al U HYDROTALCITŮ DRUHÉ SÉRIE.....	47
TABULKA 12 - ZJIŠTĚNÝ OBSAH SODÍKU V HYDROTALCITECH DRUHÉ SÉRIE.....	47
TABULKA 13 - VÝSLEDKY ELEMENTÁRNÍ ANALÝZY HYDROTALCITŮ A SMĚSNÝCH OXIDŮ DRUHÉ SÉRIE.....	50
TABULKA 14 - DESORBOVANÉ MNOŽSTVÍ CO <sub>2</sub> SMĚSNÝMI OXIDY DRUHÉ SÉRIE .....	52
TABULKA 15 - SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ ANALÝZY ICP-MS A SEM-XRF .....	58
TABULKA 16 - GC-FID ANALÝZA ZASTOUPENÍ ESTERŮ VE SMĚSI PRODUKTŮ, DRUHÁ SÉRIE.....	59
TABULKA 17 - GC-FID REAKČNÍ SMĚSI SMĚSNÝCH OXIDŮ DRUHÉ SÉRIE .....	60
TABULKA 18 - ANALÝZA KOVŮ V ESTEROVÉ FÁZI PO TRANSESTERIFIKACI S HYDROTALCITY DRUHÉ SÉRIE.....	61
TABULKA 19 - MNOŽSTVÍ SODÍKU V ESTEROVÝCH FÁZÍCH DRUHÉ SÉRIE.....	62

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ:

$S_{BET}$	$m^2/g$	Specifický povrch určený z přímky BET
$V_a$	$cm^3/g$	Celkový objem pórů při parciálním tlaku $p/p_0 = 0,99$
$V_{mikro}$	$cm^3/g$	Objem mikropórů
$S_t$	$m^2/g$	Specifický měrný povrch mezopórů spočtený z T-plotu
$D_p$	nm	Průměr pórů
$V_t$	$dm^3$	Objem použitého NaOH při srážení hydrotalcitů
$c_t$	$mol/dm^3$	Koncentrace použitého NaOH při srážení hydrotalcitů
$V_f$	$dm^3$	Objem filtrátu získaného po promytí hydrotalcitů
$c_{exp}$	$g/dm^3$	Koncentrace sodíku ve filtrátu po promytí hydrotalcitů
$m_{syn}$	g	Množství sodíku v hydrotalcitech ihned po jejich syntéze
$w_{Na}$	-	Relativní množství sodíku v hydrotalcitech před promytím

FAME	Fatty Acid Methyl Esters (methyl estery vyšších mastných kyselin)
GC	Plynová chromatografie
HT	Hydrotalcity
HTc	Kalcinované hydrotalcity, tj. směsné oxidy
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ISE	Iontová selektivní elektroda
MEŘO	Methyl Estery Řepkového Oleje (hlavní složka biodieselu)
PF	Plamenová fotometrie
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TAG	Triacylglyceridy
TGA-MS	Termogravimetrická analýza s hmotnostním detektorem
TPD-MS	Teplotně programovaná desorpce s hmotnostním detektorem
TPD-CO <sub>2</sub>	Teplotně programovaná desorpce s desorpcí CO <sub>2</sub> (měření bazicity materiálu)
Volné MK	Volné mastné kyseliny
XRD	Rentgenová difrakční analýza
XRF	Rentgenová fluorescenční analýza

## ÚVOD

Mezi fosilní paliva se řadí zejména uhlí, ropa a zemní plyn. Zásoby fosilních paliv nejsou bohužel neomezené, a proto je potřeba k nim hledat vhodné alternativy. Jednou z možných alternativ jsou tzv. biopaliva. Jedná se o materiály, které lze získat nebo vypěstovat v rámci několika měsíců až let a obsahují extrahovatelnou chemickou energii. Jedním z biopaliv je např. biodiesel. Ten se vyrábí chemickou reakcí zvanou transesterifikace, kde reaguje rostlinný olej, popř. živočišný tuk, s nízkomolekulárním alkoholem. Vedlejším produktem je glycerol, který nachází široké uplatnění např. v kosmetice či potravinářství. Transesterifikace může být katalyzována kyselým nebo bazickým katalyzátorem, oba druhy katalyzátorů mají své výhody i nevýhody. Katalyzátor může být přítomen v reakci ve stejné fázi jako reagující látky (pak jej označujeme jako homogenní), nebo v odlišné fázi (pak jej označujeme jako heterogenní). V současné době se v průmyslu využívá homogenního katalyzátoru, nejčastěji KOH a NaOH. Nevýhodou tohoto procesu je potřeba čištění produktů reakce od mýdel a solí. To má za následek velkou spotřebu vody, tvorbu odpadů, a navíc nelze katalyzátor použít znovu. Proto se výzkumné týmy po celém světě snaží nalézt heterogenní katalyzátor, který má sice nižší katalytickou aktivitu než katalyzátor homogenní (je potřeba vyšších teplot a delších časů pro stejný výtěžek), odpadá ovšem potřeba produkty promývat. Navíc lze katalyzátor snadnou filtrací odstranit z reakční směsi a znovu jej použít. Jedním z možných heterogenních katalyzátorů pro transesterifikaci jsou směsné oxidy, které se připravují kalcinací (tj. teplotním rozkladem) hydrotalcitů. Hydrotalcity se připravují srážením dvojmocných a trojmocných kovových iontů v zásaditém prostředí (používá se zejména NaOH, KOH ke srážení).

Zde nastává problém, protože postupy přípravy hydrotalcitů se mezi jednotlivými výzkumnými týmy značně liší. Po srážení hydrotalcitů by se sráženina měla promývat redestilovanou, popř. demineralizovanou vodou, aby došlo k odstranění bazických skupin (ze srážení KOH/NaOH) a získání filtrátu o pH 7. Bohužel pH je veličina nic nevyovídající o množství sodíku nebo draslíku, které zůstane ve sráženině. Dle našeho předpokladu mohou vznikat sodné či draselné hygroskopické oxidy, které naváží vodu z olejů (popř. vzdušnou vlhkost) a dojde ke vzniku odpovídajících hydroxidů. To by znamenalo, že vliv na konečný výtěžek produktů nemá heterogenní katalyzátor, ale homogenní katalýza probíhající pomocí vzniklých hydroxidů.

Cílem této práce je stanovit obsah sodíku v hydrotalcitech a směsných oxidech, zjistit v jaké formě je přítomen a zjistit jeho vliv na katalytickou aktivitu katalyzátoru v transesterifikaci.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Biopaliva

Jako palivo se označuje taková chemická látka, jejíž spalováním dochází k uvolňování energie ve formě tepla, kterou lze dále využít např. na pohon motoru. Zpravidla se dělí na paliva z obnovitelných a z neobnovitelných zdrojů. Mezi paliva neobnovitelná patří fosilní paliva (uhlí, ropa, zemní plyn). Jsou takto označována, protože jejich tvorba trvá několik stovek miliónů let. S rostoucí poptávkou jejich množství bude postupem času klesat, a jejich cena růst; proto je potřeba je nahrazovat obnovitelnými zdroji. Mezi obnovitelná paliva řadíme taková, která lze vytvořit za krátkou dobu, zpravidla v rámci několika měsíců nebo let. Tato paliva jsou často označována předponou bio- (např. biomasa, biomethanol, bioolej). Jedná se o organické sloučeniny obsahující uhlík, který byl přeměněn z biomasy. Dalším biopalivem je např. biovodík, který se vyrábí elektrolýzou vody při užití solárních zdrojů elektrického proudu. Jiný problém, se kterým se spalování veškerých paliv potýká, je vliv na životní prostředí. Jako zelený zdroj energie bývají označovány takové zdroje, které nemají vliv na biosféru, tzn. že nepřispívají ke globálnímu oteplování, nepoškozují biodiverzitu, neprodukují při spalování CO<sub>2</sub> apod. Všechny „zelené“ zdroje jsou obnovitelné, ale ne všechny obnovitelné zdroje jsou „zelené“ (např. biopaliva – při jejich produkci je spalováno fosilní palivo na provoz strojů, výrobu hnojiv atd.) [1].

Mezi biopaliva řadíme zejména:

- Biovodík
- Biomethan
- Biomethanol
- Bioethanol
- Biobutanol
- Biodiesel
- Bioolej

Ethanol se používá jako aditivum do benzínu. Oproti fosilním palivům hoří lépe a produkuje méně CO. Na druhou stranu při spalování ethanolu vzniká více O<sub>3</sub> než při spalování fosilních paliv, je nezbytné modifikovat motory pro použití ethanolu a jeho spotřeba je dvojnásobná oproti benzínu pro získání stejného množství energie. Tento rozdíl je způsoben přítomností kyslíku v molekule místo -CH- vazeb, ve kterých je soustředěna značná část energie molekuly. Ethanol také absorbuje poměrně velké množství vody, což má za následek korozi součástí motoru a omezenou mísitelnost s benzínem. Z ethanolu lze chemickou syntézou připravit

butanol. Ten se taktéž používá jako aditivum k benzínu. Díky tomu, že neabsorbuje tolik vody jako ethanol, je lépe mísitelný s benzínem. Butanol má asi o 15 % menší energetickou hodnotu než fosilní benzín [2].

Biodiesel se používá jako příměs do dieselu. Při jeho spalování se produkuje méně aerosolů a sirných sloučenin než při spalování dieselu, např. směs B20 (20 % zederachového<sup>1</sup> biodieselu a 80 % dieselu) má menší emise CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> a uhlovodíků v porovnání s čistým dieselem [3]. Na druhou stranu má biodiesel menší energetickou hodnotu než stejné množství dieselu (37,8 MJ/kg a 43,11 MJ/kg resp.).

Methanol je vhodným alternativním zdrojem energie k methanu, protože obsahuje asi o třetinu více energie. Navíc je kapalný, což usnadňuje jeho transport i skladování, a není potřeba práce s methanem o vysokém tlaku.

Biovodík a biomethan se vyrábí z řas a biologických zbytků. Problémem ovšem bývá proměnlivá kvalita produktu a nízká účinnost transformace surovin na bioplyn, způsobená nízkou mikrobiální rozložitelností rostlinných materiálů. Proto je nezbytné suroviny předupravit [49]. Pokud je za pohonnou hmotu zvolen vodík, při jeho spalování vzniká pouze voda a dochází tak k eliminaci vzniku CO<sub>2</sub> [4]. Největším problémem v současnosti je jeho udržitelnost výroby, skladování a postupné uvolňování z palivových nádrží [5].

Aby mohla být biopaliva použita ve spalovacích motorech, musí splňovat určitá kritéria. Např. při použití biodieselu je kladen důraz zejména na: (i) teplotu vzplanutí – tj. teplota, kdy materiál při kontaktu s jiskrou vzplane, (ii) obsah usazenin a vody – mají vliv na korozi motoru, snižují teplotu hoření, ucpávají součástky motoru, (iii) kinematickou viskozitu – ovlivňuje vznik a odvod sazí z motoru, (iv) obsah síry – ovlivňuje vznik SO<sub>2</sub> a následně kyselých dešťů (proto se biopaliva odsířují), (v) cetanové číslo (CN) – představuje čas mezi vstříkem paliva do válce a nárůstem tlaku ve válci z důvodu expanze palin, obvykle se CN pohybuje v rozsahu 40-55, nižší čísla CN způsobují klepání motoru, (vi) obsah sazí – způsobuje ucpávání filtrů, (vii) číslo kyselosti – představuje množství KOH v mg, kterého je potřeba pro neutralizaci 1 g paliva, (viii) obsah chemických látek – zejména Mg, Ca, P, glycerolu a TAG, (ix) oxidační stabilitu – tj. chemická stabilita paliva v atmosféře, laboratorně se měří změna viskozity nebo čísla kyselosti v čase [8]. Mezinárodní standardy vlastností biodieselu pro použití jako paliva se nachází v Tabulka 1.

---

<sup>1</sup> Melia azedarach, strom rostoucí v tropickém a subtropickém pásmu.

*Tabulka 1 - Mezinárodní standardy vlastností biodieselu [8]*

Vlastnost	Jednotky	ASTM D6751 (USA)	EN 14214 (EU)	Austrálie	Brazílie
Teplota vzplanutí	°C	min 130	min 120	min 120	min 100
Voda a sedimenty	%, Objem	max 0,05	max 0,05	max 0,05	max 0,02
Kinematická viskozita (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	1,9 – 6,0	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0
Popel	hm. %	max 0,02	max 0,02	max 0,02	max 0,02
Síra	hm. %	max 0,0015	max 0,001	max 0,005	max 0,001
Cetanové číslo	---	min 47	min 51	min 51	min 45
Zbytkový uhlík	hm. %	max 0,05	max 0,03	max 0,03	max 0,05
Číslo kyselosti	mg KOH/g	max 0,80	max 0,50	max 0,80	max 0,80
Volný glycerol	hm. %	max 0,02	max 0,02	max 0,02	max 0,02
Celkový glycerol	hm. %	max 0,24	max 0,25	max 0,25	max 0,38
Obsah fosforu	hm. %	max 0,001	max 0,001	max 0,001	max 0,001
Oxidační stabilita (110 °C)	hodina	neuveďeno	4,0	6,0	6,0

Biopaliva se dle zdroje, ze kterého vznikají, dělí na následující druhy:

- Biopaliva první generace: Biopaliva první generace jsou produkována z rostlin, které zároveň slouží ke konzumaci, popř. se používají živočišné zbytky. Mezi nejčastější zdroje patří:
  - Kukuřice – představuje největší zdroj biomasy pro výrobu bioethanolu. V největší míře je pěstována v USA (USA představuje asi 40 % světové produkce kukuřice). Mezi výhody tohoto zdroje patří již existující infrastruktura, jednoduchá přeměna kukuřičného škrobu na ethanol a možnost využití celé rostliny. Mezi nevýhody patří potřeba hnojiv a pesticidů znečišťující vodní zdroje, dále zvyšování ceny potravin a nízký výtěžek biopaliva na plochu pole (327,2 hl/km<sup>2</sup>). Navíc je získaná energie z bioethanolu jen o 20 % větší, než je energie investovaná do jeho výroby.
  - Třtinový cukr – představuje také zdroj biomasy pro výrobu bioethanolu. Nejvíce je cukrová třtina pěstována v Brazílii. Mezi výhody tohoto zdroje patří již existující infrastruktura a velký zisk biopaliv na plochu (607,9 hl/km<sup>2</sup>). Navíc celkové emise CO<sub>2</sub> představují pouze 10 % emise CO<sub>2</sub> z benzínu při srovnání obou celkových výrobních cyklů. Pro výrobu biopaliva je potřeba třtinový cukr pouze nechat fermentovat, kukuřici je navíc nutno i zahřívát. Mezi největší nevýhody patří zeměpisně omezená produkce, kterou nelze rozšířit [6].
  - Rostlinné oleje – zde patří oleje získané z rostlin, které jsou primárně pěstovány za účelem extrakce olejů (např. řepka, slunečnice, palmy, sója). Sóju lze pěstovat téměř

kdekoliv a péče o ni je velmi jednoduchá. Mezi její největší nevýhody patří nejmenší energetický zisk ze všech plodin (pouze 65,5 hl/km<sup>2</sup>). Navíc se při péči o rostlinu musí počítat s velkou spotřebou pesticidů (je velice náchylná vůči nemocem a parazitům) a z plodiny se v celkovém součtu získá méně energie, než se do její výroby a zpracování vloží. Semena všech rostlin se nejdříve suší na slunci, poté se extrahuje olej. Nejčastěji extrakce probíhá způsoby: (i) mechanické lisování – dochází ke stlačování semen v lisu při teplotách 60-100 °C, (ii) extrakce do rozpouštědla – zejména extrakce v horké vodě (vysoká teplota snižuje polaritu vody), Soxhletova extrakce, ultrazvuková extrakce, (iii) enzymatická extrakce – využívá se zejména pro tropické rostliny [7]. Mezi největší pozitiva použití rostlinných olejů patří jejich jednoduchá konverze na biodiesel. Jedná se o široce dostupný zdroj, ale bohužel oleje nelze použít přímo v nemodifikovaných diesellových motorech (kvůli jejich vysoké viskozitě) a musí se mísit s dieselem fosilním [1]. Pokud jsou oleje nerafinované, mohou poškodit motor (nedokonalé spalování). V některých oblastech na světě jsou pro tvorbu nových polí káceny lesy, což má za následek nepřímé zvýšení produkce CO<sub>2</sub>.

- Živočišné tuky a oleje – pro výrobu biopaliv se užívá hlavně vepřové sádlo, kuřecí tuk a mix živočišných tuků. Nevýhodou je velký podíl volných mastných kyselin, který vede k saponifikaci (vzniku mýdel) při použití bazické katalýzy. Navíc tuky obsahují poměrně velký podíl síry a nečistot z porážky.
- Jako další zdroje mohou být použity cukrová řepa, pšenice apod. [7].

Největší problém biopaliv první generace představuje jejich cena, dostupnost a konkurence s potravinářským průmyslem. Mezi těmito faktory musí být učiněn určitý kompromis, protože nelze nekonečně ubírat zemědělské plochy pro biopaliva na účet potravin, zároveň je ale potřeba vyhovět vzrůstající spotřebě paliv. Další problém, se kterým se zejména biopaliva první generace musí potýkat, představuje biodiverzita. Pokud se na velkých polích pěstuje např. pouze řepka olejka, zákonitě začne ubývat druhová rozmanitost. Naopak se začnou ve velkém množství paraziti řepky, proti kterým je potřeba použít pesticidy, což může mít za nechtěný následek i ohrožení jiných živočišných a rostlinných druhů [8], [9]. První generaci biopaliv lze tedy označit za zdroj energie pro blízkou budoucnost a představuje přechod na biopaliva druhé a třetí generace, označené také jako pokročilá biopaliva.

- Biopaliva druhé generace: Jako zdroje biopaliv druhé generace bývají nepotravinářské biomasy, což mohou být zbytky z rostlin, seno, sláma, biologický odpad domácností a

zbytkové oleje. Tyto zdroje nemají za následek navyšování cen potravin. Mezi nejčastější zdroje pro výrobu biopaliv druhé generace patří:

- Trávy (Switchgrass, Miscanthus, Indiangrass) – trávy je potřeba sázet pouze jednou za život, protože se jedná o rostliny vytrvalé. Navíc rostou velmi rychle a mohou být sklizeny několikrát do roka. Jsou prakticky bezúdržbové, nepotřebují hnojit a vykazují energetický zisk až 540 %. Mezi největší nevýhody se řadí nutnost jejich předúpravy při výrobě ethanolu a velká spotřeba vody pro jejich růst. Navíc trvá několik let, než se výroba stane ziskovou.
- Odpadní oleje – tyto zdroje neohrožují potravní řetězec, poměrně jednoduše jsou přeměněny na biodiesel a můžou být rovnou spalovány v některých motorech. Navíc obsahují málo síry a zbytky semen z výroby nejdých olejů mohou být spalovány, gasifikovány nebo torefikovány pro zisk energie. Mezi nevýhody tohoto zdroje patří potřeba rafinace odpadních olejů, velký obsah vody a volných mastných kyselin [10].

Suroviny pro biopaliva druhé generace se zpracovávají:

- Zplyněním. Jedná se o převod látek na CO, H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> spalováním v atmosféře s nedostatkem O<sub>2</sub>. Následně pomocí Fischer–Tropschovy syntézy dochází ke vzniku delších uhlíkatých řetězců.
  - Vysokoteplotní pyrolýzou. Jedná se o převod látek na bioolej a tuhý uhlíkatý zbytek žháním v atmosféře bez obsahu O<sub>2</sub> při teplotách vyšších než 500 °C.
  - Nízkoteplotní pyrolýzou. Jedná se o převod látek na bioolej a tuhý uhlíkatý zbytek žháním v atmosféře bez obsahu O<sub>2</sub> při teplotách nižších než 500 °C.
  - Fermentací v přítomnosti speciálních bakterií bez spotřeby energie (tzv. biochemická konverze).
- Biopaliva třetí generace: Jako biopaliva třetí generace bývají označována paliva vyrobená z řas, sinic, prvoků a jiných primitivních mikroorganismů [50]. Tyto zdroje mají oproti palivům druhé generace, od kterých byly systematicky v roce 1980 odděleny, mnohem větší energetický zisk a menší nároky na růst. Zejména z řas může být jejich lisováním získán olej potřebný na výrobu biodieselu. Taktéž mohou být řasy geneticky modifikovány tak, aby produkovaly přímo ethanol, butanol, benzín, diesel nebo biovodík



Bioethanol se z řas vyrábí nejdříve fyzikálním, chemickým nebo enzymatickým narušením buněčné stěny [12], následuje chemický nebo enzymatický rozklad polysacharidů [13] a výroba končí fermentací biomasy.

Vodík může být vyroben fotofermentací, kdy při použití geneticky modifikovaných řas dochází k rozkladu organických látek na  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2$  [11]. Dalším způsobem výroby vodíku může být enzymatický proces, kdy ve fotoreaktoru dochází pomocí enzymu hydrogenázy ke vzniku vodíku a pomocí enzymu nitrogenázy vzniká čpavek [12].

Biobutanol z řas se jeví jako vhodná alternativa k benzínu, protože má stejné vlastnosti a může být použit ve spalovacích motorech bez dalších modifikací. Jeho transport je možný již existujícím potrubím a na rozdíl od ethanolu neabsorbuje tolik vody. Biobutanol vyrobený z řas má velkou výtěžnost (až 8418,3 hl/km<sup>2</sup> při etážovém uspořádání).

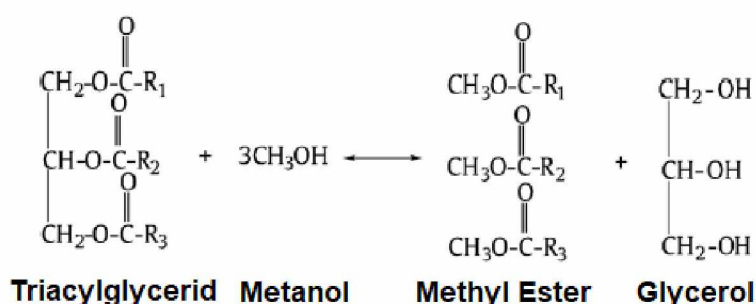
Biodiesel se vyrábí reakcí olejů (hlavní složkou jsou triacylglyceridy, tzv. TAG, což jsou estery vyšších mastných kyselin a glycerolu) s jednosytným alkoholem (zejména methanol) v přítomnosti katalyzátoru. Chemická reakce se označuje jako transesterifikace a jejími produkty jsou methylestery vyšších mastných kyselin (hlavní složka biodieselu) a glycerol [13]. Transesterifikaci bude věnována samostatná kapitola (následující). Obsah oleje v řasách je asi 20-50 % a v sušině až 80 % [6]. Z řas se získává pomocí extrakce rozpouštědly. Často se jako extrakční činidlo volí chloroform, methanol, hexan nebo isopropanol. Kvůli velkému množství potřebného rozpouštědla vzniká hodně odpadů. Jako ekologičtější „zelená“ cesta je voleno smíchání řas přímo s methanolem a katalyzátorem. Tento proces je potřeba optimalizovat, aby bylo dosaženo stejného výtěžku jako u reakce extrahovaného oleje [14]. Nežádoucím faktorem v extrahovaných olejích při transesterifikaci je obsah vody, snižující výtěžek esterů [15]. Oleje z řas navíc obsahují větší množství nenasycených mastných kyselin, což má za následek větší aktivační energii reakce, a tím pádem snížení reakční rychlosti [14].

Alternativním způsobem výroby biopaliv z olejů je krakování, sycení dvojných vazeb vodíkem nebo pyrolýza olejů. Při těchto chemických reakcích vzniká několik vedlejších produktů, které nemají komerční využití, a proto se preferuje transesterifikace olejů [16]. Dále lze z řas připravit bioolej, biomethan a aktivované uhlí [17].

V současné době je průmyslové využití řas limitováno velkou spotřebou vody, dusíku a fosforu. Vznikající emise z výroby hnojiv jsou navíc mnohonásobně vyšší, než je množství emisí ušetřených použitím těchto biopaliv. Největší výhodou v případě rozšíření kultivace řas je jejich samoudržba. K jejich růstu je potřeba pouze vody (může být i odpadní), světla,  $\text{CO}_2$  a malého množství minerálních solí [18]. Další využití by mohly řasy najít v záchytu  $\text{CO}_2$  zejména z chemických výrob [19].

## 1.2 Transesterifikace

Jako transesterifikace se označuje chemická reakce mezi nízkomolekulárními alkoholy (zejména methanol nebo ethanol) a triacylglyceridy (estery vyšších mastných kyselin a glycerolu, hlavní složka rostlinných olejů) [20]. Při reakci methanolu s oleji vzniká glycerol a směs esterů, která se označuje jako FAME (Fatty acid methyl esters). Právě FAME tvoří hlavní složku biodieselu [21]. V této práci byla zvolena reakce mezi methanolem a řepkovým olejem (Obrázek 1), v tom případě se výsledná směs esterů označuje jako MEŘO (methyl estery řepkového oleje). Reakce bývá zpravidla katalyzována, a to buď (i) bazickým katalyzátorem, (ii) kyselým katalyzátorem, nebo (iii) enzymy [7], [22].



Obrázek 1 - Reakční schéma transesterifikace [20]

### 1.2.1 Enzymatická katalýza

Při výrobě biodieselu pomocí enzymatické katalýzy se využívá zejména lipáz. Jako zdroj lipáz slouží houby, kvasinky a bakterie. Enzymy mohou být v reaktoru (i) v extracelulární podobě, tj. vyloučeny z buňky a volně difundované, nebo (ii) v intracelulární podobě, tj. uvnitř buňky nebo imobilizované na buněčnou stěnu. Enzymy v extracelulární podobě nelze opakovaně použít, protože je není možné po reakci separovat; pro enzymy v intracelulární podobě platí opak.

Výtěžek esterů při enzymatické katalýze je ovlivněn (i) kvalitou reagujících olejů, (ii) výběrem formy enzymů (extra-/intra-celulární), (iii) molárním poměrem alkohol:olej, (iv) reakční teplotou, (v) obsahem vody v reaktoru, (vi) acylovými akceptory, (vii) rozpouštědly alkoholu, (viii) typem zvoleného reaktoru a (ix) intenzitou míchání [23]. Mezi těmito faktory musí být učiněno mnoho kompromisů, jmenovitě např.:

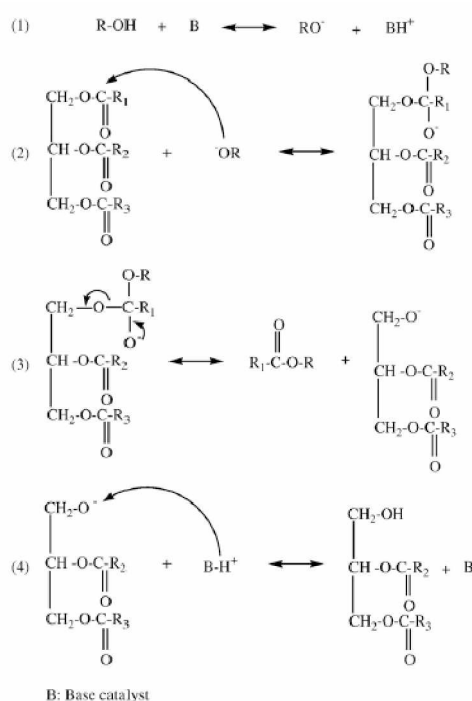
- Vyšší obsah alkoholu posouvá reakci směrem k produktům. Jeho množství ale nesmí být příliš velké, protože jeho hydrofilita odstraňuje vodní vrstvu na povrchu enzymu, a tím snižuje jeho katalytickou aktivitu [24].

- Reakce musí probíhat při teplotách 40-50 °C, aby nedocházelo k denaturaci enzymu, ale reakční rychlost byla dostatečně velká [25].
- Míchání musí zajistit míšení fází. Jeho intenzita nesmí být však příliš velká, jinak dochází k denaturaci enzymu mechanickým poškozením [26].

Enzymy nejsou využívány v průmyslovém měřítku zejména kvůli jejich vysoké ceně.

### 1.2.2 Bazická katalýza

Dalším způsobem výroby biodieselu je transesterifikace s použitím bazického katalyzátoru. Ten může být rozpuštěn v alkoholu (kapalné skupenství), tj. ve stejné fázi jako reakční složky (pak se označuje jako homogenní), nebo může být pevný, tj. v jiné fázi než reakční složky (pak se označuje jako heterogenní). Reakce pak probíhá dle mechanismu Obrázek 2.



Obrázek 2 - Mechanismus bazicky katalyzované transesterifikace [27]

V průmyslu se používá homogenní bazické katalýzy (zpravidla NaOH nebo KOH). Mezi její výhody patří (i) reakce za nízkých teplot a tlaků, (ii) velký výtěžek za krátkou dobu, (iii) levné a široce dostupné katalyzátory [27]. Při reakci je třeba dbát na to, aby rostlinné oleje obsahovaly max. 1 % volných mastných kyselin, jinak při reakcích vzniká mýdlo, které brání separaci produktů a snižuje výtěžek FAME [20], [28], [29], [30]. Největší nevýhodou použití homogenní bazické katalýzy je potřeba velkého množství vody pro čištění produktů (tvoří se odpady), téměř nemožná separace katalyzátoru a korozivní prostředí. Při použití heterogenní bazické katalýzy jsou tyto problémy eliminovány, katalyzátor lze snadno separovat jednoduchou

filtraci. Pro heterogenní katalýzu se používají zeolity, oxidy kovů alkalických zemin (CaO, MgO) a směsné oxidy. Nevýhodou oproti homogenní katalýze je potřeba delšího času a vyšších teplot pro získání stejného množství FAME, potřeba molárního přebytku alkoholu a tím posunutí reakce směrem k produktům. Navíc může docházet k vymývání kovů z katalyzátoru a tím k jeho postupné deaktivaci [31], [32], [33].

### 1.2.3 Kyselá katalýza

Dalším způsobem výroby biodieselu je transesterifikace s použitím kyselého katalyzátoru. Ten může být stejně jako bazický katalyzátor buď homogenní, nebo heterogenní.

Při kyselé homogenní katalýze se nejčastěji používá  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HCl}$ . Mezi největší výhody kyselé katalýzy obecně patří fakt, že katalyzátor není citlivý na obsah vody v oleji, ani na obsah volných mastných kyselin. Ty totiž v kyselém prostředí reagují s alkoholy a tvoří estery [34]. Velikou nevýhodou kyselých katalyzátorů je (i) malá rychlost reakce, (ii) potřeba vyšší reakční teploty oproti bazické katalýze ( $>200\text{ }^\circ\text{C}$ ), (iii) vysoký molární poměr alkohol:olej (20:1 až 245:1) [20], (iv) složitá separace katalyzátoru (tvorba odpadů) a (v) korozivita prostředí [28]. Při použití heterogenní kyselé katalýzy je sice zjednodušena separace katalyzátoru a snížena korozivita prostředí, stále ale platí potřeba vysoké reakční teploty [35]. Pro heterogenní kyselou katalýzu se nejčastěji využívá katalyzátorů na bázi  $\text{ZrO}_2$  s adsorbovanou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nebo  $\text{ZrO}_2$  v kombinaci s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , zeolity, sulfonovanou mezoporézní silikou a heteropolykyselinami [20].

Pro zvýšení výtěžku esterů byly provedeny pokusy o kombinaci jak kyselé, tak bazické katalýzy se všemi výhodami i nevýhodami. V první řadě byla provedena kyselá katalýza s cílem odstranit volné mastné kyseliny jejich esterifikací s následnou bazickou katalýzou pro urychlení reakce. Kyselý katalyzátor je ale v mezikroku potřeba separovat, což značně zvyšuje čas výroby FAME. Tento problém by se dal eliminovat neutralizací kyselého katalyzátoru nadbytkem bazického, což ale má za následek zvýšení ceny vyrobeného biopaliva a přibyla by nutnost separace vzniklých solí [34], [36]. Většího výtěžku esterů lze dosáhnout zlepšením mísitelnosti methanolu s olejem. Toho lze docílit přidáním spolu-rozpouštědel, zejména dimethyletheru [37], tetrahydrofuranu [38], acetonu [39] nebo butanolu.

### 1.2.4 Zpracování produktů transesterifikace

Glycerol vzniklý při reakci může být využit ve farmaceutickém průmyslu, kosmetice, pro výrobu výbušnin a v potravinářství [40]. Před jeho použitím je nezbytné jej upravit. Jednou z možností úpravy je přidání kyseliny (často  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), která neutralizuje bazický katalyzátor zbylý v glycerolu, a která rozkládá mýdla na volné mastné kyseliny. Následnou centrifugací

nebo membránovou separací se odstraní nerozpustné soli. V dalším kroku se methanol z glycerolu oddestiluje za sníženého tlaku a zvýšené teploty [41], [42]. Případné zbytkové nečistoty se adsorbují na aktivním uhlí [43]. Pro další zvýšení čistoty glycerolu se mohou zapojit iontoměniče z pryskyřic [44], [45]. V průmyslu se po vysrážení solí používá destilace z vodní fáze a dosahuje se čistoty glycerolu asi 99,8 % [46].

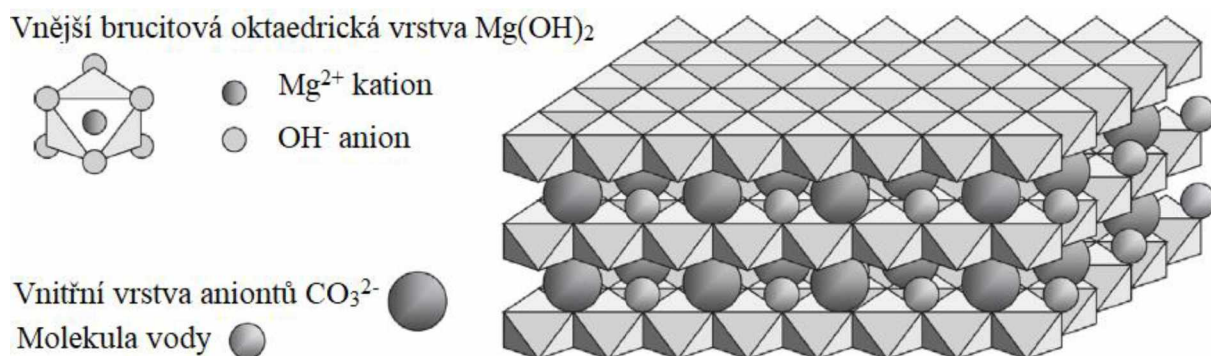
Při čištění FAME může být použito následujícího technologického postupu. Nejdříve se oddestiluje methanol za sníženého tlaku a zvýšené teploty. Následuje vymytí vodou pro odstranění zbytkového methanolu, glycerolu, solí, mýdel apod. V dalším kroku následuje promývání kyselinami pro neutralizaci zbylého bazického katalyzátoru [47]. Ve fázi výzkumu se nyní nachází membránová separace. Při jejím použití odpadá nutnost promývání biodieselu, nebo použití adsorbentů polárních látek (jedná se o tzv. suché promývání biodieselu) [48].

*Tabulka 2 - Souhrn všech výhod a nevýhod různých typů katalýzy transesterifikace [20]*

Katalýza	Výhody	Nevýhody
Homogenní bazická	Velká rychlost reakce	Volné MK tvoří mýdla
	Mírné reakční podmínky	Reakce citlivá na obsah vody v olejích
	Levný katalyzátor (NaOH, KOH)	Tvorba mýdel snižuje výtěžek esterů Nemožné znovupoužití katalyzátoru
Heterogenní bazická	Velká rychlost reakce	Volné MK tvoří mýdla
	Jednoduchá separace katalyzátoru od produktů	Reakce citlivá na obsah vody v olejích
	Znovupoužití katalyzátoru	Tvorba mýdel snižuje výtěžek esterů Vymývání kovů z katalyzátoru → postupná deaktivace
Homogenní kyselá	Nezáleží na obsahu volných MK	Velmi pomalá reakce
	Nezáleží na obsahu vody Zároveň probíhá transesterifikace a esterifikace	Korozivní prostředí Problematická separace katalyzátoru
Heterogenní kyselá	Nezáleží na obsahu volných MK	Složitá syntéza katalyzátoru → dražší
	Nezáleží na obsahu vody	Potřeba vysoké teploty
	Zároveň probíhá transesterifikace a esterifikace Znovupoužití katalyzátoru	Potřeba velkého molárního poměru alkohol:olej Vymývání kovů z katalyzátoru → deaktivace
Enzymatická	Nezáleží na obsahu volných MK a vody	Reakce probíhá velmi pomalu
	Znovupoužití katalyzátoru Reakce probíhá i za nízkých teplot Čištění produktů jednoduché	Vysoká cena katalyzátoru Reakce citlivá na obsah alkoholu Bilance mnoha faktorů při výrobě

### 1.3 Hydrotalcity a směsné oxidy

Hydrotalcity jsou chemické sloučeniny odvozené od brucitového materiálu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . V přírodě se vyskytují zejména v chemickém složení  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a krystalizují v romboedrické modifikaci. Jedná se o podvojně hydroxidy, které se organizují ve vrstvách. Typicky mají tři vrstvy – dvě vnější kladně nabitě a jednu vnitřní, kde se nachází voda a anionty. Ve vnější vrstvě je  $\text{Mg}^{2+}$  oktaedricky koordinován se šesti  $\text{OH}^-$  skupinami a tvoří komplex  $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ . Tyto komplexy jsou mezi sebou propojeny a tvoří 2D planární sítě, které spolu interagují vodíkovými vazbami. Část  $\text{Mg}^{2+}$  kationtů je nahrazena  $\text{Al}^{3+}$  kationty (náhodná distribuce), čímž elektroneutrální hydroxilové vrstvy získávají kladný náboj. Ten je kompenzován vnitřní vrstvou, kde se nachází uhličitanové ionty  $\text{CO}_3^{2-}$  s vodou. Tím dochází ke střídání vrstev  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$  a  $[(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ . Mezi přednosti hydrotalcitů patří velký specifický povrch a nerozpustnost ve vodném i organickém prostředí. Navíc je možné nahradit kovové ionty jinými, a tím pozměnit vlastnost hydrotalcitů.



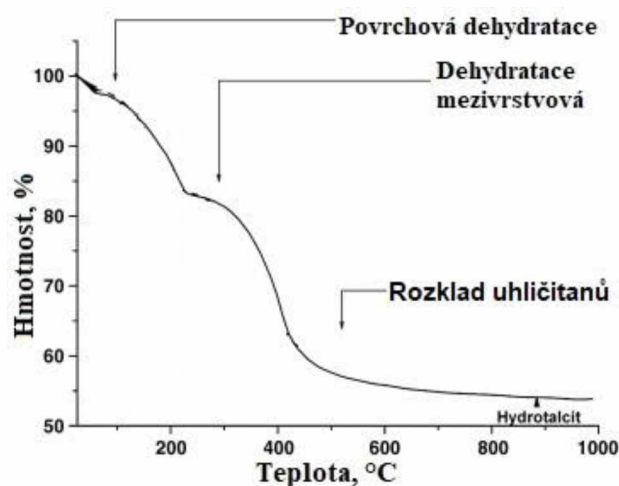
Obrázek 3 - Vrstevnatá struktura hydrotalcitů [49]

Široké využití hydrotalcity (dále jen HT) nacházejí jako aditiva do stavebních materiálů (cement, beton, polymery) [50], jako selektivní adsorbéry těžkých kovů ve vodě [51], nosiče léčiv (aspirinu), přísady do bavlněných vláken, nebo jako černé keramické barvivo [52], [53]. V chemickém průmyslu se uplatňují jako neutralizační aditivum při zpracování polyolefinů, jako zpomalovače hoření, jako stabilizační systém pro zpracování polyvinylchloridu (PVC) [54], pro výrobu nanokompozitů, jako heterogenní katalyzátor (při Bayer-Villigerově oxidaci ketonů) a v neposlední řadě jako prekurzor pro výrobu směsných oxidů [55]. Do budoucna by mohly být HT ve velkém měřítku využity pro záchyt  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CO}_2$  [56].

Při teplotě vyšší než  $440^\circ\text{C}$  dochází k rozpadu vrstevnaté struktury hydrotalcitů a ke vzniku amorfních směsných oxidů [57], které obsahují Lewisova bazická centra  $\text{Mg}^{2+} - \text{O}^{2-}$  [58]. Děj lze z hlediska hmotnostního úbytku rozdělit na dvě části: (i) Dehydratace, tj. uvolnění vody

z povrchu HT a mezivrstvého prostoru (teplota asi 50-220 °C) a (ii) Rozklad  $\text{CO}_3^{2-}$  skupin (teploty 250-600 °C). Vzniklé směsné oxidy mají zachováno asi 50 až 60 % hmotnosti původních HT [59]. Proces lze sledovat různými termickými analýzami (termogravimetrickou analýzou - Obrázek 4, diferenciální termickou analýzou atd.), rentgenovou difrakční analýzou (XRD), nebo např. spektroskopickými metodami (IČ, Raman).

Směsné oxidy vykazují tzv. paměťový efekt, což znamená, že pokud jsou hydratovány, vznikají zpět hydrotalcity. Tohoto jevu se využívá např. při tvorbě hydrotalcitů s kovovými ionty, které by nebylo možné přímo syntetizovat. Při použití zásaditého prostředí pro rehydrataci vznikají silná Brønstedova bazická centra [60], která lze využít pro katalýzu kondenzačních reakcí [61].



Obrázek 4 - TGA záznam tepelného rozkladu hydrotalcitu [62]

Směsné oxidy vykazují rovnoměrnou distribuci aktivních center, velký specifický povrch, dobře definovaný obsah a jsou teplotně stálé. Používají se pro nízkotlakou syntézu alkoholů, transesterifikaci, katalytický rozklad  $\text{N}_2\text{O}$  ze stacionárních zdrojů nebo pro konverzi vodního plynu [55].

Lze tedy vidět, že jsou HT značně variabilní a velice žádané. Hydrotalcity lze získat těžbou v přírodě (obsahují Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Ni a jiné kovy), ale je nutné je před použitím zpracovat [63]. Tuto úpravu je možné obejít, pokud se HT připraví synteticky (většinou krystalizují v hexagonální soustavě). Obecný vzorec HT připraveného syntézou je  $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , kde:  $\text{M}^{\text{II}}$  je dvojmocný kation (např.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ),  $\text{M}^{\text{III}}$  je trojmocný kation (např.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ),  $\text{A}^{n-}$  je n-mocný anion (např.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ), hodnota „x“ je molární poměr zastoupení  $\text{M}^{\text{III}}$  v hydroxylových vrstvách. [64], [50].

Mezi nejčastější metody syntéz HT patří metoda sol-gel, hydrolytická syntéza a koprecipitace [65], [66], [67], [68].

- Metoda sol-gel spočívá v rozpouštění alkoholátů příslušných  $M^{2+}$  a  $M^{3+}$  iontů v kyselém prostředí (HCl,  $HNO_3$ ) s následným ustálením pH na hodnotě 10 pomocí roztoku  $NH_3$ . Gel se promývá ethanolem a suší se [68].
- Při hydrolytické syntéze se smíchají příslušné dusičnany kovových iontů s močovinou, reakční směs se zahřeje na  $180\text{ }^\circ\text{C}$  a za intenzivního míchání po dobu 60 minut spolu reaktanty reagují. Dochází k rozpadu močoviny na uhličitany, které zvyšují pH a mají za následek srážení HT. Vzniklý produkt se promývá do neutrálního pH a následně suší. Touto metodou lze připravit pouze HT s molárními poměry 1:1 až 2:1 ( $M^{2+}:M^{3+}$ ), protože při nižším molárním poměru kovových iontů vzniká čistý  $Mg(OH)_2$ , při vyšších poměrech vzniká směs HT a  $MgCO_3$  [67].
- Koprecipitace (neboli spolusrážení) je metoda založená na srážení příslušných dusičnanů  $M^{2+}$  a  $M^{3+}$  v bazickém prostředí (nejčastěji se užívá NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  a KOH). Buď se přidává báze do dusičnanů (tzv. zpětná titrace), nebo dusičnany do zásad (tzv. přímá titrace). Další možností je průběžné dávkování dusičnanů společně s bází (tzv. současná titrace). HT připravené všemi koprecipitačními způsoby mají mezoporézní charakter a velký specifický povrch, pouze HT připravené současnou titrací vykazují menší distribuční průměr pórů. Po syntéze se sraženina nechává zrát po dobu několika hodin a poté je promyta redestilovanou vodou, většinou do pH filtrátu 7 [66].

Hodnota pH je ovlivněna aktivitou protonů  $H^+$  (popř. oxoniových kationtů  $H_3O^+$ ). Proto je pH při promývání hydrotalcitů nic neříkající veličina o obsahu sodných (příp. draselných) kationtů zbylých z hydroxidů a uhličitánů (ty se používají pro udržení hodnoty pH při koprecipitaci). Kationty pak váží anionty, které mohou mít vliv na výslednou katalytickou aktivitu katalyzátoru. Na tomto předpokladu byla provedena literární rešerše s cílem zjistit, zda autoři vědeckých publikací stanovují obsah sodíku v katalyzátoru a produktech transesterifikace. Byly záměrně vybrány práce, kde se hydrotalcity připravují spolusrážením za použití NaOH nebo  $Na_2CO_3$  k udržení konstantního pH. Zvoleny byly katalyzátory, s jejichž použitím bylo získáno největší množství esterů za nejkratší čas. Výsledky se nachází v Tabulka 3.



Tabulka 3 - Srovnání podmínek syntézy hydrotalcitů v různých publikacích

Kovové ionty směsných oxidů	Podmínky transesterifikace (vsádkový reaktor)	Množství esterů (hm.%)	Stanovení Na <sup>+</sup> iontů v HT nebo produktech, způsob promytí HT	Zdroj
Mg-Al	Sójový olej:methanol 1:12, 180 °C, 3 hod, 700 rpm, 5 hm.% katalyzátoru	96	NE, promytí do pH 7	[69]
Mg-Al-Fe	Sójový olej:methanol 1:6, 80 °C, 1 hod, 1 hm.% katalyzátoru,	91	XPS a ICP <sup>2</sup> , promyto několika litry vody	[70]
Mg-Al	Sojový olej:methanol 1:14, 115 °C, 2 hod, 900 rpm, 4 hm.% katalyzátoru	96,1	NE, několikrát promyt	[71]
Co-Fe	Fritovací olej:methanol 1:12, 65 °C, 20 min, 1400 rpm, 3 hm.% katalyzátoru	96	NE, promytí do pH 9	[72]
Ni-Co s CaO a silikou	Fritovací olej:methanol 1:12, 70 °C, 2 hod, 3 hm.% katalyzátoru	90,2	NE, jednou promyto	[73]
Mg-Al, Zn-Al	Řepkový olej:methanol 1:24, 117 °C, 6 hod, 320 rpm, 4 hm.% katalyzátoru	79 a 97 resp.	NE, několikrát promyt	[74]
Sr-Zr	Kyselina olejová:ethanol 1:12, 75 °C, 4 hod, 400 rpm	70,6	NE, promytí do pH 7	[75]
Mg-Fe	Olej z řas:methanol 1:6, 60 °C, 90 min, 2 hm.% katalyzátoru	88	NE, promytí do pH 7	[76]
Ca-Fe-Al	Sojový olej:methanol 1:12, 60 °C, 1 hod, 270 rpm, 6 hm.% katalyzátoru	90	NE, pouze přefiltrován	[77]
Mg-Fe	Řepkový olej:methanol 1:24, 120 °C, 8 hod, 400 rpm, 2 hm.% katalyzátoru	68	NE, promytí do pH 7	[78]
Mg-Al	Sojový olej:methanol: dimethyl karbonát 1:90:30, 150 °C, 3 hod, 1000 rpm, 9 hm.% katalyzátoru	97	NE, promytí do pH 7	[79]
Ca-Zr	Stolní olej:methanol 1:30, 65 °C, 2 hod, 5 hm.% katalyzátoru	92	NE, několikrát promyt	[80]
Mg-Al	Stolní olej:methanol 1:6, 65 °C, 4 hod, 300 rpm, 1,5 hm.% katalyzátoru	90,5	NE, promytí dokud filtrát „neobsahoval stopy NaOH“	[81]
Zn-Al	TAG:methanol 1:30, 110 °C, 3 hod, 2 hm.% katalyzátoru	76	NE, promytí do pH 7	[82]

<sup>2</sup> Analýzy byly provedeny záměrně s cílem stanovit obsah sodíku. Bylo zjištěno, že množství sodíku nemá přímý vliv na katalytickou aktivitu katalyzátoru.

Kovové ionty směsných oxidů	Podmínky transesterifikace (vsádkový reaktor)	Množství esterů (hm.%)	Stanovení Na <sup>+</sup> iontů v HT nebo produktech, způsob promytí HT	Zdroj
Mg-Al	Stolní olej:methanol 1:48, 60 °C, 8 hod, 2 hm.% katalyzátoru	96	NE, promytí dokud filtrát „neobsahoval sodné ionty“	[83]
Ca-Zn	Palmový olej:methanol 1:30, 60 °C, 3 hod, 10 hm.% katalyzátoru	94	ICP <sup>3</sup> , HT několikrát promyt	[84]
Mg-Al-Ni	Řepkový olej:methanol 1:30, 140 °C, 7 hod, 600 rpm, 3 hm.% katalyzátoru,	96,7	NE, promytí do pH 7	[85]

Ve všech publikacích byla použita metoda XRD pro ověření správnosti syntézy (zda vznikají HT a HTc). V žádném difraktogramu se nevyskytl signál sodných sloučenin. Jak lze ze srovnání vidět, tak pouze dva články z vybraných se záměrně zabývají stanovením sodíku v HT. Dále bych rád věnoval speciální pozornost publikacím [86] a [87].

José M. Fraile et.al. připravili hydrotalcity Mg-Al různými metodami s různými molárními poměry Mg:Al. Pro srážení byly použity (i) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a KOH, (ii) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a NaOH nebo (iii) NH<sub>4</sub>OH a (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Všechny HT byly promyty redestilovanou vodou, dokud filtrát nedosáhl pH 7. Ke srovnání byl navíc použit komerční hydrotalcit Hycite 713 od společnosti Südchemie. Katalyzátory byly analyzovány metodami (i) rentgenová difrakční analýza (XRD) k určení charakteru syntetizovaného materiálu, (ii) optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) za účelem zjištění složení HT, (iii) rentgenová fotoelektrická spektroskopie (XPS) za účelem zjištění povrchového složení HT a (iv) teplotně programovaná fyzikální adsorpce (N<sub>2</sub>-BET) za účelem zjištění specifického povrchu a distribuce pórů. Všechny HT se při kalcinaci rozpadly a utvořily směsné oxidy. Z nich bylo 0,5 g odebráno, vloženo do 50 ml vody a při pokojové teplotě mícháno po dobu jedné hodiny. Směsné oxidy byly následně z roztoku odfiltrvány a ve filtrátu byla stanovena tzv. „uvolněná“ („vymytá“) bazicita titrací kyselinou benzoovou na Hammetově indikátoru. Pro transesterifikaci bylo použito 2 g řepkového oleje, 3 ml methanolu a 3 hm.% katalyzátoru. Reakce probíhala po dobu 3 hodin při 85 °C a výsledná směs byla analyzována na plynovém chromatografu (GC).

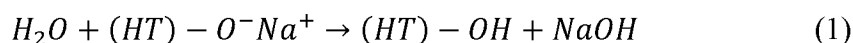
Při analýze HT připravených srážením draselnými solemi bylo zjištěno, že s rostoucím molárním poměrem Mg:Al klesal specifický povrch katalyzátoru. Draslík byl detekován na ICP pouze u Mg/(Mg+Al) = 0,1 – ten zároveň vykazoval nejvyšší hodnotu „vymyté“ bazicity.

<sup>3</sup> Analýza byla provedena záměrně s cílem stanovit obsah sodíku. Jeho množství ale bylo tak malé, že nebyl vůbec detekován.

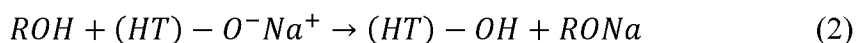
Při vynesení závislosti množství získaného FAME na „vymyté“ bazicitě byla získána lineární závislost s koeficientem regrese 0,945. Autoři vyslovili domněnku, že je draslík přítomen jako skupina  $O^-K^+$  a slouží jako zdroj silných bazických center.

Se stejným složením  $Mg:(Mg+Al) = 0,1$  byly připraveny hydrotalcity srážené sodnými alkáliemi. Bylo zjištěno, že pro dosažení pH 7 při promývání bylo potřeba většího množství redestilované vody než při promývání po srážení HT draselnými solemi. Hydrotalcity obsahující více sodíku vykazovaly menší specifický povrch. Byla prokázána podobná lineární závislost mezi „vymytou“ bazicitou a získaným množstvím FAME. Při opětovném použití katalyzátoru množství FAME klesalo, protože docházelo k vymytí sodných iontů [86].

Při použití komerčního HT a HT připraveného srážením amonných solí bylo dosaženo velmi malých výtěžků FAME v porovnání s předchozími metodami. Byl navrhnut následující mechanismus vymývání sodíku:



který v transesterifikaci vystupuje jako:



Stejný výzkumný tým proto připravil hydrotalcity Mg-Zn-Al, Mg-Al, Mg-La a Mg-Ga s různými molárními poměry. Byly sráženy  $Na_2CO_3$  a NaOH a následně promyty buď 500 ml nebo 4 l redestilované vody. Dále byly připraveny HT Zn-Al s různými molárními poměry kovů srážením  $Na_2CO_3$  tak, aby koncentrace sodíku v HT byla 2 mmol/g. Poté bylo upraveno pH na hodnotu 7 nebo 10 pomocí  $NH_4OH$  a vznikly tak dvě různé série. Katalyzátory byly analyzovány metodami (i) XRD k určení charakteru syntetizovaného materiálu, (ii) ICP-OES za účelem zjištění složení HT, (iii) XPS za účelem zjištění povrchového složení HT, (iv)  $N_2$ -BET za účelem zjištění specifického povrchu a distribuce pórů a (v) termogravimetrická analýza (TGA) za účelem zjištění úbytku hmoty se vzrůstající teplotou. Všechny HT se při kalcinaci rozpadly a utvořily směsné oxidy. Stejným postupem jako v článku [86] byla stanovena „vymytá“ bazicita. Pro transesterifikaci bylo použito 2 g řepkového oleje, 3 ml methanolu a 10 hm.% katalyzátoru. Reakce probíhala po dobu 3 hodin při 85 °C a výsledná směs byla analyzována na plynovém chromatografu (GC).

Směsné oxidy vzniklé kalcinací Mg-Zn-Al promytých pouze 0,5 l redest. vody na XRD vykazovaly signál sloučenin ZnO, MgO a  $NaNO_3$ . U stejných směsných oxidů z HT promytých 4 l se signál  $NaNO_3$  nevyskytoval. Hydrotalcit Zn-Al syntetizovaný při pH 10 obsahoval signál  $NaNO_3$  v krystalické formě, dále  $Zn(OH)_2$  a  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ . U stejného HT připraveného

při pH 7 se signál  $\text{NaNO}_3$  nevyskytoval, ostatní sloučeniny ano. Po kalcinaci oba směsné oxidy vykazovaly pouze signál  $\text{ZnO}$ .

Všechny hydrotalcity s vysokým obsahem sodných iontů vykazovaly menší povrch než HT s menším obsahem. U směsných oxidů  $\text{Zn-Al}$  korespondoval obsah sodíku s celkovou a „vymytou“ bazicitou stanovenou titrací. U směsných oxidů  $\text{Mg-Zn-Al}$  byla stanovena velmi malá celková bazicita, ačkoliv katalyzátory obsahovaly velké množství sodíku. Naopak „vymytá“ bazicita nabývala velkých hodnot – pravděpodobně při míchání vzorku před titrací došlo k uvolnění sodíku, který je obvykle schován pod malým specifickým povrchem.

Při transesterifikaci se směsnými oxidy  $\text{Mg-Zn-Al}$  nekořespondovalo množství získaného FAME s celkovou bazicitou, „vymytou“ bazicitou, ani s obsahem sodíku. Autoři si tento jev vysvětlují tak, že směsné oxidy jsou téměř nerozpustné při titraci v organickém prostředí, a tudíž stanovená bazicita je velmi malá. Na druhou stranu při vpravení směsných oxidů do reakční směsi obsahující methanol se jejich rozpustnost zvýší, a tudíž dochází k rozpuštění sodíku a zvýšení specifického povrchu.

U směsných oxidů, vzniklých z prekurzorů  $\text{Zn-Al}$  (pH 10), byl výtěžek FAME tím větší, čím více sodíku se ve směsných oxidech nacházelo. U  $\text{Zn-Al}$  (pH 7) platilo totéž, ale s klesajícím množstvím sodíku katalytická aktivita klesala značně rychleji. U směsných oxidů  $\text{Zn-Al}$  srážených pouze  $\text{NH}_4^+$  solemi byla katalytická aktivita téměř nulová. Při umělém vpravení sodíku do reakční směsi byla katalytická aktivita zvýšena, nikdy však nedosáhla takové úrovně jako při užití směsných oxidů obsahující sodík ze syntézy.

U směsných oxidů  $\text{Mg-La}$  a  $\text{Mg-Ga}$  byl taktéž výtěžek FAME tím větší, čím více sodíku se v nich nacházelo. Při opětovném použití katalyzátoru klesl obsah sodíku z 0,22 mmol/g na 0,08 mmol/g a získané množství FAME z 90 hm.% na 22 hm.% [87].

Lze tedy učinit závěr, že sodík v katalyzátorech má do určité míry vliv na získaném množství FAME. Cílem této práce je tedy analyzovat množství sodíku v katalyzátorech, stanovit jak souvisí se získaným množstvím FAME a zjistit v jaké formě je přítomen.

#### 1.4 Použité analytické metody

- Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) je nedestruktivní analytická metoda využívající rentgenového záření. To je tvořeno v rentgence a dopadá na analyzovaný vzorek. Pokud má rentgenové záření dostatek energie, je schopno vyrazit elektrony z elektronových orbitalů blízko jádra, čímž se atom stává nestabilním. Pro zvýšení stability dochází k přechodu elektronu z orbitalu dále od jádra do vzniklé mezery a vyzáří se rentgenové záření o energii charakteristické pro každý atom. Záření je možné analyzovat metodou disperze energie

(multiatomární, nedetekuje lehké prvky), nebo metodou disperze vlny (monoatomární, detekuje lehké prvky). Pro detekci vyzářeného rentgenového záření se používají detektory (i) plynově ionizační (detekce pulsů ionizovaného inertu), (ii) scintilační (vzniká luminiscence vyražením valenčních elektronů na detektoru), (iii) polovodičové (vzniká děr a elektronů úměrných energii záření) [88], [89]. Tato metoda se používá zejména pro charakterizaci katalyzátoru.

- Rentgenová difrakční analýza (XRD) je nedestruktivní analytická metoda využívající rentgenové záření pro analýzu krystalických struktur. Rentgenové paprsky se od materiálu odráží a dopadají na detektor s interferencí (splňují Braggovu podmínku – rovnice (3)), nebo neinterferují (Braggovu podmínku nesplňují).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (3)$$

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

Při splnění Braggovy podmínky dochází k zesílení signálu a vzniká tzv. charakteristické rentgenové záření, které je specifické pro každý atom. Naopak, pokud Braggova podmínka splněna není, dochází k vyrušení signálu odrážejících se paprsků a vzniká brzdné záření. Rotací detektoru kolem vzorku, typicky v oblastech  $5^\circ$  až  $90^\circ$ , dochází k tvorbě rentgenového difraktogramu [89], [90]. Z něho lze určit složení látky, její strukturu, míru krystalinity nebo např. rozměry mřížky [91]. Tato metoda se používá výhradně pro charakterizaci krystalických látek.

- Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) jsou destruktivní metody sloužící k celkové analýze složení vzorku. Obě metody fungují na principu přívodu roztoku do zmlžovače, kde je unášen proudem argonu. Dochází k tvorbě aerosolu, jenž putuje křemennou trubicí do plazmatu o teplotě až 10 000 K. Plazma je zpravidla generována cívkami, na které působí vysokofrekvenční elektromagnetické pole. Obě metody se používají pro charakterizaci katalyzátoru, esterové i glycerolové fáze.

U ICP-MS dochází k odpaření rozpouštědel a ionizaci vzorku. Svazek iontů je dále veden do hlubokého vakua, kde dochází ke třídění iontů. To může být realizováno např. pomocí kvadrupólového analyzátoru, iontové pasti nebo analyzátozem doby letu. Dopadající ionty jsou detekovány na fotonásobiči. Dle poměru hmotnosti ku náboji ( $m/z$ ) jednotlivých iontů lze určit složení vzorku [92], [89].

U ICP-OES dochází vlivem zahřátí v plazmatu k excitaci valenčních elektronů. Při jejich přechodu na nižší energetickou hladinu je vyzářeno spektrum, které je vedeno monochromátorem a dále detekováno na fotocitlivém detektoru. Jednotlivé spektrální čáry poté vypovídají o přítomnosti daného prvku.

- Plamenový fotometr (PF) je zařízení sloužící převážně k analýze alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Jedná se o destruktivní analytickou metodu. Zvolený roztok je přiváděn do zmlžovače, kde dochází k tvorbě aerosolu. Ten je dále spalován v plamenu (teplota 1500-2000 °C) a dochází ke změně barvy plamene. Intenzita zbarvení odpovídá obsahu stanovovaného kovu dle kalibrace [93]. Tato metoda byla použita pro charakterizaci katalyzátoru a esterové fáze.
- Iontově selektivní elektroda (ISE) je elektroda II. druhu. To znamená, že se skládá z vnitřní referenční elektrody (poskytující stálý, neměnný signál) a vnější elektrody (poskytuje signál v závislosti na koncentraci zkoumané látky). Stanovované ionty přestupují přes tenkou membránu a vzniká rozdíl elektrických potenciálů. Po kalibraci je možné přímo určit koncentraci stanovované látky. Mezi nejčastěji používané ISE patří: (i) fluoridová, (ii) chloridová, (iii) vápenatá, (iv) dusičnanová a (v) sodná. Tato metoda se používá pro charakterizaci kapalných vzorků.
- Teplotně programovaná desorpce s hmotnostním detektorem (TPD-MS) je metoda založená na adsorpci plynů na povrchu katalyzátoru a jejich následné desorpci při zvoleném teplotním programu. Zkoumaný materiál je v zařízení nejdříve vysušen a propláchnut inertním plynem (např. N<sub>2</sub>, Ar, He, Ne), čímž dojde k odstranění veškerých adsorbovaných látek. Následně je vzorek po určenou dobu proplachován při dané teplotě plynem, který se adsorbuje. Následuje spuštění definovaného teplotního programu (např. lineární ohřev) a proplachování inertním plynem. Ten odnáší uvolněné látky z materiálu, které jsou analyzovány v hmotnostním detektoru. Pomocí této metody lze stanovit počet bazických center (při adsorpci kyselých plynů, např. CO<sub>2</sub>), počet kyselých center (adsorpce bazických plynů, např. NH<sub>3</sub>) nebo např. aktivační energii desorpce [94]. Tato metoda se používá pro charakterizaci katalyzátoru.
- Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je zařízení pracující se svazkem urychlených elektronů. Elektrony jsou produkovány v elektronové trysce, nejčastěji žhavením wolframového vlákna, a označují se jako tzv. primární. Letící elektrony jsou urychlovány napětím 10-15 kV a fokusovány optickou soustavou na vzorek. Ten musí být elektricky vodivý; v případě že není, musí být pozlacen tenkou vrstvou zlata. Primární elektrony mohou

vzorkem prolétat, odrážet se od něj v různých úhlech a mohou vyřázet sekundární elektrony z valenčních orbitalů. Nejčastěji se v SEM používá Everhart-Thornleyho detektor, který slouží na principu fotonásobiče. Pracuje ve dvou režimech – buď analyzuje odražené primární elektrony, nebo vznikající sekundární elektrony. Při analýze sekundárních elektronů je získán obraz povrchu látky (rozlišení až 0,5 nm) a zkoumá se zejména topografie povrchu. Při analýze odražených primárních elektronů je získán obraz, kde se těžké prvky jeví jako světlé body a lehké prvky jako tmavé body, a slouží ke zjištění chemického složení [95]. Tato metoda se používá pro charakterizaci katalyzátoru.



*Obrázek 5 - Srovnání analýzy sekundárních elektronů (vlevo) a odražených primárních elektronů (vpravo) stejného vzorku [95]*

- Teplotně programovaná fyzikální adsorpce je metoda sloužící ke zjištění distribuce velikostí pórů katalyzátoru. Při teplotách blízkých bodu varu plynů dochází k jejich adsorpci na povrch pevného materiálu (adsorbované množství je funkcí teploty a tlaku) a zvýšením teploty a snížením tlaku dochází k jejich desorpci. Plyny se mohou vázat chemickou adsorpcí (tvoří monovrstvu, vysoká aktivační energie, specifická vazba), nebo fyzikální adsorpcí (tvoří několik vrstev atomů, nízká aktivační energie, nesespecifické Van der Waalsovy interakce). Množství adsorbovaného plynu se zjišťuje (i) volumetricky – tj. rozdíl objemu plynů před a po adsorpci za konstantního tlaku, (ii) gravimeticky – tj. hmotnost adsorbentu před a po adsorpci, (iii) spektroskopicky – tj. změna infračerveného spektra před a po adsorpci, (iv) kalorimetricky – tj. množství uvolněného tepla při adsorpci, nebo např. (v) chromatograficky – tj. z chromatografu. Při vyhodnocení adsorpce s následnou desorpcí se používá BET izotermy nebo t-plotu. Z nich lze zjistit specifický povrch katalyzátoru, objem pórů, distribuci pórů a tvar pórů [96].
- Termogravimetrická analýza (TGA) je metoda sloužící ke zjištění změny hmotnosti vzorku při zvoleném teplotním programu. Při zapojení hmotnostního detektoru lze navíc zjistit, jaké látky z materiálu unikají. Metoda se používá zejména pro charakterizaci katalyzátoru.

- Plynová chromatografie (GC) může být použita k analýze složení esterové fáze. Vzorek se dávkuje do vstupu kolony vyhřívaného termostatem, kde dojde k odpaření kapaliny a vyhřátí plynu na požadovanou teplotu. Ten je poté odnášen jiným inertním plynem (spolu tvoří tzv. mobilní fázi) do kolony, kde dochází k dělení směsi v závislosti na afinitě k výplni kolony (tzv. stacionární fázi). Látky, které jsou nejméně zadržovány a nejméně interagují se stacionární fází vystupují z kolony první, naopak látky nejvíce zadržované vystupují jako poslední. Jednotlivé složky jsou poté odnášeny na detektor. Ten může být např. (i) plamenově ionizační (FID), kde dochází k rozkladu látek na ionty a ke zvýšení napětí mezi dvěma kondenzátory (destruktivní, vhodný pro organické látky, velmi citlivý), nebo (ii) tepelně vodivostní (TCD), kde k detekci dochází vlivem rozdílného chlazení detektoru nosným plynem a mobilní fází s látkami (nedestruktivní, univerzální, malá citlivost) [97], [98].



## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Syntéza hydrotalcitů a směsných oxidů

Byly syntetizovány dvě série hydrotalcitů s kombinací kovů Mg-Al.

(i) První série byla syntetizována na Slovenské technické univerzitě v Bratislavě. Pro syntézu byly použity roztoky: (A) 21,38 g  $\text{NaHCO}_3$  rozpuštěného v 500 ml demineralizované vody, (B) 85,95 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a 62,5 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  rozpuštěných v 500 ml demineralizované vody a (C) 120 g  $\text{NaOH}$  rozpuštěného v 1000 ml demineralizované vody. Roztok (A) byl vpraven do reaktoru, k němu bylo přidáno požadované množství roztoku (C) pro nastavení pH na hodnotě 10. Pomocí peristaltického čerpadla byl k němu přidáván roztok (B) tak, aby se během celé syntézy v reaktoru udržovalo pH v rozmezí 9,9-10,1 (pH měřeno měrnou pH elektrodou). Rychlost čerpadla byla nastavena tak, aby syntéza probíhala po dobu jedné hodiny. Teplota byla po dobu syntézy měřena termočlánkem a pohybovala se v rozmezí 25-28 °C. Po spotřebování roztoku (B) činila spotřeba roztoku (C) asi 380 ml. Poté bylo míchadlo zastaveno a sraženina byla ponechána ke zrání po dobu 24 hodin. Následně byla sraženina filtrována přes Büchnerovu nálevku a promývána demineralizovanou vodou. Pro první hydrotalcit byly použity 3 l vody, pro druhý 6 l a pro třetí hydrotalcit 9 l. Po promytí bylo stanoveno pH filtrátu pomocí pH papírku a jeho hodnota se pohybovala v oblasti 6-7. Syntetizované HT poté byly sušeny v sušárně po dobu 24 hodin při teplotě 80 °C. Nadále v práci budou tyto hydrotalcity značeny ve formátu „HT\_množství demineralizované vody použité pro promytí“ (např. „HT\_3l“ pro hydrotalcit promytý 3 l vody).

(ii) Druhá série byla syntetizována na univerzitě v Pardubicích. Byly připraveny roztoky: (A) 21,6 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  a 45,0 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  rozpuštěných v 130 ml redestilované vody, (B) 40 g  $\text{NaOH}$  rozpuštěného v 500 ml redestilované vody. Do reaktoru (Obrázek 6) bylo vpraveno 120 ml redestilované vody, bylo zapnuto míchadlo s otáčkami 350 za minutu, vytápění pláště reaktoru na teplotu 60 °C a automatický pH titrátor 736 GP Titrino od firmy Metrohm. Do reaktoru byl rychlostí 8 ml/min přiváděn roztok (A) současně s roztokem (B), jehož množství bylo dávkováno automatickým pH titrátorem tak, aby se pH udržovalo na hodnotě 10. Po vpravení celého objemu roztoku (A) a ustálení pH na hodnotě 10 byla zaznamenána spotřeba roztoku (B). Po osmnácti hodinách zrání sraženiny bylo míchadlo zastaveno, vyhřívání pláště vypnuto a reakční směs přefiltrována na kalolisu. Pro promytí bylo použito různého množství redestilované vody (0,25 l; 0,5 l; 0,75 l; 1 l; 3,5 l; 5 l; 7 l a 10 l), čímž byl zajištěn různý obsah zbylého sodíku v HT. Měřením pomocí sodné iontově selektivní elektrody (dále jen ISE) byl zjištěn obsah sodíku ve filtrátu a zpětně dopočten obsah sodíku v hydrotalcitech.

Hydrotalcity byly poté sušeny volně na vzduchu po dobu 168 hodin. Takto připravené hydrotalcity jsou nadále označovány stejným způsobem jako hydrotalcity první série (např. „HT\_0,25l“ pro hydrotalcit promytý 0,25 l vody).



*Obrázek 6 - Reaktor pro syntézu hydrotalcitů (vlevo) a reakční aparatura transesterifikace (vpravo)*

Před transesterifikací byly hydrotalcity kalcinovány v peci při teplotě 450 °C po dobu 3 hodin (rychlost nárůstu teploty byla 5 °C/min). Kalcinací došlo k rozpadu vrstevnaté struktury a přeměně na směsné oxidy, které budou nadále označovány podle množství vody použité pro promytí (např. „HTc\_0,5l“ je směsný oxid vzniklý kalcinací hydrotalcitu HT\_0,5l).

## 2.2 Transesterifikace

Katalytická aktivita připravených směsných oxidů byla testována v transesterifikační reakci. Do tlakového reaktoru (4560 Mini bench top reactor, Parr, USA) (Obrázek 6) bylo vpraveno 25 g řepkového oleje, 24,6 g methanolu (molární poměr methanol:olej = 26:1) a 1 g katalyzátoru (směsných oxidů; 4 hm.% vůči oleji). Navážky se nachází v Tabulka 4.

Reakce probíhala při teplotě 120 °C po dobu šesti hodin při rychlosti míchání 350 otáček za minutu. Po šesti hodinách byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu, vyjmuta z reaktoru, byl odfiltrován pevný katalyzátor a směs produktů zbavena methanolu destilací za sníženého tlaku (2 kPa) a zvýšené teploty (60 °C). Získaná esterová fáze je v práci nadále označena podle použitého směsného oxidu (např. EF\_0,25l je esterová fáze po reakci s HTc\_0,25l). Stejně označení bylo použito i pro získanou glycerolovou fázi, avšak s jediným rozdílem, že písmena „EF“ byla nahrazena písmeny „GF“.

*Tabulka 4 - Navážka pro transesterifikaci*

Směsný oxid	Navážka, g		
	olej	methanol	katalyzátor
HTc_3l	25,12	24,88	1,11
HTc_6l	25,21	25,48	1,00
HTc_9l	25,00	24,91	1,01
HTc_0,25l	24,91	24,80	1,01
HTc_0,5l	25,26	24,75	1,01
HTc_0,75l	24,51	24,81	1,07
HTc_1l	24,76	24,80	1,04
HTc_3,5l	24,60	24,93	0,99
HTc_5l	24,96	24,73	1,02
HTc_7l	24,67	24,82	1,04
HTc_10l	24,96	24,86	0,99

### 2.3 Charakterizace katalyzátoru a produktů reakce

#### Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Vzorky hydrotalcitů a směsných oxidů byly velice jemně namlety a analyzovány za účelem jejich identifikace a zjištění struktury. Pro rentgenovou difrakční analýzu byl použit přístroj rentgenové difrakce a data byla vyhodnocena pomocí knihovny spekter JCPDS PDF 2-2002 (Mezinárodní centrum difrakčních dat). Rentgenové difraktogramy byly zaznamenány přístrojem Bruker AXS D8 s pokročilým difraktometrem s použitím Cu K $\alpha$  radiace se sekundárním grafitovým monochromátorem. Difrakční intenzita byla měřena mezi úhly 5-70° s 2° kroky. Analýza byla provedena v ORLEN UniCRE a.s.

#### Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Analýza byla provedena za účelem zjištění množství kovů ve vzorcích a následného určení molárního poměru Mg:Al. Hydrotalcity byly rozpuštěny v 2 ml podvarové<sup>4</sup> HNO<sub>3</sub>. Vzorky esterů musely být rozloženy ve směsi 4 ml podvarové HNO<sub>3</sub> s 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za zvýšené teploty na přístroji Speedwave XPERT (Berghof, Německo) v teflonových patronách. Následně byly všechny vzorky doplněny redestilovanou vodou na objem 25 ml a byla provedena kalibrace zařízení. K analýze byl použit přístroj Agilent 7900 (USA) s kolizní celou (He kolizní částice), ortogonálním detekčním systémem a rhodiovým (Rh) vnitřním standardem. K detekci byl použit CCD detektor.

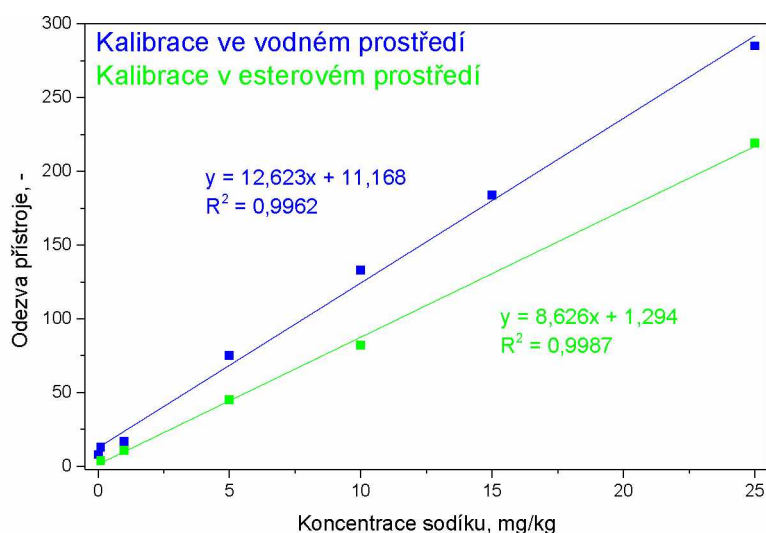
<sup>4</sup> Podvarová kyselina se připravuje odpařením 65 hm.% HNO<sub>3</sub> pomocí infračervených paprsků při teplotě pod bodem varu směsi – dosahuje se tak vyšších koncentrací a čistoty chemikálie.

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

Analýza byla provedena s cílem určit množství kovů ve vzorcích. Z množství Mg a Al kovů byl následně určen jejich molární poměr. Množství jednotlivých kovů v hydrotalcitech a směsných oxidech bylo stanovováno Ing. Nikolou Šlégrovou (ORLEN UniCRE a.s.) na emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem Agilent 725 ICP-OES (USA).

## Plamenová fotometrie

Množství sodíku v hydrotalcitech a esterové fázi bylo stanoveno pomocí plamenového fotometru Flame Photometr 410 (Sherwood, Anglie) s fotonásobičem. Nejdříve byla provedena kalibrace obsahu sodíku zvlášť ve vodné a v esterové fázi (Obrázek 7). Následně byla při analýze hydrotalcitů použita navážka asi 50 mg, která byla rozpuštěna v 2 ml 40 hm.% HNO<sub>3</sub>. Čirý roztok byl poté kvantitativně převeden do odměrné zkumavky, doplněn na objem 25 ml a analyzován. Esterová fáze nebyla nijak upravována a byla přímo analyzována.



*Obrázek 7 - Kalibrace plamenového fotometru ve vodném a esterovém prostředí*

## Teplotně programovaná desorpce s hmotnostním detektorem (TPD-CO<sub>2</sub>)

Vzorky směsných oxidů byly analyzovány na přístroji AutoChem II 2920 (Micromeritics, USA) vybaveným hmotnostním spektrometrem Pfeiffer Vacuum OmniStar™ GSD 320 (Pfeiffer, Německo) za účelem stanovení množství bazických center. Vybrané hydrotalcity byly podrobeny kalcinaci před samotným měřením, poté (již směsné oxidy) převedeny do křemenné měřicí nádoby (navážka 100,0 mg). Vzorky byly zahřáty rychlostí 10 °C/min na teplotu 450 °C v proudu helia (25 ml/min, 5.0 čistota). Následně byly vzorky ochlazeny na pokojovou teplotu a byly syceny proudem 10% CO<sub>2</sub> v heliu po dobu 30 min. Poté byly vzorky ponechány po dobu jedné hodiny v proudu helia (5.0 čistota) pro odstranění fyzikálně

adsorbovaných molekul na materiálu. Následoval lineární ohřev vzorku rychlostí 10 °C/min v proudu helia (25 ml/min) na teplotu 550 °C a uvolněné molekuly byly analyzovány na hmotnostním detektoru. Z kalibrace byl poté stanoven počet bazických center katalyzátoru. Signál TPD křivek byl přepočten na navážku 100 mg a vyneseno v závislosti na teplotě v programu Origin jako hmotnostní signál 44/4 (CO<sub>2</sub>/He) 100 mg. Tento záznam byl poté normován a vyneseno do grafu v závislosti na teplotě jako normovaný signál 44/4 (CO<sub>2</sub>/He) 100 mg. Pro vyhodnocení množství adsorbovaného CO<sub>2</sub> byl hmotnostní signál integrován a plochy jednotlivých vzorků (získané integrací) byly dosazeny do kalibrace, čímž bylo zjištěno množství adsorbovaného CO<sub>2</sub>.

### Termogravimetrická analýza s hmotnostním detektorem (TGA-MS)

Analýza byla provedena za účelem pozorování rozpadu vrstevnaté struktury hydrotalcitů, jejich přeměně na směsné oxidy a k detekci unikajících látek. Pro termogravimetrickou analýzu byl použit přístroj TA Instruments Discovery TGA s ohřevem 10 °C/min z pokojové teploty na teplotu 900 °C v proudu dusíku (20 cm<sup>3</sup>/min, Linde 3.0). Přibližně 10 mg vzorku bylo zahřáto v otevřeném aluminokeramickém kelímku (70 µl). K detekci unikajících látek byl použit hmotnostním spektrometr Pfeiffer Vacuum OmniStar™ GSD 320 (Pfeiffer, Německo).

### Skenovací elektronová mikroskopie (SEM-EDX)

Hydrotalcity byly analyzovány na skenovacím elektronovém mikroskopu TESCAN VEGA3 SBU (Tescan, Česká republika) s energiově disperzní rentgenovou (EDX) sondou Bruker XFlash (Bruker, USA) s detektorem 410-M. Urychlovací napětí primárního elektronového svazku činilo 10 kV v hlubokém vakuu. Doba sběru signálu vzorků činila 500 s a vzorky byly zvětšeny 89x. Hydrotalcity před analýzou nebyly nijak upravovány.

### Skenovací elektronová mikroskopie (SEM-XRF)

Hydrotalcity byly předupraveny naprašováním 5 nm vrstvy zlata na přístroji JFC-1300 „AUTO Sputter Coater“ (JEOL, USA) pro zvýšení vodivosti. Následně byly HT analyzovány na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-IT500HR/LV (JEOL, Japonsko). Urychlovací napětí primárního elektronového svazku činilo 15 kV v hlubokém vakuu. Pro analýzu XRF na spektrometru S8 Tiger (Bruker, USA) byly vzorky připraveny smícháním 8 g celulózy a 0,5 g HT a následně rozmělněny. Byla použita metoda bez kalibrační křivky (napětí 50 kV, proud 20 mA). Analýza byla provedena v ORLEN UniCRE a.s.

## N<sub>2</sub> fyzikální adsorpce

Fyzikální adsorpce byla provedena za účelem zjištění distribuce pórů katalyzátorů a jejich specifických povrchů. Pro analýzu byl použit přístroj ASAP2400 (Micromeritics, USA). Měření probíhalo při teplotě -196,5 °C metodou fyzikální adsorpce kapalného dusíku. Vzorky byly aktivovány před měřením zahřátím na teplotu 450 °C ve vakuu (2 Pa) po dobu 12 hodin. Ze získaných adsorpčně-desorpčních izoterem byl vyhodnocen metodou BET specifický povrch katalyzátoru. Pomocí t-plotu bylo určeno zastoupení mikropórů.

## Iontově selektivní elektroda (ISE)

Při promývání hydrotalcitů druhé série byl ve filtrátech stanoven obsah sodíku pomocí ISE FC300 (Hanna Instruments, Česká republika) a pomocí něj dopočten obsah sodíku v hydrotalcitech. Před měřením byla provedena kalibrace ISE v rozsahu 10<sup>-4</sup> až 1 g/l Na ve vodném roztoku. Po šestnácti hodinách zrání sraženiny byla reakční směs přefiltrována na kalolisu, a promyta různým množstvím redest. vody. Pomocí ISE byl stanoven obsah sodíku ve filtrátu a následně vypočten jeho obsah v hydrotalcitech.

## Plynová chromatografie (GC)

Za účelem stanovení množství esterů v esterové fázi (v hmotnostních procentech) byl použit plynový chromatograf GC 2010 (Shimadzu, Japonsko) s plamenově ionizačním detektorem (FID) s vodíkovým plamenem a nosným plynem helium (Obrázek 8). Do reakčních směsí odebraných z reaktoru po syntéze a zbavených methanolu (asi 40-55 mg vzorků) bylo přidáno 100 µl N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoracetamidu 98% (derivatizační činidlo snižující bod varu glyceridů). Směsi byly následně promíchávány na třepačce, po 15 minutách k nim bylo přidáno 8 ml hexanu (p.a.) pro zředění. Takto upravené vzorky byly analyzovány na GC-FID. Vynesím plochy píků v závislosti na množství analyzované látky (dosazení do kalibrační křivky) byly zjištěny hmotnostní podíly esterů.



*Obrázek 8 - Plynový chromatograf GC2010 [99]*

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Při srovnání různých prací vyplynulo, že se sodné ionty, popř. alkálie, v hydrotalcitech ani směsných oxidech téměř nestanovují (Tabulka 3). Proto bylo cílem této práce stanovit obsah sodíku (nezávislými analytickými metodami) a zbytkových alkálií v hydrotalcitech a objasnit jejich vliv na výtěžek methylesterů (FAME) v transesterifikaci řepkového oleje a methanolu při použití směsného oxidu Mg-Al jako katalyzátoru.

Tématem se již okrajově zabývala výzkumná skupina José M. Fraile et. al., kteří dokázali, že množství sodíku v hydrotalcitech má přímý vliv na výtěžek FAME. Nicméně se ale autoři nevěnovali detailnímu mechanismu uvolňování sodných iontů z katalyzátoru do produktů reakce, ani jakým způsobem je sodík vázán (pouze konstatovali že sodné ionty mají vliv).

Protože nelze předem říci jakými anionty jsou sodné ionty kompenzovány, a v jaké formě se nachází, bylo rozhodnuto stanovovat sodné ionty nezávislými analytickými metodami, jelikož sodík může být v syntetizovaných materiálech přítomen pouze ve formě iontů ( $\text{Na}^+$ ). Množství sodíku bylo stanovováno (i) při syntéze HT, (ii) v samotných HT a (iii) v reakčních produktech transesterifikace. Pro stanovení obsahu sodných iontů byly použity metody: ISE, ICP-OES, ICP-MS, PF, SEM-XRF a SEM-EDX.

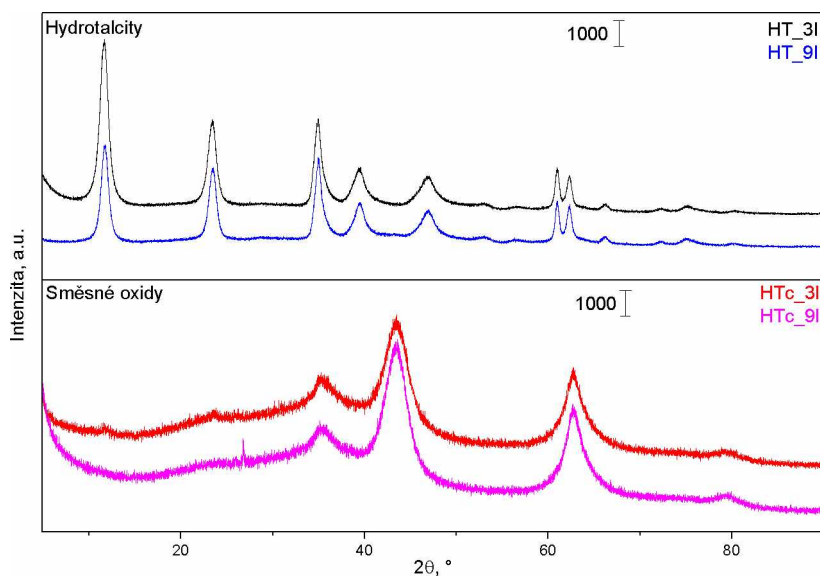
#### 3.1 Výsledky první série

Katalyzátory z první série byly analyzovány různými metodami. Poté s nimi byla provedena transesterifikace a produkty reakce byly taktéž analyzovány.

##### 3.1.1 Charakterizace katalyzátoru

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

Pomocí XRD byla provedena analýza HT a HTc za účelem ověření, zda jsou připravené látky skutečně hydrotalcity, a zda po kalcinaci dochází k rozpadu jejich vrstevnaté struktury a přeměně na směsné oxidy (Obrázek 9). Dalším cílem této analýzy bylo potvrdit či vyvrátit přítomnost signálu jakékoliv sodné sloučeniny, a proto byly analyzovány hydrotalcity a směsné oxidy obsahující nejvíce (HT\_3l, HTc\_3l) a nejméně sodíku (HT\_9l, HTc\_9l).



**Obrázek 9 - XRD vzorků první série**

Difraktogram hydrotalcitů Mg-Al z první série poskytoval difrakční linie se signálem v polohách  $2\theta \approx 11,5^\circ, 23,4^\circ, 34,9^\circ, 39,5^\circ, 46,9^\circ, 61,0^\circ$  a  $62,6^\circ$ . Tyto difrakční linie byly srovnány s knihovnou spekter, a tím bylo prokázáno, že se jedná o hydrotalcit Mg-Al s jeho typickou vrstevnatou strukturou [100].

Po kalcinaci hydrotalcitů Mg-Al byla provedena jejich analýza XRD. Získaný difraktogram poskytoval signál v oblasti  $2\theta \approx 35,1^\circ, 43,5^\circ, 62,9^\circ$  a  $79,2^\circ$ . Při srovnání vzorků s knihovnou spekter bylo zjištěno, že se jedná o signál MgO, který tvoří hlavní složku směsných oxidů [100] a tím bylo dokázáno, že došlo k přeměně hydrotalcitů na směsné oxidy.

Při srovnání difraktogramů hydrotalcitů i směsných oxidů s knihovnou spekter bylo zjištěno, že připravené materiály neobsahovaly žádný signál známé sloučeniny sodíku. Lze tedy konstatovat, že se buď (i) sodík nevyskytuje v hydrotalcitech ani směsných oxidech v krystalické formě, nýbrž v amorfní, nebo (ii) jeho množství je tak malé, že signál zaniká v šumu.

### Stanovení obsahu kovů v hydrotalcitech a bazicity směsných oxidů první série

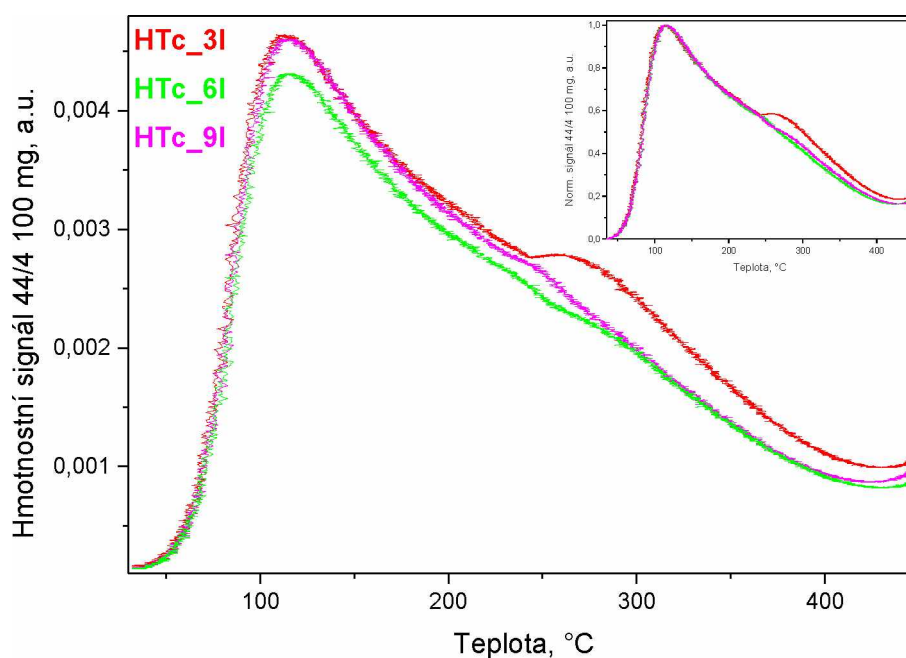
Množství sodných iontů bylo v hydrotalcitech stanoveno několika nezávislými metodami a výsledky byly porovnány. Následně byla použita metoda TPD-CO<sub>2</sub> za účelem stanovení bazicity směsných oxidů, vzniklých z hydrotalcitů, a nalezení korelace mezi množstvím sodíku ve směsných oxidech a jejich bazicitou.

Pro vyhodnocení TPD křivek (Obrázek 10) byl získaný hmotnostní signál 44/4 (CO<sub>2</sub>/He) 100 mg v závislosti na teplotě v programu Origin vyhodnocen a dosazením do kalibrace bylo zjištěno množství desorbovaného CO<sub>2</sub>. Všechna data jsou prezentována v Tabulka 5.



Tabulka 5 - Obsah sodíku v hydrotalcitech a bazicita směrných oxidů první série

Hydrotalcity	Množství sodíku, mg/kg			Směsné oxidy	Množství desorbovaného CO <sub>2</sub> , μmol/g
	ICP-MS	ICP-OES	Plamenový fotometr		
HT_3l	890	330	570	HTc_3l	216
HT_6l	653	306	250	HTc_6l	206
HT_9l	459	232	166	HTc_9l	228



Obrázek 10 - Výsledky měření TPD směrných oxidů první série

Při srovnání jednotlivých analytických metod byly zjištěny značné rozdíly v množství stanoveného sodíku v hydrotalcitech. Tento rozdíl může být způsoben špatnou homogenizací vzorku při odběru, nebo výskytem sodíku v clusterech (tj. místech s vyšší koncentrací atomů sodíku).

Rozdíly mezi množství adsorbovaného CO<sub>2</sub> u analyzovaných směrných oxidů jsou zanedbatelné. U směrného oxidu HTc\_3l, který je z vybraných vzorků nejméně promyt, a tudíž obsahuje nejvíce sodíku, dochází v teplotní oblasti 250-300 °C k tvorbě druhého píku (Obrázek 10). To vede k hypotéze, že větší množství sodných iontů může mít vliv na distribuci bazických center směrných oxidů (a to ve prospěch silných bazických center oproti slabým bazickým centřům). Pro potvrzení hypotézy byla analýza provedena i pro směrné oxidy druhé série.

### Stanovení molárních poměrů Mg:Al hydrotalcitů první série

Pro zjištění skutečných molárních poměrů kovů v hydrotalcitech byla použita metoda ICP-MS a ICP-OES. Byly získány hodnoty molárních poměrů Mg ku Al (Tabulka 6).

**Tabulka 6 - Reálné molární poměry Mg:Al hydrotalcitů první série**

Hydrotalcity	Molární poměr Mg:Al	
	ICP-MS	ICP-OES
HT_3l	1,8:1	1,9:1
HT_6l	2,0:1	2,1:1
HT_9l	1,9:1	2,1:1

Cílem bylo připravit hydrotalcity obsahující molární poměry kovů Mg:Al 3:1. Všechny hydrotalcity však vykazovaly reálný molární poměr Mg:Al v rozsahu 1,8:1 až 2,1:1. Tyto rozdíly mohou být způsobeny vymytím hořčnatých iontů při promývání demineralizovanou vodou.

### Analýza povrchu a pórů

Metoda fyzikální adsorpce směsných oxidů byla provedena při teplotě 77 K (teplota varu N<sub>2</sub> za STP) a jejím účelem bylo zjištění distribuce pórů a povrchu katalyzátoru. Pro výpočet byla použita metoda BJH. Výsledky se nachází v Tabulka 7.

**Tabulka 7 - Výsledky fyzikální adsorpce**

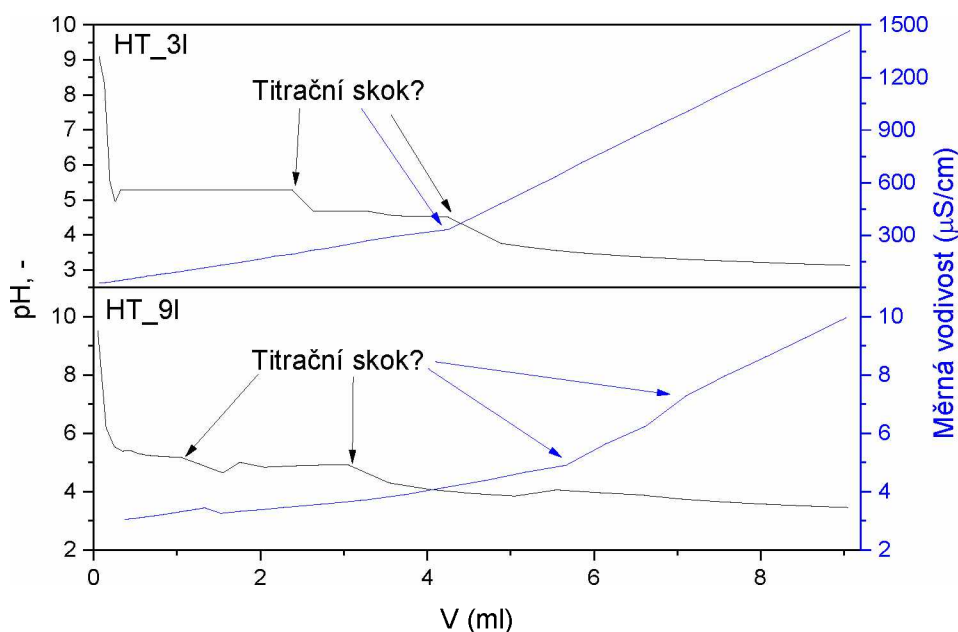
Směsné oxidy	$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{mikro}$ , cm <sup>3</sup> /g	$S_t$ , m <sup>2</sup> /g	$V_a$ , cm <sup>3</sup> /g	$D_p$ , nm
HTc_3l	316	0,022	270	1,130	15
HTc_6l	288	0,020	245	0,977	14
HTc_9l	267	0,030	209	1,070	16

Z analýzy vyplynulo, že největší specifický povrch ( $S_{BET}$ ) má nejméně promytý směsný oxid a s rostoucím množstvím demineralizované vody, použité pro promytí, tento povrch klesá, což bylo v rozporu s publikací [86]. Dále bylo u všech tří vzorků zjištěno obdobné množství mikropórů ( $V_{mikro}$ ) a převažující množství mezopórů, což je charakteristická vlastnost směsných oxidů. Největší specifický povrch mezopórů ( $S_t$ ) opět vykazoval vzorek promytý nejmenším množstvím demineralizované vody, a s rostoucím množstvím použité vody pro promytí tato hodnota klesala. Největší objem pórů při parciálním tlaku  $p/p_0 = 0,99$  ( $V_a$ ) vykazoval směsný oxid HTc\_3l a nejmenší objem pórů směsný oxid HTc\_6l. Všechny směsné oxidy vykazovaly obdobné maximum na distribuční křivce průměru pórů ( $D_p$ ) v oblasti 15 nm, zvýšená distribuce průměru pórů poté pokračovala až do hodnoty 50 nm.

### Titrace

Hydrotalcity HT\_3l a HT\_9l (obsahující nejvíce a nejméně sodných iontů) byly titrovány roztokem 0,1 mol/l HCl za současného měření hodnoty pH a specifické vodivosti. Bylo předpokládáno, že titrací HCl dochází k iontové výměně Na<sup>+</sup> ve struktuře hydrotalcitu za H<sup>+</sup>. Pokud by byl tento předpoklad správný, projevilo by se to udržením pH na konstantní hodnotě

a zároveň na zvýšení měrné vodivosti titrovaného roztoku ( $H^+$  ionty jsou zabudovávány ze 100 % do struktury hydrotalcitu, a proto se pH roztoku nemění; a zároveň výměnou za  $Na^+$  ionty, vykazující větší měrnou vodivost než  $H^+$  ionty, narůstá měrná vodivost lineárně). Měřením byly získány výsledky (Obrázek 11).



Obrázek 11 - Výsledky titrace hydrotalcitů

Z analýzy vyplynulo, že tuto metodu nelze použít pro zjištění množství sodných iontů v hydrotalcitech. Pro ustálení pH na konstantní hodnotě po přidavku 0,1 ml je potřeba dlouhé čekací doby (v řádu desítek minut). Zároveň dochází k postupnému rozpouštění hydrotalcitů a nelze tedy s jistotou říci, zda iontová výměna probíhá, nebo dochází k uvolňování sodných iontů rozpouštěním hydrotalcitů. Z Obrázek 11 navíc vyplývá neshoda mezi titračními skoky při měření pH a měrné vodivosti. Pro další sérii hydrotalcitů již titrace ze zmíněných důvodů nebyla použita.

### 3.1.2 Chemická analýza produktů transesterifikace

#### GC-FID

Esterová fáze po transesterifikaci byla analyzována metodou GC-FID za účelem zjištění množství esterů. Naměřená data se nachází v Tabulka 8.

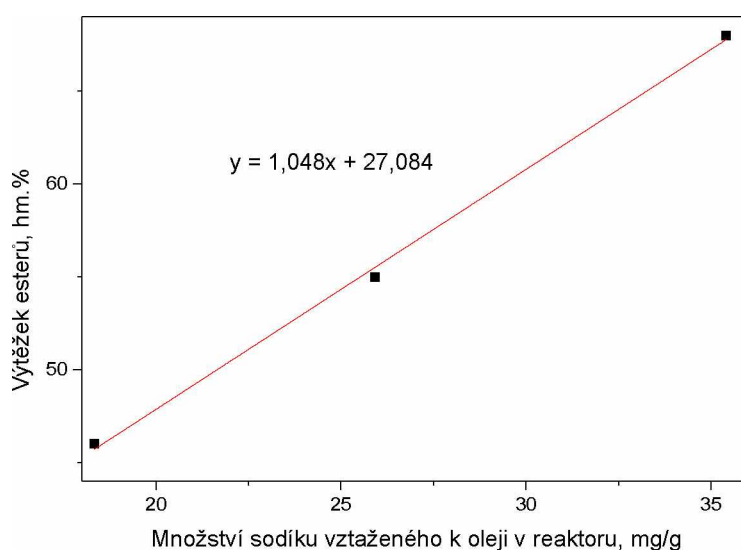
Tabulka 8 - GC-FID analýza reakční směsi směsných oxidů první série

Směsné oxidy	Podíl esterů, hm. %
HTc_3l	68
HTc_6l	55
HTc_9l	46

Z analýzy na plynovém chromatografu vyplynulo, že čím více sodíku v poměru k oleji (vypočteno dle rovnice (4)) bylo do reaktoru před začátkem reakce vloženo, tím větší hmotnostního podílu esterů ve směsi produktů bylo dosaženo. Závislost výtěžku esterů na množství sodíku vztaženého k oleji v reaktoru poté byla vynesena do Obrázek 12.

$$m_{Na} = \frac{c_{Na} \cdot m_{HTc}}{m_{olej}} \quad (4)$$

kde  $m_{Na}$  je množství sodíku vztažené k jednomu gramu oleje vloženého do reaktoru (mg/g),  $c_{Na}$  je koncentrace sodíku ve směsných oxidech (mg/g),  $m_{HTc}$  je množství směsných oxidů použitých jako katalyzátor pro transesterifikaci (g) a  $m_{olej}$  je množství oleje vloženého do reaktoru před reakcí (g)



**Obrázek 12 - Závislost získaného hmotnostního podílu esterů na množství Na vztaženého k oleji v reaktoru**

Závislost výtěžku esterů na množství vloženého sodíku vztaženého k oleji do reaktoru má pro první sérii hydrotalcitů lineární průběh. Pro potvrzení tohoto trendu byla syntetizována druhá řada hydrotalcitů s odlišným použitým množstvím redestilované vody pro promývání (a tudíž i různým obsahem sodíku v nich).

### Stanovení kovů v esterové a glycerolové fázi

Získané esterové a glycerolové fáze byly analyzovány metodami ICP-MS a ICP-OES za účelem zjištění množství uvolněných  $Al^{3+}$  a  $Mg^{2+}$  iontů z katalyzátoru (výsledky se nachází v Tabulka 9).

*Tabulka 9 - Analýza kovů v glycerolové a esterové fázi po reakci se směsnými oxidy první série*

Vzorky	Hořčík, mg/kg		Hliník, mg/kg	
	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES
EF_3l	157	202	79	96
EF_6l	98	178	94	104
EF_9l	117	165	58	66
GF_3l	---	207	---	94
GF_6l	---	3474	---	122
GF_9l	---	242	---	81

Z analýzy vyplývá, že dochází k částečnému uvolňování kovů z katalyzátoru do reakční směsi. Jelikož jsou kovové ionty polárního charakteru, dobře se rozpouští v polárních rozpouštědlech. Tudíž by jejich koncentrace měla v glycerolové fázi mnohonásobně přesahovat koncentraci v esterové fázi, což bylo dokázáno pouze u glycerolové fáze po reakci se směsnými oxidy promytými šesti litry redest. vody. To lze vysvětlit tím, že při odebrání glycerolových fází nebylo možné jednoznačně určit, zda se opravdu jednalo o glycerolovou fázi. K tomuto závěru vedly důvody: (i) bylo jí velmi málo, (ii) šla velmi špatně odebrat, (iii) lepila se na sklo děličky a (iv) mohlo se jednat o mýdla, vzniklá reakcí se sodnými ionty.

Dále byl stanovován obsah sodíku v esterové a glycerolové fázi metodami ICP-MS, ICP-OES a plamenovým fotometrem (výsledky prezentovány v Tabulka 10).

*Tabulka 10 - Množství sodíku v esterové a glycerolové fázi po reakci s HTc první série*

Vzorky	Obsah sodíku, mg/kg		
	ICP-MS	ICP-OES	Plamenový fotometr
EF_3l	26	67	22
EF_6l	9	<10	6
EF_9l	7	<10	3
GF_3l	---	1027	1013
GF_6l	---	39	53
GF_9l	---	126	166

Z analýz vyplynulo, že čím více demineralizované vody bylo použito pro promývání hydrotalcitů při syntéze, tím méně sodných iontů bylo obsaženo v esterové a glycerolové fázi po reakci se směsnými oxidy (vzniklými ze zmíněných hydrotalcitů). Výsledky jednotlivých analýz vyšly podobně, až na vzorek EF\_3l při použití metody ICP-OES. Tento značný rozdíl lze vysvětlit nechtěným částečným odběrem glycerolové/mýdelné fáze. Sodné ionty mají polární charakter a jejich koncentrace by měla být nejvyšší v glycerolových fázích. Bohužel ze stejných důvodů jako u stanovení  $Al^{3+}$  a  $Mg^{2+}$  nelze realizovat bilanci sodíku v reaktoru.

## 3.2 Výsledky druhé série

Z výsledků první série jednoznačně vyplynul vliv sodných iontů na transesterifikaci. Proto byla koprecipitační metodou syntetizována druhá série s větším rozsahem použité vody pro promývání a také detailnější analýzou sodíku. Bylo připraveno množství asi 20 g hydrotalcitů, které byly následně promyty různým množstvím redestilované vody (0,25 l; 0,5 l; 0,75 l; 1 l; 3,5 l; 5 l; 7 l a 10 l) a tudíž obsahovaly různá množství sodných alkálií. Hydrotalcity byly kalcinovány a spolu se vzniklými směsnými oxidy i produkty transesterifikace byly následně analyzovány různými analytickými metodami.

### 3.2.1 Syntéza hydrotalcitů

#### Stanovení obsahu sodných iontů při syntéze hydrotalcitů pomocí ISE

Obsah sodíku v hydrotalcitech po jejich syntéze byl nepřímo stanoven pomocí sodíkové ISE.

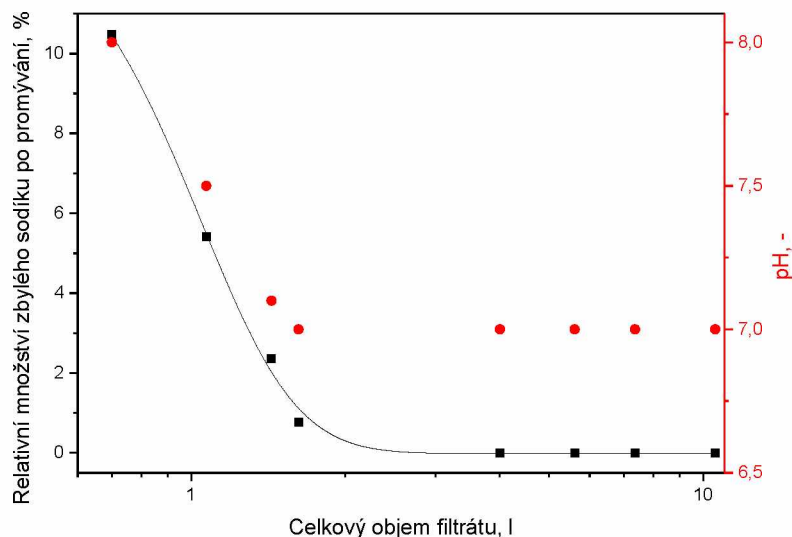
Po syntéze hydrotalcitů byla zjištěna spotřeba 2 mol/l roztoku NaOH (225-235 ml), ze které bylo spočteno množství sodíku použité při syntéze (11-12 g). Relativní množství zbylého sodíku (spočteno dle rovnice (5)) v hydrotalcitech bylo poté vyneseno v závislosti na celkovém objemu získaného filtrátu<sup>5</sup> (Obrázek 13).

$$w_{Na} = \frac{V_t \cdot c_t \cdot M_{Na} - V_f \cdot c_{exp}}{m_{syn}} \cdot 100 \quad (5)$$

kde  $V_t$  je objem NaOH použitého při srážení HT (l),  $c_t$  je jeho koncentrace (mol/l),  $M_{Na}$  je molární hmotnost sodíku (23 g/mol),  $V_f$  je objem filtrátu získaného po promytí HT (l),  $c_{exp}$  je koncentrace sodíku ve filtrátu zjištěná pomocí ISE (g/l),  $w_{Na}$  je relativní množství sodíku zbylého v hydrotalcitech po promytí (hm.%) a  $m_{syn}$  je obsah sodíku v hydrotalcitech po syntéze před promytím (spočten z koncentrace a objemu NaOH) (g)

---

<sup>5</sup> Celkový objem získaného filtrátu neodpovídá přesně množství použité redestilované vody pro promývání. Do celkového objemu filtrátu je nutné zahrnout vodu použitou při samotné syntéze, která je pak obsažena v hydrotalcitech ( $\pm$  500 ml), a objem vody použitý pro odstranění hydrotalcitů ze stěny nádoby reaktoru (řádově desítky ml).



**Obrázek 13 - Závislost zbylého množství sodných iontů v hydrotalcitech na celkovém množství filtrátu**

Při použití 0,25 l redestilované vody pro promytí byl stanoven obsah zbylého sodíku v hydrotalcitech 1,26 g (představuje asi 11 relativních hm.% vůči sodíku požitého při syntéze) a pH filtrátu se pohybovalo okolo hodnoty 8. Při použití 1 l redestilované vody pro promytí byl stanoven obsah zbylého sodíku v hydrotalcitech 0,09 g (představuje téměř 1 relativní hm.%), i když pH filtrátu bylo již neutrální. Při použití většího množství redestilované vody (3,5 l; 5 l; 7 l a 10 l) bylo množství sodíku ve filtrátu pod detekčním limitem ISE (0,1 mg/l). Teoretické množství redestilované vody, potřebné pro odstranění 99,99 % sodíku při promývání, jsou přibližně 4 l (hodnota odečtena z Obrázek 13).

Podle literární rešerše (Tabulka 3) není množství sodíku ve filtrátu, ani v hydrotalcitech nebo směsných oxidech téměř nikdy stanovováno. Hodnota pH filtrátu po promývání hydrotalcitů se pohybuje mezi hodnotami 7-9 a někteří autoři ji ani neuvádí. To znamená, že v hydrotalcitech může zůstat hydroxid sodný, který je zodpovědný za homogenní katalýzu (při pH filtrátu > 7), nebo že sodné ionty mohou zůstat v hydrotalcitech a mohou zvyšovat katalytickou aktivitu směsných oxidů. Pro popis těchto vlivů na katalytickou aktivitu je třeba stanovovat obsah sodíku v hydrotalcitech nezávislými analytickými metodami.

### 3.2.2 Charakterizace katalyzátoru

#### Stanovení obsahu kovů v hydrotalcitech

Pro zjištění skutečných molárních poměrů kovů Mg/Al v hydrotalcitech byly použity metody ICP-MS, SEM-EDX a ICP-OES (výsledky v Tabulka 11).

*Tabulka 11 - Reálné molární poměry Mg:Al u hydrotalcitů druhé série*

Hydrotalcity	Molární poměr Mg:Al		
	ICP-MS	ICP-OES	SEM-EDX
HT_0,25l	2,7:1	2,9:1	3,1:1
HT_0,5l	2,7:1	3,0:1	2,9:1
HT_0,75l	2,6:1	2,9:1	2,7:1
HT_1l	2,6:1	2,8:1	2,8:1
HT_3,5l	2,7:1	3,1:1	3,2:1
HT_5l	2,9:1	2,8:1	3,0:1
HT_7l	2,8:1	3,0:1	3,0:1
HT_10l	3,0:1	2,7:1	3,0:1

Cílem bylo připravit hydrotalcity s předpokládaným molárním poměrem kovů Mg ku Al 3,0:1. Všechny připravené hydrotalcity mají reálný molární poměr Mg:Al o trochu nižší, a to v rozsahu 2,6:1 až 3,0:1. Rozdíl je pravděpodobně způsoben vymytím hořečnatých iontů ze struktury hydrotalcitu při jeho promývání. Nejmenší hodnoty molárních poměrů Mg:Al byly získány při použití metody ICP-MS a největší hodnoty při použití metody SEM-EDX (rozdíl pravděpodobně způsoben špatnou homogenizací vzorku při odběru).

Pro zjištění obsahu sodíku v hydrotalcitech byly použity metody ICP-MS, ICP-OES a plamenový fotometr (PF). Množství sodíku v hydrotalcitech nelze stanovit pomocí ISE, protože pro rozpuštění hydrotalcitů je nutno použít silnou kyselinu v nadbytku. Přítomné H<sup>+</sup> ionty mají rušivý vliv na ISE (dle Ilkovičovy rovnice) a stanovený obsah sodíku neodpovídá jeho skutečnému množství. Pro zjištění obsahu sodíku na povrchu HT byly použity metody XRF a EDX. Naměřené hodnoty se nachází v Tabulka 12.

*Tabulka 12 - Zjištěný obsah sodíku v hydrotalcitech druhé série*

Hydrotalcit	Obsah sodíku, mg/kg				
	ICP-MS	ICP-OES	PF	SEM-EDX	SEM-XRF
HT_0,25l	8030	8910	7900	8530	3157
HT_0,5l	7380	8080	6250	5440	1190
HT_0,75l	4270	3570	2630	2050	528
HT_1l	860	890	330	1000	95
HT_3,5l	424	62	16	1000	100
HT_5l	255	56	15	1000	75
HT_7l	120	62	14	1000	93
HT_10l	118	25	14	1000	53

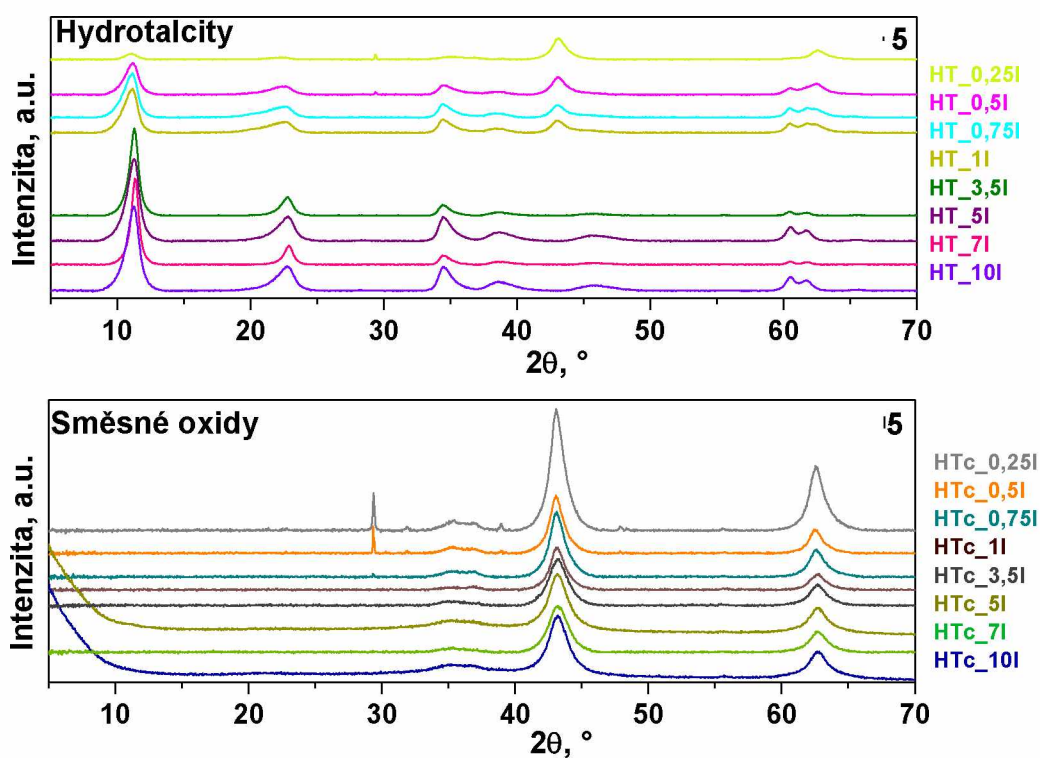
Stanovená množství sodíku v hydrotalcitech se lišila mezi analytickými metodami ICP-MS a ICP-OES, přestože se jednalo o analýzu homogenního roztoku (došlo k rozpuštění hydrotalcitu). Rozdíly byly pravděpodobně způsobeny heterogenním výskytem sodných iontů, což bylo dále potvrzeno metodou SEM-EDX. Analyzované množství sodných iontů při použití



plamenové fotometrie je zejména pro více promyté hydrotalcity odlišné vůči jiným metodám. U velmi promytých hydrotalcitů je obsah sodíku tak malý, že přítomné hořečnaté ionty v mnohonásobném nadbytku (oproti sodným) samy zabarvují plamen a způsobují tak interferenci signálu. U málo promytých hydrotalcitů se tento problém nevyskytuje, jelikož je v nich sodných iontů dostatek (intenzivněji zbarvují plamen a nedochází tudíž k interferenci signálů). Při použití metody SEM-EDX (povrchová metoda stanovení) odpovídal stanovený obsah sodíku skutečnosti pouze u málo promytých hydrotalcitů (HT\_0,25I; HT\_0,5I a HT\_0,75I). U více promytých hydrotalcitů je měření zatíženo chybou z důvodu velkého šumu, ve kterém signál sodíku zaniká (množství sodíku přístroj odečte ze spekter, která jsou prezentována v Obrázek 19 a stanoví vždy stejnou koncentraci ve všech vzorcích). Množství stanoveného sodíku při použití metody XRF je nižší než u metod ICP-MS a ICP-OES, protože metoda je schopná analyzovat pouze povrch hydrotalcitu (sodík se tedy z větší části nachází v pórech hydrotalcitů, což má za následek značné rozdíly při porovnání s ostatními metodami).

### XRD analýza

Rentgenová difrakční analýza byla provedena za účelem zjištění, zda jsou připravené látky hydrotalcity, a po kalcinaci dochází k rozpadu jejich vrstevnaté struktury a přeměně na směsné oxidy (Obrázek 14).



Obrázek 14 - XRD hydrotalcitů a směsných oxidů druhé série

Hydrotalcity Mg-Al druhé série poskytovaly difrakční linie se signálem v polohách  $2\theta \approx 11,2^\circ, 22,8^\circ, 34,5^\circ, 38,6^\circ, 45,6^\circ, 60,6^\circ$  a  $62,6^\circ$ . U méně promytých hydrotalcitů (0,25 l až 1 l) se navíc vyskytoval signál v poloze  $2\theta \approx 43,1^\circ$ . Difrakční linie hydrotalcitů byly srovnány s knihovnou spekter, a tím bylo prokázáno, že se jedná o hydrotalcit Mg-Al s jeho typickou vrstevnatou strukturou [100]. Navíc bylo analyzováno, zda na difraktogramech bude či nebude patrný signál sodíku v nějaké formě, protože tyto hydrotalcity obsahují mnohonásobně větší množství sodíku než hydrotalcity první série. U hydrotalcitů promytých 0,25 l a 0,5 l redestilované vody se vyskytoval signál v poloze  $2\theta \approx 29,8^\circ$ , který byl po srovnání s knihovnou spekter přisouzen  $\text{NaNO}_3$ . Množství vody použité pro promývání tudíž není dostatečné k odstranění dusičnanu sodného z hydrotalcitu. Dále byla z rentgenového difraktogramu vyhodnocena délka vazeb v hydrotalcitech, která byla 4,2 Å pro všechny HT.

Po kalcinaci (450 °C, 3 hodiny) hydrotalcitů Mg-Al byla provedena analýza XRD. Získaný difraktogram poskytoval signál v oblasti  $2\theta \approx 43,0^\circ$  a  $62,6^\circ$ . Při srovnání vzorků s knihovnou spekter bylo zjištěno, že se jedná o signál  $\text{MgO}$ , čímž byla potvrzena přeměna hydrotalcitů na směsné oxidy [100]. Na difraktogramech směsných oxidů HTc\_0,25l a HTc\_0,5l (promytých nejmenším množstvím vody) byl detekován signál v poloze  $29,4^\circ$ , který byl při srovnání s knihovnou spekter přiřazen  $\text{NaNO}_3$ . Dusičnan sodný pravděpodobně vzniká při srážení hydrotalcitů iontovou výměnou s Al a Mg. Signál byl výraznější u méně promyteného směsného oxidu. Tato množství redestilované vody tudíž nejsou dostatečná pro úplné odstranění sloučeniny  $\text{NaNO}_3$ , která vzniká při syntéze hydrotalcitů.

Při kalcinaci došlo pravděpodobně k rozkladu  $\text{NaNO}_3$  (teplota rozkladu 380 °C za standardního tlaku) na  $\text{NaNO}_2$  a oxidy dusíku. Vzniklý dusitan sodný byl okamžitě rozložen (teplota rozkladu 320 °C za standardního tlaku) na oxidy dusíku a oxid sodný. Přeměna byla potvrzena elementární analýzou dusíku (Tabulka 13) v materiálech před a po kalcinaci. Kdyby nedocházelo k rozkladu dusičnanů, relativní obsah dusíku by po kalcinaci stoupl, jelikož kalcinací hydrotalcitů dochází asi k 40-50% úbytku hmoty (odstranění vody a rozklad uhličitánů, viz kapitola 1.3). Obsah dusíku ale klesl bez ohledu na množství použité redestilované vody pro promývání. Ve směsných oxidech oproti hydrotalcitům obsah dusíku poklesl 2x až 3x, u směsného oxidu z HT promyteného 5 l redestilované vody dokonce 7x, čímž byl potvrzen rozklad dusičnanů. Také byl stanoven obsah uhlíku a vodíku. Celkový obsah vodíku ve směsných oxidech oproti hydrotalcitům poklesl, protože došlo k úniku molekul vody ze struktury HT při kalcinaci. Obsah uhlíku u všech směsných oxidů oproti hydrotalcitům vzrostl (navzdory uvolnění adsorbovaného  $\text{CO}_2$  z povrchu hydrotalcitu a oxidu uhličitého

z prostoru mezi vrstvami), s výjimkou HT promytého 71 vody. Oxid sodný, vznikající rozkladem dusičnanů, je teplotně stabilní (rozkládá se až při 1132 °C [101]), ale reaguje s vodou obsaženou v oleji nebo v metanolu za vzniku NaOH, který je zodpovědný za zvýšený výtěžek methylesterů.

*Tabulka 13 - Výsledky elementární analýzy hydrotalcitů a směsných oxidů druhé série*

HT	C, hm.%	H, hm.%	N, hm.%	HTc	C, hm.%	H, hm.%	N, hm.%
HT_0,25l	0,90	1,02	1,47	HTc_0,25l	1,07	0,73	0,84
HT_0,5l	0,95	2,28	1,93	HTc_0,5l	1,04	1,03	0,97
HT_0,75l	0,93	2,63	2,07	HTc_0,75l	1,18	0,99	0,80
HT_1l	1,10	2,61	1,35	HTc_1l	1,30	1,08	0,29
HT_3,5l	1,20	3,45	1,61	HTc_3,5l	1,46	1,19	0,35
HT_5l	1,25	3,44	1,73	HTc_5l	1,42	1,23	0,25
HT_7l	1,53	3,66	1,10	HTc_7l	1,33	1,32	0,43
HT_10l	1,18	3,03	1,41	HTc_10l	1,52	1,29	0,48

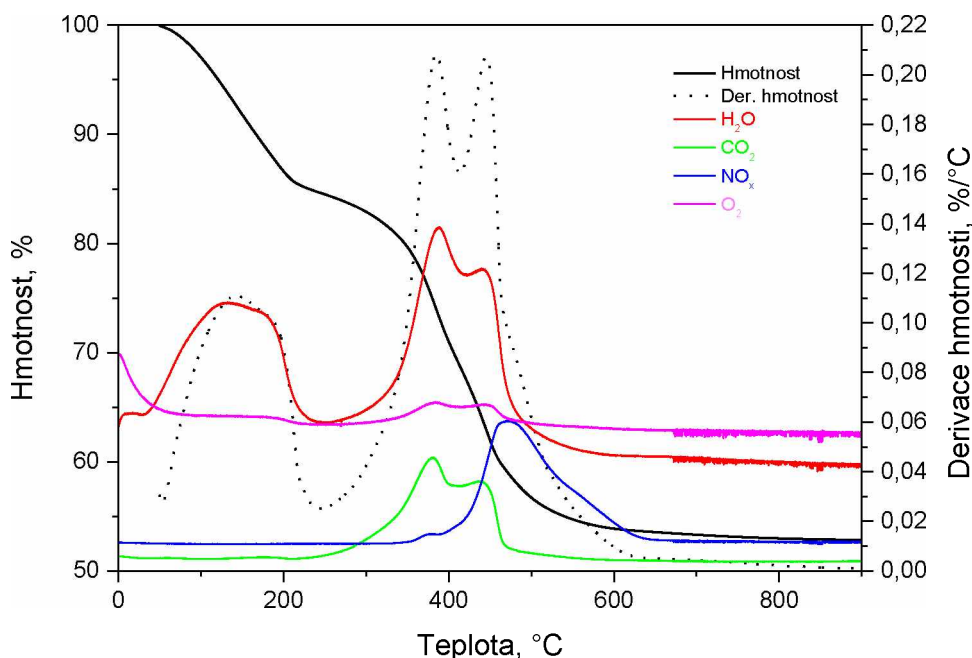
Přítomnost alkálií v hydrotalcitech a směsných oxidech byla ověřena vložení HT a HTc do vody (20 mg hydrotalcitů nebo směsného oxidu do 20 ml redestilované vody po dobu 1 hodiny, za míchání při laboratorní teplotě a otáčkách 500 rpm). Bylo zjištěno, že méně promyté hydrotalcity (HT\_0,25l a HT\_0,5l) do roztoku uvolňovaly alkalické látky, jelikož hodnota pH vzrostla ze 7 na 10. Navíc vzrostla specifická vodivost z 10  $\mu\text{S/cm}$  na 460  $\mu\text{S/cm}$  a 408  $\mu\text{S/cm}$  resp. To znamená, že hydrotalcity obsahovaly zbytky alkálií, které se do vody uvolnily a tím zvýšily pH i vodivost.

V případě směsných oxidů byly pro ověření vzniku NaOH rozpouštěny ve vodě HTc\_0,25l a HTc\_0,5l. Výsledky se oproti hydrotalcitům, promytým stejným množstvím vody, téměř nelišily. To znamená, že i po kalcinaci dochází k úniku alkalických látek při styku s vodou (pravděpodobně NaOH vzniklých z oxidu sodného). Navíc bylo na plamenovém fotometru analyzováno množství sodných iontů uvolněných do roztoku. Bylo zjištěno, že sodné ionty jsou v roztoku oproti hydroxilovým skupinám  $\text{OH}^-$  asi v tisícinásobném koncentračním přebytku. To znamená, že sodné ionty jsou zejména vázány jinak než v hydroxidech, pravděpodobně ve formě nerozložených dusičnanů (i po kalcinaci byl zjištěn dusík a  $\text{NaNO}_3$ ).

### TGA-MS analýza

Termogravimetrická analýza byla provedena za účelem zjištění hmotnostního úbytku při kalcinaci a k ověření, zda při kalcinaci dochází k rozkladu  $\text{NaNO}_3$ . K detekci produktů rozkladu dusičnanu sodného a hydrotalcitu byl použit hmotnostní spektrometr. Pro analýzu byl zvolen hydrotalcit HT\_0,25l, který obsahoval nejvíce sodných iontů, a tudíž by mělo vznikat

největší množství produktů rozkladu  $\text{NaNO}_3$  (výsledky v Obrázek 15). Měření probíhalo v teplotním intervalu 0 °C až 900 °C, aby došlo ke kompletní přeměně hydrotalcitů na směsné oxidy a byly analyzovány všechny unikající látky.



Obrázek 15 – TGA-MS analýza nejméně promytého hydrotalcitu

Metodou TGA-MS byl detekován úbytek hmotnosti v teplotním intervalu 150-200 °C, který odpovídal uvolňování vody z povrchu hydrotalcitů. Při druhém hmotnostním úbytku, v intervalu 350-400 °C, unikal oxid uhličitý a voda ze struktury hydrotalcitů. Tyto úbytky byly očekávané. Třetí hmotnostní úbytek v intervalu 400-440 °C odpovídal úniku vody, oxidu uhličitého a oxidů dusíku. Při kalcinaci (450 °C) tudíž dochází k rozkladu dusičnanu sodného. Při vyšších teplotách již nedocházelo k významnému úbytku hmotnosti. Při teplotě 900 °C byla hmotnost směsných oxidů asi 50% oproti původní hmotnosti hydrotalcitů, což korespondovalo s literárními zdroji [55] a [62].

### Bazicitá směsných oxidů

Směsné oxidy z hydrotalcitů druhé série byly analyzovány metodou TPD-CO<sub>2</sub> za účelem stanovení bazicity směsných oxidů a nalezení případné korelace mezi množstvím sodíku ve směsných oxidech a jejich bazicitou.

Pro vyhodnocení TPD křivek byl získaný hmotnostní signál 44/4 (CO<sub>2</sub>/He) v závislosti na teplotě v programu Origin integrován, plochy získané integrací pro jednotlivé směsné oxidy byly dosazeny do kalibrace a bylo zjištěno množství desorbovaného CO<sub>2</sub> (Tabulka 14).

*Tabulka 14 - Desorbované množství CO<sub>2</sub> směsnými oxidy druhé série*

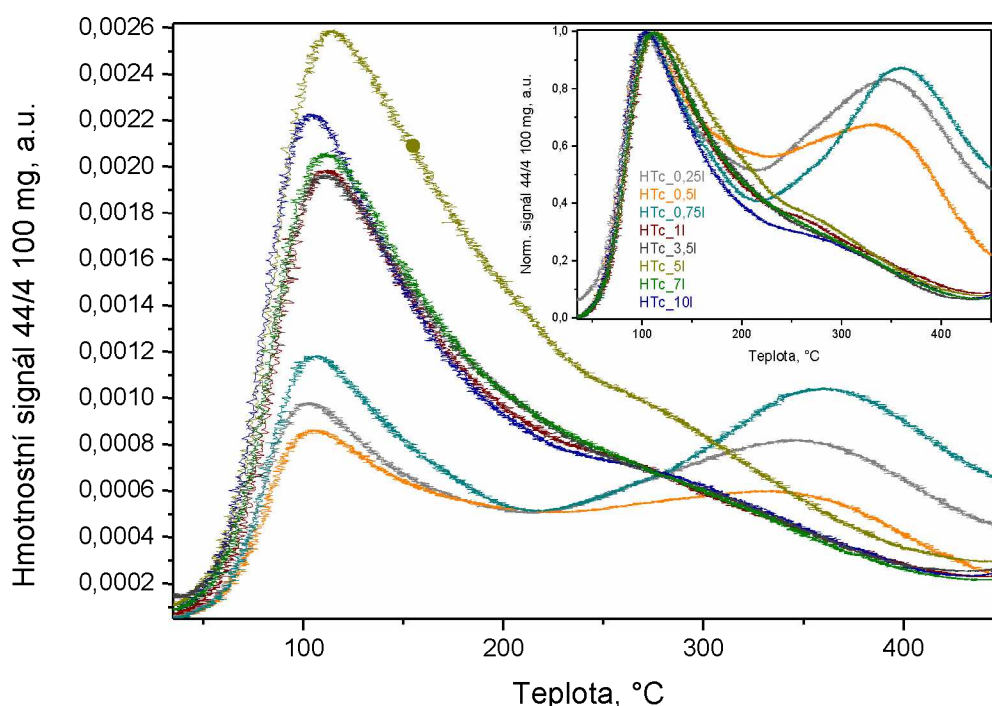
Směsné oxidy	Množství desorbovaného CO <sub>2</sub> , μmol/g
HTc_0,25l	161
HTc_0,5l	132
HTc_0,75l	191
HTc_1l	209
HTc_3,5l	220
HTc_5l	292
HTc_7l	222
HTc_10l	214

Analýzou bylo zjištěno, že méně promyté směsné oxidy vykazovaly menší množství desorbovaného CO<sub>2</sub> než více promyté směsné oxidy. Tento jev je pravděpodobně zapříčiněn blokadou pórů směsných oxidů sodnými sloučeninami, které nebyly při syntéze HT zcela vymyty. Při použití většího objemu vody pro promytí došlo k odstranění sodných sloučenin (detekováno snížením obsahu sodíku, (Tabulka 12)) a uvolnění pórů, čímž množství desorbovaného CO<sub>2</sub> limitovalo k hodnotě okolo 220 μmol/g (HTc\_5l v tomto ohledu vybočuje, což může být zapříčiněno špatně provedenou analýzou).

Dále byla analyzována distribuce bazických center (Obrázek 16). Analýzou TPD-CO<sub>2</sub> bylo zjištěno, že distribuce bazických center pro více promyté směsné oxidy (1 l; 3,5 l; 5 l; 7 l a 10 l) se liší od distribuce center směsných oxidů promytých menším množstvím vody (0,25 l, 0,5 l a 0,75 l). Desorpční křivky více promytých směsných oxidů vykazují převahu signálu slabých bazických center (teplota desorpce cca 110-130 °C). Směsné oxidy promyté menším množstvím vody vykazovaly distribuci bazických center mezi slabé a silné (teplota desorpce cca 110-130 °C a 360-370 °C resp.). Tento rozdíl byl pravděpodobně způsoben obsaženými sodnými ionty (oxidem sodným) ve struktuře (protože oxid sodný váže oxid uhličitý [101], k jehož desorpci je potřebná vyšší teplota). Nebyla nalezena žádná korelace mezi tvarem desorpčních křivek a množstvím vody použitým pro promytí hydrotalcitů při syntéze.

Stejný fenomén byl pozorován i v jiných pracích. Olga Bergadá et al. přisuzují vznik druhého píku v teplotním rozsahu 390-410 °C (stejný rozsah jako v našem případě) rozpadu dusičnanů s následnou adsorpcí CO<sub>2</sub> na unikající oxidy dusíku, které byly detekovány na hmotnostním spektrometru [102]. Lucie Smoláková et al. vznik druhého píku v teplotním rozsahu 250-270 °C (nižší než v našem případě) připisují různým koncentracím použitého CO<sub>2</sub> pro analýzu na TPD a přítomnosti silných bazických center ve směsných oxidech [103]. Martin

Hájek et al. taktéž detekovali druhý pík v teplotním rozsahu 250-270 °C (taktéž nižší než v našem případě), ale jeho původ nebyl vysvětlen [104].

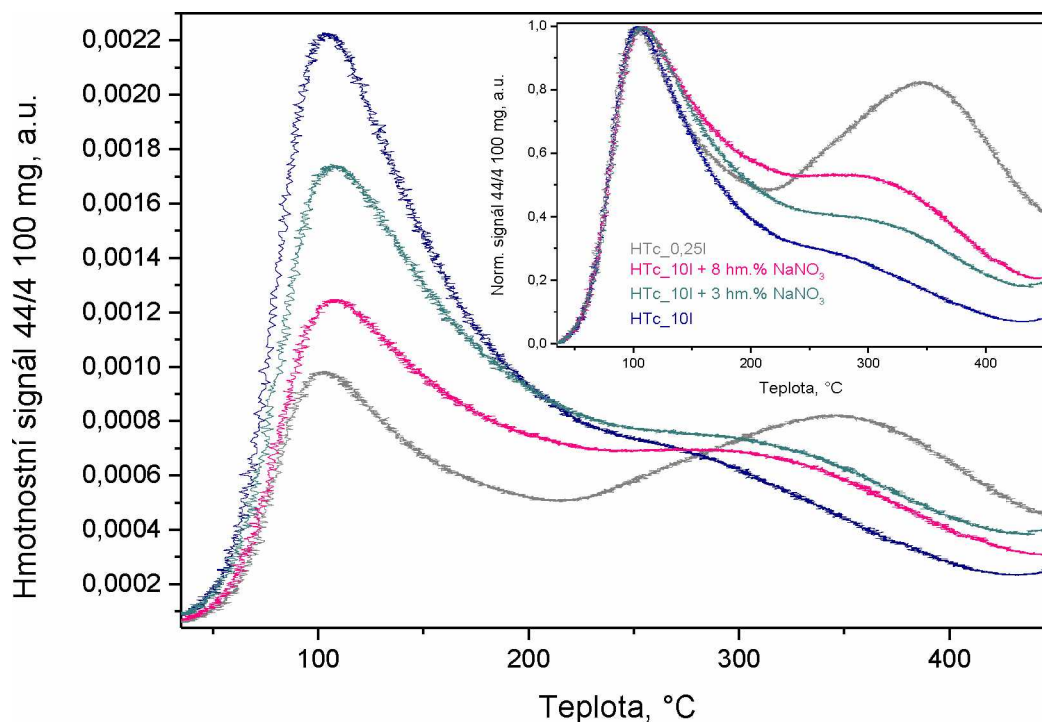


Obrázek 16 - Desorpční křivky TPD-CO<sub>2</sub> směsných oxidů druhé série

Pro ověření vlivu NaNO<sub>3</sub> na bazicitu, a tím i výtěžek esterů, byl vybrán nejméně promytý hydrotalcit (HT\_0,25l) a nejvíce promytý hydrotalcit (HT\_10l). K nejvíce promytému hydrotalcitu poté bylo uměle přidáno 8 hm.% (aby koncentrace sodných iontů byla přibližně stejná jako u HT\_0,25l) a 3 hm.% NaNO<sub>3</sub> (aby koncentrace sodných iontů byla přibližně poloviční oproti HT\_0,25l). Hydrotalcity poté byly kalcinovány, analyzovány metodou TPD-CO<sub>2</sub> a porovnány se směsným oxidem HTc\_0,25l (Obrázek 17).

Analýza potvrdila předpoklad, že NaNO<sub>3</sub> přítomný v hydrotalcitech před kalcinací se při kalcinaci částečně rozkládá na Na<sub>2</sub>O, který má přímý vliv na bazicitu vzniklých směsných oxidů (vzrostl signál středně silných bazických center). S rostoucím množstvím uměle přidaného NaNO<sub>3</sub> klesla intenzita signálu slabých bazických center a stoupla intenzita signálu středně silných a silných bazických center. Rozdíl je více patrný při vynesení závislosti normovaného signálu na teplotě. Signál TPD u směsných oxidů, vzniklých z hydrotalcitů, ke kterým byl uměle přidán NaNO<sub>3</sub>, nedosahoval takové intenzity jako signál ve směsných oxidech z hydrotalcitů, kde bylo stejné množství sodných iontů ihned po syntéze. Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben „přirozeným“ zabudováním NaNO<sub>3</sub> do struktury hydrotalcitů

(v průběhu syntézy), u uměle přidaného  $\text{NaNO}_3$  mohou být sodné ionty v hydrotalcitech v další fázi. Může tudíž dojít k rozkladu různého množství dusičnanů.



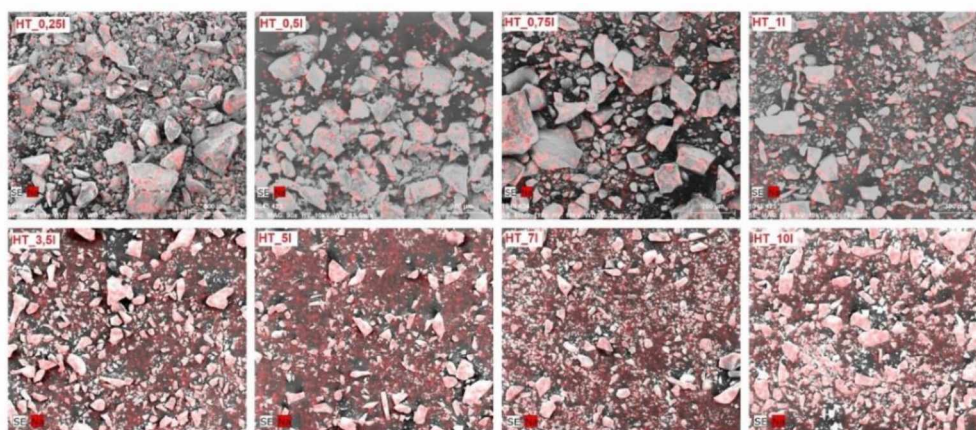
Obrázek 17 - Desorpční křivky TPD- $\text{CO}_2$  směsných oxidů a dopovaných směsných oxidů

### SEM měření a mapping

Vzorky hydrotalcitů byly analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu za účelem potvrzení jejich krystalinity a vrstevnaté struktury. Dále byly použity metody EDX a XRF za účelem stanovení obsahu sodných iontů na povrchu krystalů HT a stanovení způsobu jejich rozmístění.

### SEM - EDX

Hydrotalcity byly analyzovány metodou SEM-EDX za účelem zjištění způsobu rozmístění atomů sodíku na povrchu krystalů (Obrázek 18).

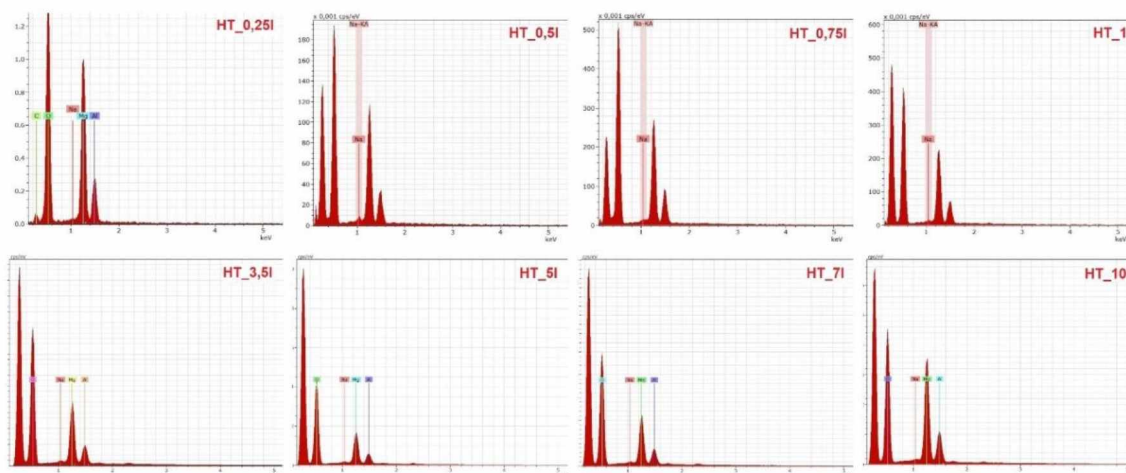


*Obrázek 18 - SEM-EDX mapping vzorků hydrotalcitů druhé série*

Atomy sodíku jsou v obrázku zbarveny červenou barvou. Ze SEM-EDX analýzy vyplývá, že se sodík vyskytuje v clusterech. Největší množství sodíku se nachází v hydrotalcitu HT\_0,25l (nejméně promytém) a množství sodíku klesá s rostoucím množstvím redestilované vody použité pro promytí vzorku při syntéze, což bylo předpokládáno. Na obrázcích lze pozorovat signál sodíku i tam, kde se hydrotalcit nevyskytuje (černé pozadí uhlíkové destičky). Signál na uhlíkové destičce je více patrný u více promytých hydrotalcitů, a ty se poté jeví jako intenzivněji zbarvené. Tato chyba je způsobena přístrojem a způsobem měření – pokud je ponechána dostatečně dlouhá doba pro akvizici dat, zařízení začne zapisovat body i tam kde nejsou, jelikož se snaží zakreslit data z intenzity spekter (falešně pozitivní signál). Jedná se tedy spíše o pravděpodobnostní metodu než exaktní stanovení polohy atomů sodíku.

Metodou SEM-EDX byla dále získána spektra jednotlivých hydrotalcitů (Obrázek 19). Ze spekter lze kvalitativně dokázat přítomnost sodíku ve všech vzorcích. Z porovnání intenzit spekter vyplývá, že nejvíce sodíku je obsaženo v hydrotalcitu HT\_0,25l (nejméně promytém) a jeho množství klesá s rostoucím množstvím použité vody pro promytí, což bylo předpokládáno. Kvantitativně množství sodíku nelze stanovit, jelikož nebyla provedena kalibrace přístroje k tomuto účelu.

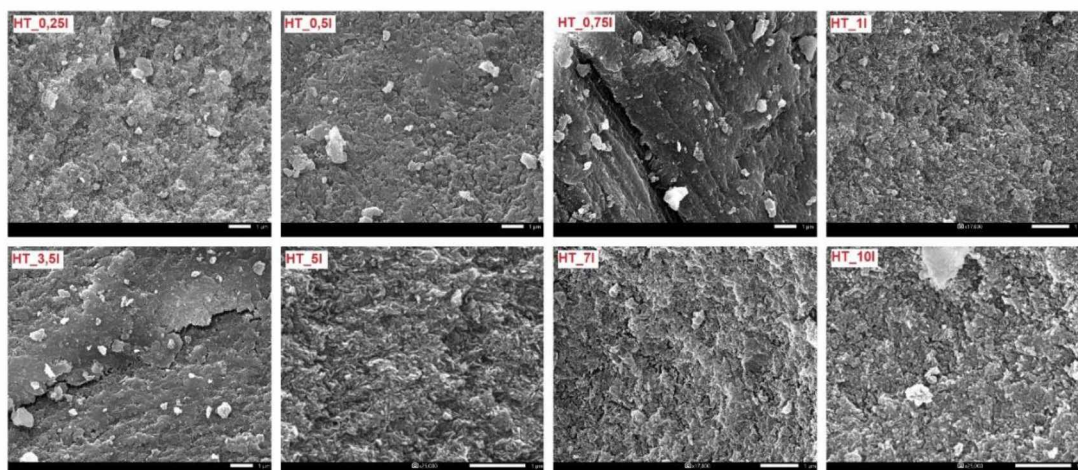




*Obrázek 19 - Rentgenové spektrum vzorků hydrotalcitů druhé série*

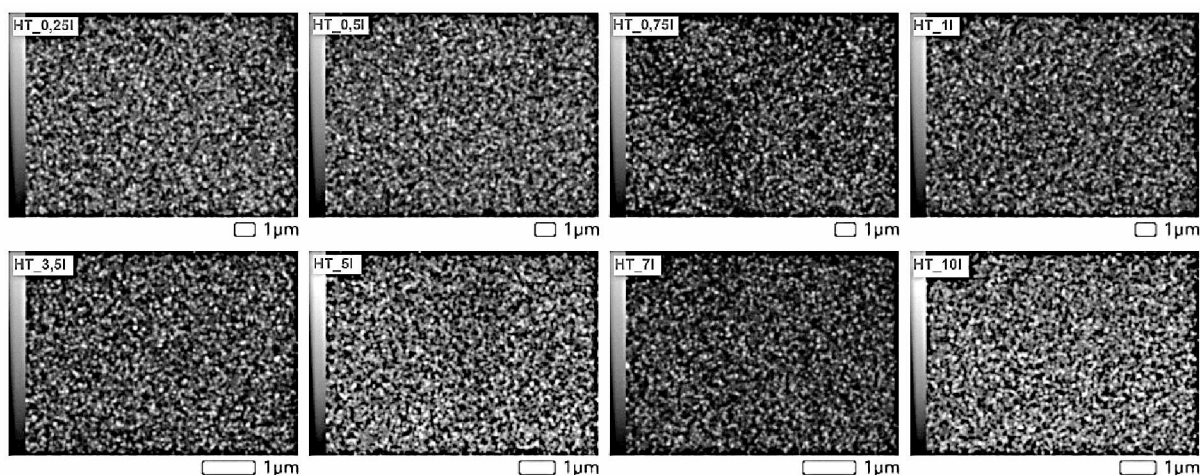
### SEM - XRF

Všechny hydrotalcity druhé série byly analyzovány na přístroji SEM-XRF celkem 4x, pokaždé na jiném místě povrchu, s přiblížením 10 000x, za účelem zjištění povrchového složení vzorků. V Obrázek 20 se nachází struktura vybraných hydrotalcitů a v Obrázek 21 jsou atomy sodíku vyznačeny bílými tečkami na černém pozadí. Rentgenová spektra zde již prezentována nejsou, protože se velmi podobají rentgenovým spektrům z měření na SEM-EDX.



*Obrázek 20 - Povrchová analýza SEM-XRF*

Analýza odhalila, že se hydrotalcity vyskytují v malých krystalech a fragmentech, které jsou rovnoměrně rozmístěny v objektivu přístroje. Také byla touto metodou potvrzena vrstevnatá povaha materiálu, která po kalcinaci zaniká (vznikají směsné oxidy).



*Obrázek 21 - Sodík stanovený metodou SEM-XRF*

Analýza dále odhalila, že se sodík vyskytuje ve větší míře na povrchu jednotlivých krystalků než v objemu, a že jeho množství klesá s rostoucím množstvím redestilované vody použité pro promytí hydrotalciť. Byl tak potvrzen předpoklad heterogenního rozmístění sodných iontů, což vysvětluje značné rozdíly ve stanoveném obsahu sodíku v Tabulka 5 a Tabulka 12.

Dále byly výsledky SEM-XRF srovnány s výsledky měření ICP-MS (Tabulka 5), s cílem porovnání složení vzorku na povrchu a v celém objemu (Tabulka 15). U všech hydrotalciť je množství sodných, hořečnatých i hlinitých iontů na povrchu mnohonásobně vyšší než množství stejných kovů v celém objemu, rozložení je ale nerovnoměrné (hydrotalcity vykazují heterogenní rozložení kovů). Jedinou výjimku tvoří hydrotalcit HT\_0,75l, u něhož je množství sodíku na povrchu i v objemu srovnatelné ( $\pm 0,4$  hm.%).

M. Hájek et al. použili ke stanovení obsahů kovů a následnému výpočtu molárních poměrů kovů metody XRF (povrchová metoda) a AAS (objemová metoda). Mezi výsledky analýz nebyl značný rozdíl [105]. Stejného výsledku docílili Said Arhzaif et al., kdy byl metodou XRF potvrzen molární poměr kovových iontů, který odpovídal molárnímu poměru kovových iontů v roztocích hydrotalciť [106]. V této práci nebylo zjištěno, čím byly značné rozdíly mezi metodami ICP-MS a XRF způsobeny.

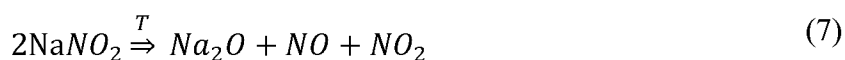
*Tabulka 15 - Srovnání výsledků analýzy ICP-MS a SEM-XRF*

Hydrotalcit/Kov		ICP-MS, hm. %	Aritm. Průměr XRF	XRF, hm. %			
				1	2	3	4
HT_0,25l	Mg	19,30	38,48	37,29	32,53	39,66	38,50
	Al	7,90	14,36	15,81	14,52	14,16	14,40
	Na	0,80	3,16	8,12	1,05	4,96	3,46
HT_0,5l	Mg	20,11	30,01	28,09	30,43	31,69	29,83
	Al	8,22	12,83	11,53	13,32	13,62	12,85
	Na	0,74	1,19	1,42	1,22	1,05	1,07
HT_0,75l	Mg	20,53	28,48	27,20	28,99	29,25	32,88
	Al	8,81	12,42	11,70	12,84	12,72	15,50
	Na	0,40	0,53	0,76	0,45	0,46	0,44
HT_1l	Mg	21,42	36,75	36,13	36,97	37,16	30,23
	Al	9,24	16,29	15,13	15,66	18,08	12,90
	Na	0,11	0,08	0,07	0,07	0,09	0,15
HT_3,5l	Mg	32,25	31,78	30,80	31,44	33,09	---
	Al	13,10	13,40	12,69	13,26	14,26	---
	Na	0,04	0,10	0,09	0,11	0,10	---
HT_5l	Mg	22,70	34,98	35,17	34,70	31,29	38,75
	Al	8,84	16,79	17,46	15,89	14,05	19,75
	Na	0,03	0,08	0,03	0,08	0,12	0,07
HT_7l	Mg	18,42	33,60	33,77	33,43	33,59	---
	Al	7,32	15,49	15,55	14,86	16,05	---
	Na	0,01	0,09	0,07	0,09	0,12	---
HT_10l	Mg	17,48	38,22	29,97	36,54	40,05	38,06
	Al	6,55	20,10	14,57	19,50	21,71	19,08
	Na	0,01	0,06	0,05	0,06	0,02	0,08

### 3.2.3 Návrh reakčního schématu uvolňování sodíku

Shrnutím všech poznatků jsme došli k závěru, že v hydrotalcitech je přítomen dusičnan sodný, jehož množství klesá s rostoucím množstvím vody použitým na promývání hydrotalcitů. V bezpečnostních listech se uvádí teplota rozkladu dusičnanu sodného 380 °C za standardního tlaku [107]. Během kalcinace při teplotě 450 °C dochází k jeho rozkladu za vzniku dusitanu sodného a uvolňují se oxidy dusíku dle schématu (6). Dusitan sodný je také nestabilní a při teplotě >280 °C za standardního tlaku [108] se rozkládá na oxid sodný a oxidy dusíku, dle schématu (7). Oxid sodný je stabilní (teplota rozkladu 1132 °C) a silně hygroskopický, může tak dojít k navázání vzdušné vlhkosti a vody v olejích a metanolu za vzniku NaOH dle schématu (8). Hydroxid sodný může být následně zodpovědný za zvýšenou katalytickou aktivitou v transesterifikaci, jelikož se kromě heterogenního mechanismu katalýzy uplatňuje i mechanismus homogenní katalýzy (NaOH se uvolní do roztoku). Uhličitan sodný nebude mít

na katalytickou aktivitu směsných oxidů zásadní vliv, protože se při teplotě kalcinace (450 °C) nerozkládá [109] (teplota rozkladu je 1600 °C za standardního tlaku). Nicméně uhličitan sodný může sám katalyzovat transesterifikaci, ale mnohem méně účinněji než hydroxid sodný.



kde  $T$  představuje zvýšenou teplotu



### 3.2.4 Chemická analýza produktů transesterifikace

#### GC-FID

Esterová fáze po transesterifikaci byla analyzována metodou GC-FID za účelem zjištění množství esterů. Naměřená data jsou prezentována v Tabulka 16.

*Tabulka 16 - GC-FID analýza zastoupení esterů ve směsi produktů, druhá série*

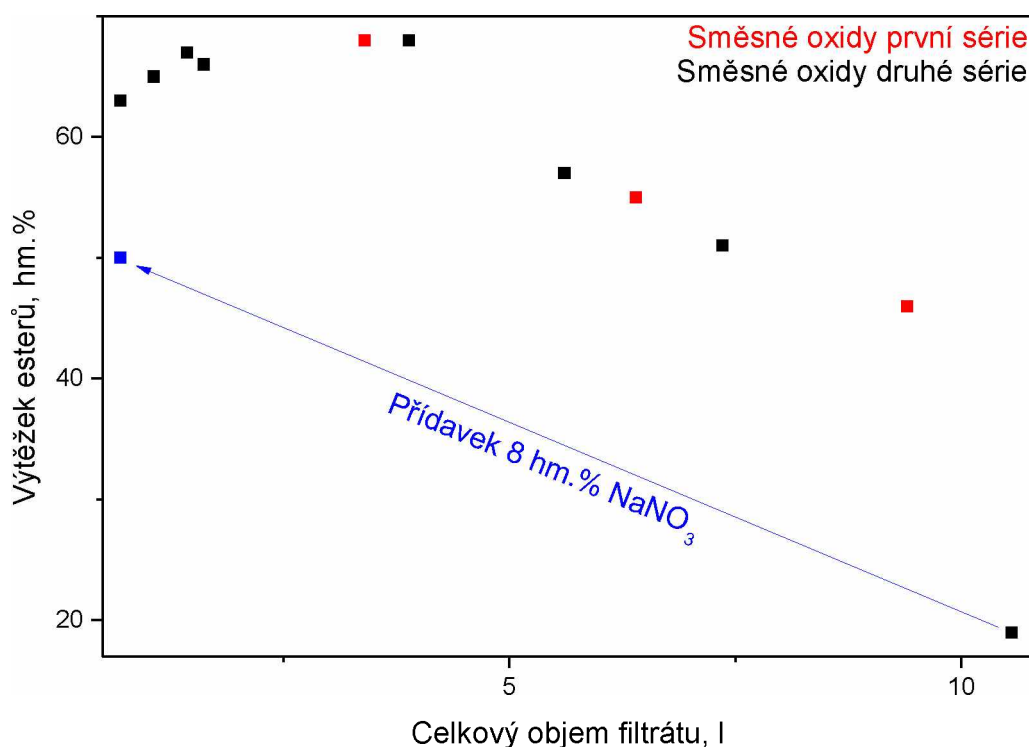
Směsné oxidy	Zastoupení esterů, hm. %
HTc_0,25l	51
HTc_0,5l	52
HTc_0,75l	50
HTc_1l	27

Analýzou oleje bylo zjištěno, že obsahoval velké množství vody (asi 1000 ppm). Reakcí triacylglyceridů s vodou vznikají volné mastné kyseliny, které reagují s hydroxidem sodným za vzniku mýdel (dochází tak ke snížení výtěžku methylesterů). Tento fakt korespondoval s články [20], [28], [29], [30], zabývající se vlivem vody na transesterifikaci. Proto byla provedena transesterifikace s rostlinným olejem obsahujícím pouze 570 ppm vody. Výsledky jsou prezentovány v Tabulka 17.

Tabulka 17 - GC-FID reakční směsi směsných oxidů druhé série

Směsné oxidy	Podíl esterů, hm. %
HTc_0,25l	63
HTc_0,5l	65
HTc_0,75l	67
HTc_1l	66
HTc_3,5l	68
HTc_5l	57
HTc_7l	51
HTc_10l	19

Získané množství esterů bylo vyneseno v závislosti na celkovém objemu filtrátu (Obrázek 22, k hydrotalcitům první série byl přičten objem 400 ml filtrátu, protože množství filtrátu hned po syntéze ještě před promytím není známo).



Obrázek 22 - Závislost výtěžku esterů na celkovém objemu filtrátu

Ze závislosti bylo zjištěno, že se v oblasti celkového množství filtrátu 0-2 l získané množství esterů v reakční směsi po transesterifikaci pohybuje v oblasti 63 hm.% až 66 hm.%. To lze vysvětlit tím, že sodných iontů je ve směsných oxidech tolik, že ucpávají póry katalyzátoru s aktivními centry a snižují výtěžek esterů, jak bylo dokázáno v práci [86]. Při celkovém objemu filtrátu v rozmezí 2-4 l činil výtěžek esterů asi 67 hm.%, protože sodné ionty již neucpávají póry v katalyzátoru, zároveň přítomný  $\text{Na}_2\text{O}$  tvoří s vodou hydroxid sodný, působící

jako homogenní katalyzátor. V oblasti celkového objemu filtrátu 5-9 l získané množství esterů lineárně klesá, protože katalyzátor obsahuje menší množství hydroxidu sodného (vzniklého reakcí oxidu sodného s vodou), zodpovědného za katalytickou aktivitu. Při dosažení celkového objemu filtrátu >10 l je výtěžek esterů nízký (<20 hm.%), protože katalyzátor již téměř neobsahuje žádné sodné ionty generující hydroxid sodný. Do grafu byla přidána i data z první série (červené body), která byla připravena trochu odlišným způsobem, ale korespondují s výsledky druhé série. Výtěžek esterů tedy nezáleží na přesném způsobu syntézy hydrotalcitů, ale pouze na množství použité vody pro promývání.

Pro potvrzení rozpadu  $\text{NaNO}_3$  na oxid sodný (při kalcinaci) s následnou hydratací za vzniku NaOH byla provedena transesterifikace se směsným oxidem HTc\_10l (nejvíce promytým) s přídavkem  $\text{NaNO}_3$ . Přídavek byl takový, aby výsledný katalyzátor obsahoval přibližně stejné množství sodných iontů jako nejméně promytý hydrotalcit (HT\_0,25l). Stejný katalyzátor byl analyzován metodou TPD a bylo zjištěno zvýšené množství silně bazických center (kapitola Bazicita směsných oxidů). Navíc byl rozklad  $\text{NaNO}_3$  potvrzen metodou TGA-MS (kapitola Termogravimetrická analýza s hmotnostním detektorem (TGA-MS)). Analýzou reakční směsi produktů bylo zjištěno, že výtěžek methylesterů při použití dopovaného směsného oxidu vzrostl z 19 hm.% na 50 hm.%, nebylo však dosaženo stejného výtěžku methylesterů jako u HTc\_10 (63 hm.%), což koresponduje s článkem [87]. Rozdíl je pravděpodobně způsoben přítomností alkálií v jiné formě. Tím byl také potvrzen vliv zbylých sodných iontů ve směsných oxidech na výtěžek reakce.

### Stanovení kovů v esterové a glycerolové fázi

Získaná esterová a glycerolová fáze byla analyzována metodou ICP-MS za účelem zjištění množství uvolněných iontů z katalyzátoru ( $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  - Tabulka 18).

*Tabulka 18 - Analýza kovů v esterové fázi po transesterifikaci s hydrotalcity druhé série*

Esterové fáze	Mg, mg/kg	Al, mg/kg
	ICP-MS	ICP-MS
EF_0,25l	39,5	9,1
EF_0,5l	116	38,8
EF_0,75l	133	36,7
EF_1l	86,8	25,9
EF_3,5l	63,3	21,9
EF_5l	126,3	44,5
EF_7l	40,5	12,5
EF_10l	17,2	1,6

Z analýzy vyplývá, že dochází k částečnému uvolňování kovů z katalyzátoru do reakční směsi. Jejich koncentrace se pohybuje v řádu několika desítek mg/kg. Kovové ionty jsou polárního charakteru, takže se dobře rozpouští v polárních rozpouštědlech a jejich koncentrace by měla v glycerolové fázi mnohonásobně přesahovat koncentraci v esterové fázi. Glycerolová fáze nemohla být analyzována z důvodů: (i) její množství bylo velmi malé a nebylo možné ji odebrat, (ii) lepila se na sklo děličky a (iii) mohlo se jednat o vzniklá mýdla reakcí se sodnými ionty.

Dále byly esterové fáze analyzovány na plamenovém fotometru, ICP-MS a ICP-OES za účelem zjištění množství sodíku (Tabulka 19).

*Tabulka 19 - Množství sodíku v esterových fázích druhé série*

Esterová fáze	Množství sodíku, mg/kg		
	PF	ICP-OES	ICP-MS
EF_0,25l	12,6	18,9	---
EF_0,5l	18,2	29,3	---
EF_0,75l	8,7	14,8	---
EF_1l	<1	<1,5	---
EF_3,5l	<1	<1,5	5,2
EF_5l	<1	<1,5	7,7
EF_7l	<1	<1,5	5,3
EF_10l	<1	<1,5	5,6

Z analýzy vyplývá, že dochází k částečnému uvolňování sodných iontů z katalyzátoru do reakční směsi. Jejich množství klesá s rostoucím objemem redestilované vody, použitým pro promytí hydrotalcitů. Sodné ionty pravděpodobně tvořily mýdla s vyššími mastnými kyselinami, a proto nemohla být glycerolová fáze analyzována a nebyla ani provedena bilance sodíku v reaktoru.

## 4 ZÁVĚR

Práce se zabývá stanovením množství zbytkových alkálií ve směsných oxidech a jejich vlivem na katalytickou aktivitu směsných oxidů v transesterifikaci řepkového oleje.

V teoretické části byly srovnány různé druhy biopaliv, jejich výhody i nevýhody, způsoby výroby a použití. Dále byly prezentovány způsoby přípravy hydrotalcitů a směsných oxidů, jejich vlastnosti a využití. Poté byla provedena literární rešerše publikací, ze které vyplynulo, že se postupy přípravy hydrotalcitů liší, a to zejména množstvím použité vody pro jejich promývání. Nicméně vlivem zbytkových alkálií na výtěžek methylesterů se autoři v téměř žádné publikaci nezabývali. Proto byly připraveny dvě série hydrotalcitů různými metodami s různým množstvím použité vody pro promývání, a tím i obsahem sodných alkálií.

Vzorky první série byly podrobeny analýze XRD, která potvrdila vznik hydrotalcitů při syntéze a následně jejich rozpad po kalcinaci na směsné oxidy, ale neodhalila přítomnost sodných sloučenin. Sodné ionty v hydrotalcitech byly potvrzeny metodami ICP-OES, ICP-MS a plamenovým fotometrem. Koncentrace sodíku se od sebe lišily, což bylo způsobeno nehomogenním složením hydrotalcitů (dále potvrzeno metodami SEM-EDX a SEM-XRF u HT druhé série). Metodami ICP-OES a ICP-MS byl stanoven molární poměr Mg:Al hydrotalcitů v rozmezí 1,8:1 až 2,1:1, a lišil se od zamýšleného molárního poměru 3,0:1. Rozdíly byly pravděpodobně způsobeny vymytím kovových iontů při promývání HT. Poté byla provedena analýza TPD-CO<sub>2</sub>, která neodhalila žádnou spojitost mezi množstvím desorbovaného CO<sub>2</sub> a množstvím použité vody pro promývání. U nejméně promytého hydrotalcitu (HT\_3I) se objevil pík v oblasti 250-300 °C, který byl přiřazen středně silným bazickým centrům a byl pravděpodobně způsoben větším obsahem sodných alkálií. Metodou N<sub>2</sub> – adsorpční izotermie byl stanoven specifický povrch, který rostl s klesajícím množstvím použité vody pro promývání, což bylo v rozporu s publikacemi. Analýza produktů po transesterifikaci odhalila lineární závislost mezi výtěžkem methylesterů a množstvím sodíku vztaženého k oleji v reaktoru. Pro detailnější studii závislosti byly syntetizovány hydrotalcity druhé série s odlišným množstvím použité redestilované vody pro promývání, a tím i jiným obsahem sodných iontů v nich.

Při syntéze hydrotalcitů druhé série byl pomocí sodné ISE stanovován obsah sodných iontů ve filtrátu. Bylo zjištěno, že po dosažení hodnoty pH filtrátu 7 je v hydrotalcitech stále 1 relativní hm.% sodíku oproti množství použitého při syntéze. Pro odstranění 99,99 % sodných iontů (a vyloučení jeho vlivu na katalýzu) jsou potřeba přibližně 4 l filtrátu. Metodami ICP-MS, ICP-OES a SEM-EDX byl stanoven molární poměr Mg:Al v rozmezí 2,6:1 až 3,1:1 (cílem bylo připravit 3,0:1). Dále byl stejnými metodami, a navíc metodami PF a SEM-XRF,



stanoven obsah sodíku v hydrotalcitech. Ten se příliš nelišil pro metody ICP-OES a ICP-MS (objemové analýzy), naopak se lišil pro metodu SEM-XRF (povrchová analýza). Metody PF a SEM-EDX neposkytly správné výsledky z důvodu malé citlivosti přístrojů. Dále byly HT a HTc analyzovány metodou XRD, která potvrdila vznik hydrotalcitů při syntéze a následně jejich rozpad na směsné oxidy. Navíc byl u nejméně promytých směsných oxidů a hydrotalcitů detekován signál  $\text{NaNO}_3$ . Elementární analýzou (klesl obsah dusíku po kalcinaci) byl dále potvrzen rozklad  $\text{NaNO}_3$  na oxidy dusíku a oxid sodný. Metodou TGA-MS byl detekován úbytek hmotnosti hydrotalcitů asi o 50 %. Při kalcinaci docházelo k uvolňování povrchově adsorbované vody, oxidu uhličitého a vody z mezivrstevového prostoru hydrotalcitů. Tím došlo k rozpadu hydrotalcitů na směsné oxidy. Při teplotách 400-440 °C docházelo k uvolňování oxidů dusíku, čímž byl potvrzen rozklad  $\text{NaNO}_3$  při kalcinaci.

Směsné oxidy druhé série byly následně analyzovány metodou TPD- $\text{CO}_2$ . Bylo dokázáno, že málo promyté směsné oxidy (obsahující velká množství sodných iontů) vykazují menší množství desorbovaného  $\text{CO}_2$  než směsné oxidy hodně promyté (s menším množstvím sodných iontů), jejichž množství desorbovaného  $\text{CO}_2$  limitovalo k hodnotě okolo 220  $\mu\text{mol/g}$ . Tyto rozdíly byly způsobeny blokací pórů s aktivními centry sodnými sloučeninami (u málo promytých HTc). Tvar desorpčních křivek se značně lišil mezi málo promytlými HTc (rovnoměrná distribuce mezi slabými a středně silnými bazickými centry) a hodně promytlými HTc (převládá distribuce slabých bazických center). Předpoklad vlivu  $\text{Na}_2\text{O}$  na bazicitu směsných oxidů byl potvrzen cíleným přidavkem  $\text{NaNO}_3$  k nejvíce promytlému směsnému oxidu, který se projevil změnou rozložení bazických center katalyzátoru. Analýzy SEM-EDX a SEM-XRF odhalily heterogenní rozložení kovových iontů na povrchu směsných oxidů, což vysvětluje značné rozdíly při stanovení obsahu sodných iontů různými metodami. Analýza produktů po transesterifikaci odhalila závislost výtěžku FAME na celkovém množství filtrátu. Tuto závislost splňovaly i HTc první série, nezáleží tudíž na způsobu přípravy hydrotalcitů, nýbrž na množství použité vody pro jejich promývání. Výtěžek FAME cíleným přidavkem  $\text{NaNO}_3$  k nejvíce promytlému HTc vzrostl z 19 hm.% na 50 hm.%, čímž byl potvrzen vliv sodných alkálií na výtěžek reakce (vznikající oxid sodný váže vodu z reaktantů za vzniku NaOH, který funguje jako homogenní katalyzátor).

Shrnutím poznatků vyplývá závěr, že pro srovnání aktivit jednotlivých katalyzátorů v transesterifikaci by měl být vyloučen vliv homogenní katalýzy důkladným promytím syntetizovaného hydrotalcitu. Hydrotalcit by měl být také podroben analýzám pro stanovení zbytkového obsahu sodíku a popř. elementární analýze, která by stanovila obsah dusíku před a po kalcinaci.

## 5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. KOH, M.Y. et.al. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2011, 15(5), 2240-2251 [cit. 2021-6-30]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2011.02.013
2. Wikipedia - Energy density [online]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Energy\\_density](https://en.wikipedia.org/wiki/Energy_density), [cit. 17.2.2021]
3. OZA, N.P., RATHOD, P. et.al. Performance comparison of 4-stroke multi-cylinder CI engine using neem biodiesel and diesel as fuel. In: *Proceedings of the Indian journal of technical education 1st national conference of futuristic trends in mechanical engineering*; 2012. p. 143–8.
4. SZWAJA, S., GRAB-ROGALINSKI, K.. Hydrogen combustion in a compression ignition diesel engine. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2009, 34(10), 4413-4421 [cit. 2021-4-30]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2009.03.020
5. GHIMIRE, A., FRUNZO, L. et.al. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. *Applied Energy* [online]. 2015, 144, 73-95 [cit. 2021-4-30]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2015.01.045
6. MARKOV, S. A. Biofuels Industry [online]. January 2011. [cit. 2021-3-12]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/281595322\\_Biofuels\\_Industry](https://www.researchgate.net/publication/281595322_Biofuels_Industry)
7. PATEL, N. K. a SHAILESH, N. S. Biodiesel from Plant Oils. *Food, Energy, and Water* [online]. Elsevier, 2015, 2015, s. 277-307 [cit. 2021-6-30]. ISBN 9780128002117. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-800211-7.00011-9
8. GERALI, F. Biofuels [online], 2020, [cit. 2021-2-25], Dostupné z: <https://ethw.org/Biofuels>
9. LEHMAN, C. "Biofuel". *Encyclopedia Britannica* [online], March 2020. [cit. 2021-2-25]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/biofuel>.
10. DÁVILA, E. A., et.al. Produção de biodiesel por esterificação e transesterificação de óleos vegetais de cozinha usado Elsy Arenas. (2021). 38, 23.
11. CALLEGARI, A. et.al. Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks: A state-of-the-art review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2020, 50(4), 384-436 [cit. 2021-4-27]. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2019.1629801
12. SINGH, H., DEBABRATA, D.S. Biofuels from Microalgae: Biohydrogen. JACOB-LOPES, Eduardo, Leila QUEIROZ ZEPKA a Maria Isabel QUEIROZ, ed. *Energy from Microalgae* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018, 2018-02-20, s. 201-228 [cit. 2021-4-20]. *Green Energy and Technology*. ISBN 978-3-319-69092-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-69093-3\_10
13. PARK, S. et.al. Improving lipid production by strain development in microalgae: Strategies, challenges and perspectives. *Bioresource Technology* [online]. 2019, 292 [cit. 2021-4-30]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2019.121953
14. GHOSH, S. et.al. Process intensification of biodiesel production from *Chlorella* sp. MJ 11/11 by single step transesterification. *Algal Research* [online]. 2017, 27, 12-20 [cit. 2021-4-30]. ISSN 22119264. Dostupné z: doi:10.1016/j.algal.2017.08.021
15. RAHMAN, M.A., AZIZ, M.A. et.al. Biodiesel production from microalgae *Spirulina maxima* by two step process: Optimization of process variable. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* [online]. 2019, 10(2), 140-147 [cit. 2021-3-30]. ISSN 1687-8507. Dostupné z: doi:10.1016/j.jrras.2017.02.004

16. SHARMA, Y. C., SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2009;13:1646–51.
17. BISHOP, T. et.al. The Production of Biomethane from the Anaerobic Digestion of Microalgae. SINGH, Lalit Kumar a Gaurav CHAUDHARY, ed. *Advances in Biofeedstocks and Biofuels* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2017, 2017-06-02, s. 177-200 [cit. 2021-5-30]. ISBN 9781119117551. Dostupné z: doi:10.1002/9781119117551.ch7
18. KUMAR, S. S. et.al. Bioelectricity generation using sulphate-reducing bacteria as anodic and microalgae as cathodic biocatalysts. *Biofuels* [online]. 2018, 10(1), 81-86 [cit. 2021-6-30]. ISSN 1759-7269. Dostupné z: doi:10.1080/17597269.2018.1426161
19. VUPPALADADIYAM, A. K. et al. Impact of Flue Gas Compounds on Microalgae and Mechanisms for Carbon Assimilation and Utilization. *ChemSusChem* [online]. 2018, 11(2), 334-355 [cit. 2021-4-17]. ISSN 18645631. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.20170161120.
20. LAM, M. K. et.al. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* [online]. 2010, 28(4), 500-518 [cit. 2021-6-30]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2010.03.002
21. Studentská vědecká odborná činnost 2017/2018: sborník příspěvků. Pardubice : Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice, 2017/2018. ISBN 978-80-7560-157-5.
22. BISEN, P. S. et.al. Biodiesel production with special emphasis on lipase-catalyzed transesterification. *Biotechnology Letters* [online]. 2010, 32(8), 1019-1030 [cit. 2021-6-30]. ISSN 0141-5492. Dostupné z: doi:10.1007/s10529-010-0275-z
23. BAADHE, R.R. et.al. Lipase-Catalyzed Biodiesel Production. *Bioenergy Research: Advances and Applications* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 119-129 [cit. 2021-6-30]. ISBN 9780444595614. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-59561-4.00008-5
24. GAO, Y., TAN, T., NIE, K., WANG, F.. Immobilization of Lipase on Macroporous Resin and Its Application in Synthesis of Biodiesel in Low Aqueous Media. *Chinese Journal of Biotechnology* [online]. 2006, 22(1), 114-118 [cit. 2021-6-30]. ISSN 18722075. Dostupné z: doi:10.1016/S1872-2075(06)60008-3
25. KÖSE, Ö. Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. *Bioresource Technology* [online]. 83(2), 125-129 [cit. 2021-6-30]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/S0960-8524(01)00203-6
26. TAN, T. et.al. Biodiesel production with immobilized lipase: A review. *Biotechnology Advances* [online]. 2010, 28(5), 628-634 [cit. 2021-6-30]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2010.05.012
27. LOTERO, M. et.al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:5353–63.
28. WANG, Y. et.al. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *J Mol Catal A: Chem* 2006;252:107–12.
29. YAN, S. et.al. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl Catal A* 2009;353:203–12
30. FELIZARDO, P. et.al.. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage* 2006;26:487–94.
31. GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresour Technol* 1999;70:249–53.

32. OKU, T. et.al. Method of producing of fatty alkyl esters and/or glycerine and fatty acid alkyl ester-containing composition. PCT Application No WO2005/021697; 2005
33. MENEGAZZO, M.L., FONSECA, G.G. Biomass recovery and lipid extraction processes for microalgae biofuels production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2019, 107, 87-107 [cit. 2021-6-30]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2019.01.064
34. KULKARNI, M. G. Waste cooking oil — an economical source for biodiesel: a review. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:2901–13.
35. SUAREZ P. et.al. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. *Quim Nova* 2007;30:667–76.
36. MEHER, L., VIDYASAGAR, D. et.al. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2006, 10(3), 248-268 [cit. 2021-6-30]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2004.09.002
37. GUAN, G, KUSAKABE,K. et.al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel* [online]. 2009, 88(1), 81-86 [cit. 2021-6-30]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2008.07.021
38. TODOROVIĆ, Z. B. et.al. The effects of cosolvents on homogeneously and heterogeneously base-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Fuel* [online]. 2013, 107, 493-502 [cit. 2021-6-30]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2012.11.049
39. GUAN, G, KUSAKABE,K. et.al. Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2009, 146(2), 302-306 [cit. 2021-6-30]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2008.10.009
40. PITT, F. D. et.al. Purification of residual glycerol recovered from biodiesel production. *South African Journal of Chemical Engineering* [online]. 2019, 29, 42-51 [cit. 2021-6-30]. ISSN 10269185. Dostupné z: doi:10.1016/j.sajce.2019.06.001
41. GERPEN, J.V. 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.* 86, 1097–1107.
42. POSADA-DUQUE, J. 2010. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. *Ing.Univ. Bogotá (Colombia)* 14 (1), 9–27
43. CONTRERAS-ANDRADE, I. et.al. Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by <sup>1</sup>H NMR. *Fuel Processing Technology* [online]. 2015, 132, 99-104 [cit. 2021-6-30]. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2014.12.016
44. WAN, N. et.al. 2014. Recovery and purification of crude glycerol from vegetable. *Oil Transesterificat.: Rev.* 44 (3), 250–267.
45. ABDUL, R. et.al. Two-Step Purification of Glycerol as a Value Added by Product From the Biodiesel Production Process. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2019, 7 [cit. 2021-6-30]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2019.00774
46. TAN, H.W. et.al. Glycerol production and its application as a raw material: a review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 118–127.
47. ATADASHI, I.M. et.al.. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy* [online]. 2011, 36(2), 437-443 [cit. 2021-6-30]. ISSN 09601481. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2010.07.019

48. ATADASHI, I.M. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal* [online]. 2015, 54(4), 1265-1272 [cit. 2021-6-30]. ISSN 11100168. Dostupné z: doi:10.1016/j.aej.2015.08.005
49. RACKLEY, S. A. Adsorption capture systems. *Carbon Capture and Storage* [online]. Elsevier, 2017, 2017, s. 151-185 [cit. 2021-6-30]. ISBN 9780128120415. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-812041-5.00007-6
50. JAKUBIKOVA, B., KOVANDA, F. Utilization of layered double hydroxides in medical applications. *Chem. Listy* 2010, 104, 906–912.
51. JAWAD, A. et.al. Selective removal of heavy metals by hydrotalcites as adsorbents in diverse wastewater: Different intercalated anions with different mechanisms. *J. Clean Prod.* 2019, 211, 1112–1126.
52. LINARES, C.F. The influence of hydrotalcite and cancrinite-type zeolite in acidic aspirin solutions. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 74, 105–110.
53. LEON-VALLEJO, A.M. et.al. Synthesis of cotton fibers impregnated with bactericidal hydrotalcites to be used in medical textile supplies. *MRS Adv.* 2017, 2, 3787–3795.54. 1081.
54. GUPTA, S. et.al. Role of hydrotalcites cations in thermal stabilization of poly (vinyl chloride). *Int. J. Polym. Mater.* 2012, 61, 124–135.
55. OBALOVÁ, L. Materiály na bázi hydrotalcitu pro katalytický rozklad N<sub>2</sub>O. Ostrava : Vysoká škola báňská - Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2008. 978-80-248-1884-9.
56. COENEN, K. et.al. Chemisorption of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on hydrotalcites for sorption-enhanced water-gas-shift processes. *Energy Proc.* 2017, 114, 2228–2242.
57. HÁJEK, M., VÁVRA, A., MÜCK, J. Butanol as a co-solvent for transesterification of rapeseed oil by methanol under homogeneous and heterogeneous catalyst. *Fuel* [online]. 2020, 277 [cit. 2021-6-30]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2020.118239
58. ABELLO, S. et.al. Aldol condensations over reconstructed mg-al hydrotalcites: Structure-activity relationships related to the rehydration method. *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 728–739.
59. VEDRINE, J.C. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. místo neznámé : Elsevier Books, 2018. ISBN 0128116315.
60. CHEN, R. et.al. Effect of coprecipitation method on Mg–Al hydrotalcite properties: application in the synthesis of diethylene glycol di-(methyl carbonate). *Journal of the Iranian Chemical Society* [online]. 2020, 17(10), 2507-2513 [cit. 2021-6-30]. ISSN 1735-207X. Dostupné z: doi:10.1007/s13738-020-01945-8
61. CHOUDARY, B.M. et.al. The first example of michael addition catalysed by modified mg-al hydrotalcite. *J. Mol. Catal. A Chem.* 1999, 146, 279–284.
62. ROZOV, K. et.al. Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite–pyroaurite solid-solution series. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010, 40(8), 1248-1254 [cit. 2021-6-30]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.031
63. LOZANO, R.P. et.al. A new zn-al hydrotalcite polytype from el soplao cave (cantabria, spain). *Am. Miner.* 2012, 97, 513–523.
64. COMELLI, N.A. et.al. Preparation and characterisation of calcined Mg/Al hydrotalcites impregnated with alkaline nitrate and their activities in the combustion of particulate matter. *Applied Clay Science.* 2012.
65. HE, J. et.al. *Layer. Double Hydroxides* 119, 89–119 (2006)
66. KANEZAKI, E. *Interface Sci. Technol.* 1, 345–373 (2004)

67. RAO, M. et.al. Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin* [online]. 2005, 40(2), 347-359 [cit. 2021-6-30]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2004.10.007
68. PRINETTO, F. et.al. Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2000, 39(1-2), 229-247 [cit. 2021-6-30]. ISSN 13871811. Dostupné z: doi:10.1016/S1387-1811(00)00197-9
69. CORAL, N., BRASIL, H. et.al. Microwave-modified hydrotalcites for the transesterification of soybean oil, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 11 (2019), 49-53
70. MACALA, G. S. et.al, Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production. *Catalysis Letters* [online]. 2008, 122(3-4), 205-209 [cit. 2021-6-30]. ISSN 1011-372X. Dostupné z: doi:10.1007/s10562-008-9480-y
71. PRADO, R. G. et al. Multivariate Method for Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Calcined Mg–Al Layered Double Hydroxide as Catalyst. *Catalysis Letters* [online]. 2014, 144(6), 1062-1073 [cit. 2021-6-30]. ISSN 1011-372X. Dostupné z: doi:10.1007/s10562-014-1252-2
72. GUTIÉRREZ-ORTEGA, N. et.al. Use of Co/Fe-Mixed Oxides as Heterogeneous Catalysts in Obtaining Biodiesel. *Catalysts* [online]. 2019, 9(5) [cit. 2021-6-30]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal9050403
73. YUSUFF, A. S. et.al. Synthesis and characterization of anthill-eggshell-Ni-Co mixed oxides composite catalyst for biodiesel production from waste frying oil. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* [online]. 2019, 13(1), 37-47 [cit. 2021-6-30]. ISSN 1932104X. Dostupné z: doi:10.1002/bbb.1914
74. SMOLÁKOVÁ, L. et.al. Catalytic behavior of Mg–Al and Zn–Al mixed oxides in the transesterification of rapeseed oil: comparison of batch and fixed bed reactors. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* [online]. 2017, 121(1), 209-224 [cit. 2021-6-30]. ISSN 1878-5190. Dostupné z: doi:10.1007/s11144-017-1156-4
75. KAUR, N. One-pot transesterification and esterification of waste cooking oil via ethanolysis using Sr: Zr mixed oxide as solid catalyst. *RSC Adv* [online]. 2014, 4(82), 43671-43681 [cit. 2021-6-30]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA07178F
76. XU, S. et.al. Mg–Fe mixed oxides as solid base catalysts for the transesterification of microalgae oil. *RSC Advances* [online]. 2015, 5(87), 71278-71286 [cit. 2021-6-30]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C5RA14144C
77. LU, Y.Z.Z. et.al. CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel. *Bioresource Technology* [online]. 2015, 190, 438-441 [cit. 2021-6-30]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2015.02.046
78. HÁJEK, M., TOMÁŠOVÁ, A. et.al. Statistical evaluation of the mutual relations of properties of Mg/Fe hydrotalcites and mixed oxides as transesterification catalysts. *Applied Clay Science* [online]. 2018, 154, 28-35 [cit. 2021-6-30]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2017.12.039
79. DHAWAN, M. S., YADAV, G.D. Insight into a catalytic process for simultaneous production of biodiesel and glycerol carbonate from triglycerides. *Catalysis Today* [online]. 2018, 309, 161-171 [cit. 2021-6-30]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2017.08.020

80. MOLAEI DEHKORDI, A. Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts. *Fuel Processing Technology* [online]. 2012, 97, 45-51 [cit. 2021-4-30]. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2012.01.010
81. ZENG, H., FENG, Z., DENG, X., LI, Y. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. *Fuel* [online]. 2008, 87(13-14), 3071-3076 [cit. 2021-6-30]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2008.04.001
82. TAJUDDIN, N. et al. Alkali-Free Zn–Al Layered Double Hydroxide Catalysts for Triglyceride Transesterification. *Catalysts* [online]. 2018, 8(12) [cit. 2021-6-30]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal8120667
83. NAVAJAS, A., CAMPO, I., MORAL, A. et al. Outstanding performance of rehydrated Mg–Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel. *Fuel* [online]. 2018, 211, 173-181 [cit. 2021-6-30]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2017.09.061
84. NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. et al. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2008, 341(1-2), 77-85 [cit. 2021-5-30]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2008.02.020
85. MALIŠOVÁ, M. et al. Transesterification of Camelina sativa Oil Catalyzed by Mg/Al Mixed Oxides with Added Divalent Metals. *ACS Omega* [online]. 2020, 5(49), 32040-32050 [cit. 2021-5-30]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.0c04976
86. FRAILE, J. M. et al. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg–Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2009, 364(1-2), 87-94 [cit. 2021-5-30]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2009.05.031
87. FRAILE, J. M. et al. The basicity of mixed oxides and the influence of alkaline metals: The case of transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2010, 387(1-2), 67-74 [cit. 2021-4-30]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2010.08.002
88. BLONDEL, D. (2020). [online]. Dostupné z: <https://www.olympus-ims.com/cs/insight/understanding-x-ray-fluorescence-how-does-xrf-work/>, [cit. 17.2.2021]
89. Metody atomové spektrometrie. [online]. Dostupné z: [https://web.vscht.cz/~koplkr/6\\_FA\\_atomová\\_%20spektrometrie.pdf](https://web.vscht.cz/~koplkr/6_FA_atomová_%20spektrometrie.pdf), [cit. 17.2.2021]
90. LOUB, J. Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce. [s.l.]: SPN, 1987. 92. 1067.
91. DUTROW, L.B. CLARK, M.C. [online]. Dostupné z: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html), [cit. 17.2.2021]
92. Otruba, V. (2015). Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Kurz ICP-MS/OES, VIII: ICP-MS.
93. [online]. Dostupné z: [https://cs.qaz.wiki/wiki/Photoelectric\\_flame\\_photometer](https://cs.qaz.wiki/wiki/Photoelectric_flame_photometer), [cit. 17.2.2021]
94. ISHII, T., KYOTANI, T., Science, M., & Carbon, E. (2016). Temperature Programmed Desorption Temperature Programmed Desorption Surface Inorganic Chemistry and Heterogeneous Catalysis.
95. KUBÍNEK, R., ŠAFÁŘOVÁ, K., VŮJTEK, M. (2011). Skripta: Elektronová mikroskopie. 1–51.

96. BULÁNEK, R. Povrchové jevy na pevných látkách. Pardubice: Univerzita Pardubice, [2015], 1 online zdroj (116 stran). ISBN 978-80-7395-908-1.
97. KLOUDA, P.. Moderní analytické metody. Ostrava : Nakladatelství Pavel Klouda, 2003. 80-86369-07-2.
98. BRAITHWAITE, A., SMITH, F.J. Gas chromatography. Chromatographic Methods [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999, 1999, s. 165-257 [cit. 2021-6-30]. ISBN 978-0-7514-0158-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-0599-6\_5, [cit. 17.2.2021]
99. [online]. Dostupné z: <https://www.amazon.com/220-94846-42-GC-2010-Plus-Chromatograph-Shimadzu/dp/B0732GSWBW>, [cit. 17.2.2021]
100. FROLICH, K., HÁJEK, M. et.al. The long-term catalytic performance of mixed oxides in fixed-bed reactors in transesterification. Katedra Fyzikální chemie, Fakulta Chemicko-technologická, Univerzita Pardubice.
101. [online]. Dostupné z: <https://sciencealpha.com/cs/sodium-oxide-characteristics-properties-and-production-chemical-reactions/>, [cit. 17.2.2021]
102. BERGADÀ, O. et.al. Adsorption of Carbon Dioxide in Several Aged Hydrotalcites and Calcined Hydrotalcites: Influence of Microwave Irradiation during the Ageing Step on Their Basic Properties. Adsorption Science & Technology [online]. 2016, 25(3-4), 143-154 [cit. 2021-4-30]. ISSN 0263-6174. Dostupné z: doi:10.1260/026361707782398191
103. SMOLÁKOVÁ, L., FROLICH, K. et.al. Determination of basic sites in Mg–Al mixed oxides by combination of TPD-CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption calorimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry [online]. 2017, 127(3), 1921-1929 [cit. 2021-4-30]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-016-5851-6
104. HÁJEK, M. et.al. Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. Chemical Engineering Journal [online]. 2015, 263, 160-167 [cit. 2021-4-30]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.11.006
105. ARHZAF, S. et.al. Effect of Mg/Al molar ratio on the basicity of Mg-Al mixed oxide derived from Mg-Al hydrotalcite. Mediterranean Journal of Chemistry [online]. 2020, 10(6), 625-633 [cit. 2021-6-30]. ISSN 2028-3997. Dostupné z: doi:10.13171/mjc10602007021464sa
106. HÁJEK, M., TOMÁŠOVÁ, A. et.al. Statistical evaluation of the mutual relations of properties of Mg/Fe hydrotalcites and mixed oxides as transesterification catalysts. Applied Clay Science [online]. 2018, 154, 28-35 [cit. 2021-4-30]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2017.12.039
107. [online]. Dostupné z: [https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en\\_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-s/S25560.pdf](https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-s/S25560.pdf), [cit. 17.2.2021]
108. [online]. Dostupné z: [https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en\\_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-s/S25560.pdf](https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/education/regulatory-documents/sds/chemicals/chemicals-s/S25560.pdf), [cit. 17.2.2021]
109. [online]. Dostupné z: [https://www.fishersci.co.uk/chemicalProductData\\_uk/wercs?itemCode=10577182&lang=EN](https://www.fishersci.co.uk/chemicalProductData_uk/wercs?itemCode=10577182&lang=EN), [cit. 17.2.2021]