

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra fyzikální chemie

**Studium struktury a možnosti použití směsných oxidů
připravených z hydrotalcitů pro valorizaci alkoholů**

Disertační práce

Autor: Ing. Jáchym Mück

Vedoucí práce: Doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.

2023

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

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

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

V Pardubicích dne 15.6.2023

Ing. Jáchym Mück

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé disertační práce doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a čas věnovaný při zpracování této disertační práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Karlu Frolichovi, Ph.D. za odborné rady při psaní publikací a zpracování dat z pokročilých charakterizačních metod. Velké díky patří také společnosti ORLEN UniCRE a.s. za možnost využití její infrastruktury a jejím zaměstnancům za cenné rady a vřelý přístup po celou dobu studia. Jmenovitě pak především Ing. Jaroslavu Kocíkovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Kolenovi, CSc. a Lence Bozděchové. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své manželce, rodině a přátelům za podporu a trpělivost během celého studia.

Abstrakt

Disertační práce se zabývá syntézou, charakterizací a testováním směsných oxidů s různým chemickým složením ve valorizaci alkoholů a studiem možností použití butanolu jako kosolventu v transesterifikaci řepkového oleje. Směsné oxidy byly připraveny kalcinací hydrotalcitů, které byly syntetizovány pomocí koprecitační metody. Nejprve byl studován vliv složení MgAl a MgFe směsných oxidů dopovaných o další přechodový kov (Co, Ni, Cu, Mn, a Cr) na strukturu a katalytickou aktivitu ve valorizaci etanolu na látky s vyšší přidanou hodnotou. Reakce byla studována v mikro průtokovém reaktoru se zaměřením na analýzu vznikajících reakčních produktů, zejména butanol, hexanol, acetaldehyd, ethyl-acetát, atd. Na základě detailní analýzy produktů bylo navrženo reakční schéma jejich vzniku. Byl popsán vliv teploty a přechodového kovu na konverzi etanolu, selektivitu (a výtěžek) k vybraným produktům. Dále byl zkoumán vliv butanolu (produkt valorizace etanolu) jako kosolventu na transesterifikační reakci metanolu s řepkovým olejem za různých molárních poměrů složek, reakční teploty a množství katalyzátoru s použitím katalyzátoru homogenního (KOH) a heterogenního (MgFe směsný oxid). Posledním cílem bylo studium vlivu zinku v CuZnAl směsném oxidu na strukturní a texturní vlastnosti a katalytickou aktivitu při hydrogenolýze glycerolu (vzniká jako vedlejší produkt při transesterifikaci) na propan-1,2-diol.

Klíčová slova

Hydrotalcity, směsné oxidy, valorizace alkoholů, etanol, glycerol, butanol

Abstract

The doctoral thesis focuses on the synthesis, characterization, and testing of mixed oxides with different chemical compositions for the valorisation of alcohols. The interest was also focused on the investigation of using butanol (a product of ethanol valorisation) as a co-solvent in the transesterification of rapeseed oil. The mixed oxides were prepared by calcination of hydrotalcites, which were synthesized by a co-precipitation method. Firstly, the effect of the chemical composition of MgAl and MgFe mixed oxides doped with transition metals (Co, Ni, Cu, Mn, and Cr) on the structure and catalytic activity in ethanol valorisation was studied. The reactions were carried out in a microflow reactor at different reaction temperatures. The reaction scheme for the valorisation of ethanol using mixed oxides was proposed on the base of a detailed analysis of the products. Another task was to study the effect of butanol (a product of ethanol valorisation) on the transesterification reaction of methanol with rapeseed oil, considering different molar ratios of components, reaction temperatures, catalyst masses, and the use of homogeneous (KOH) and heterogeneous (MgFe mixed oxide) catalysts. The last task was to study the effect of zinc in CuZnAl mixed oxide on the structural and textural properties and catalytic activity in the hydrogenolysis of glycerol to propane-1,2-diol.

Keywords

Hydrotalcite, mixed oxides, valorisation of alcohols, ethanol, glycerol, butanol

Publikované výsledky se vztahem ke studované problematice

Publikace I

K. Frolich, Z. Tišler, **J. Mück**, L. Skuhrovcová, The parameters of Mg/Fe(Al) layered double hydroxides/mixed oxides related to the synthesis, Scientific Papers of the University of Pardubice, (2023)

Publikace II

J. Mück, J. Kocík, M. Hájek, Z. Tišler, K. Frolich, A. Kašpárek, Transition metals promoting Mg-Al mixed oxides for conversion of ethanol to butanol and other valuable products: Reaction pathways, Applied Catalysis A: General, volume 626 (2021), IF: 5,723, Q1, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118380>

Publikace III

J. Mück, J. Kocík, K. Frolich, J. Šimek, M. Michálková, M. Hájek, Transition metal promoted Mg-Fe mixed oxides for conversion of ethanol to valuable products, volume 8 (2023), IF: 4,132, Q2, <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00182>

Publikace IV

M. Hájek, A. Vávra, **J. Mück**, Butanol as a co-solvent for transesterification of rapeseed oil by methanol under homogeneous and heterogeneous catalyst, Fuel, volume 277 (2020), IF: 6,609, Q1, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118239>

Publikace V

K. Frolich, J. Kocík, **J. Mück**, J. Kolena, L. Skuhrovcová, The role of Zn in Cu-Zn-Al mixed oxide catalyst and its effect on glycerol hydrogenolysis, Molecular catalysis, volume 53 (2022), IF: 5,089, Q2, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112796>

Příspěvky prezentované na konferencích

1. **J. Mück**, J. Kocík, K. Frolich; Transformation of ethanol to higher alcohols by heterogeneous catalysts; 9th Czech-Polish Catalytic Symposium, Ostrava (2020)
2. **J. Mück**, J. Kocík, M. Hájek, K. Frolich; The potential of MgAl mixed oxides for production of petrochemicals with add value from ethanol, Katalytický seminář IV, online MS Teams (2021)

3. **J. Mück**, J. Kocík, M. Hájek, K. Frolich; Transformation of ethanol to higher alcohols by transition metal promoted Mg-Al mixed oxides in flow reactor; 8. mezinárodní chemicko-technologická virtuální konference, On-line (2021)
4. **J. Mück**, J. Kocík, M. Hájek, K. Frolich; The influence of transition metals in MgAl mixed oxides on conversion of ethanol to valuable products: reaction pathways; 16th SDEWES Conference; Dubrovnik (2021)
5. **J. Mück**, J. Kocík, M. Hájek, K. Frolich; Transformation of ethanol to valuable products by Mg-Al mixed oxides doped by transition metals; 52. Symposium on catalysis; Praha (2021) **Poster**
6. **J. Mück**, J. Kocík, K. Frolich, M. Hájek, Potential of mixed oxides with transition metal in ethanol valorisation, 10th Czech-Polish Catalytic Symposium, Ostrava (2022)
7. **J. Mück**, J. Kocík, M. Hájek, K. Frolich, Valorisation of glycerol to propane-1,2-diol with heterogeneous oxide catalysts based on copper, 17th SDEWES Conference, Paphos (2022)

Stáže

1. Orlen UniCRE Litvínov, Doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D., Ing. Jaroslav Kocík, Ph.D. Říjen 2019 – Duben 2023 (celkem 85 týdnů)
2. Studijní stáž – Univerzita La Laguna Tenerife, Prof. Maria Emma Borges Chinea, Dr. Hector de Paz Carmona – 7.9.2022 – 6.10.2022

Cíle práce

- Připravit a charakterizovat hydrotalcity a směsné oxidy s různým složením a molárním poměrem kovů (MgAl, MgFe, CuZnAl).
- Popsat vliv přídavku přechodového kovu (Co, Ni, Cu, Mn, Cr) na (i) strukturu MgAl a MgFe směsných oxidů a (ii) produkty valorizace etanolu (butanol, acetaldehyd, ethylacetát) v mikro průtokovém reaktoru za rozdílných reakčních teplot a porovnat s výsledky bez přídavku přechodového kovu.
- Stanovit možnosti použití butanolu jako kosolventu při transesterifikaci řepkového oleje za použití katalýzy heterogenní (MgFe směsné oxidy) a homogenní (KOH) s různými reakčními podmínkami.
- Použít CuZnAl směsné oxidy s různým molárním poměrem zinku jako katalyzátory v hydrogenolýze glycerolu na propan-1,2-diol ve vsádkovém reaktoru.
- Popsat vliv zinku na strukturu CuZnAl směsných oxidů, velikost částic mědi na povrchu a katalytickou aktivitu v hydrogenolýze glycerolu.

Obsah

1	Úvod.....	12
2	Hydrotalcity	14
2.1	Kalcinace hydrotalcitů a vznik směsných oxidů	16
3	Valorizace etanolu.....	17
3.1	Vliv přechodového kovu na strukturu (TM)MgAl MO a aMO.....	20
3.2	Vliv přechodového kovu na strukturu (TM)MgFe MO a aMO.....	23
3.3	Katalytické vlastnosti (TM)MgAl a (TM)MgFe aMO ve valorizaci etanolu.....	25
4	Možnosti použití butanolu připraveného z etanolu.....	30
4.1	Použití butanolu jako kosolventu v transesterifikaci řepkového oleje	32
5	Valorizace glycerolu	35
5.1	Vliv změny molárního poměru zinku na strukturu.....	37
5.2	Vliv změny molárního poměru zinku na katalytickou aktivitu	40
6	Závěr	42
7	Seznam použité literatury.....	44

Seznam obrázků

Obr. 1 Vrstevnatá struktura hydrotalcitu a základní stavební buňka [19].....	14
Obr. 2 TGA křivky CuZnAl (nalevo) a (TM)MgAl (napravo) hydrotalcitů.....	17
Obr. 3 Navržené reakční schéma Guerbetovy reakce s možnými vedlejšími reakcemi prezentované v publikaci III.....	18
Obr. 4 Difraktogramy připravených materiálů: hydrotalcit (A), směsný oxid (B), redukovaný směsný oxid (C).....	20
Obr. 5 CO ₂ TPD (A) a NH ₃ TPD (B) křivky (TM)MgAl aMO a normované TPD křivky	22
Obr. 6 H ₂ -TPR křivky MgFe MO s TM.....	24
Obr. 7 Hodnoty konverze etanolu při teplotě 280,300 a 350 °C pro (TM)MgFe aMO	28
Obr. 8 Výtěžky jednotlivých produktů valorizace etanolu pro vybrané (TM)MgFe aMO při teplotách 280,300 a 350 °C	29
Obr. 9 Schéma transesterifikace triglyceridů s metanolem [54]	31
Obr. 10 Závislost $w_{\text{esterů}}$ v EP na reakční době pro různé molární poměry alkoholů k oleji při 60 °C a 0,8 % hm. katalyzátoru k oleji.....	33
Obr. 11 XRD difraktogramy MgFe směsných oxidů	34
Obr. 12 Reakční schéma hydrogenolýzy glycerolu [7].....	36
Obr. 13 XRD difraktogramy CuZnAl hydrotalcitů (LDH), směsných oxidů (MO) a aktivovaných (redukovaných) směsných oxidů (aMO)	38
Obr. 14 Závislost parametrů S_{Cu} a $d_{\text{v.s.}}$ na molárním poměru Zn/(Cu+Al).....	40
Obr. 15 Závislost konverze glycerolu a selektivity k propan-1,2-diolu na molárním poměru Zn/(Cu+Al) pro CuZnAl aMO	41

Seznam tabulek

Tab. 1 Stanovená koncentrace a hustota kyselých a bazických center u (TM)MgAl aMO	22
Tab. 2 Konverze etanolu (X_E) a selektivita k butanolu (S_B) pro (TM)MgAl aMO při různých reakčních teplotách (280, 300 a 350 °C; b – na počátku, e – na konci)	26
Tab. 3 Průměrná změna oxidačního stavu Cu v CuZnAl MO	39

Seznam zkratk a symbolů

aMO	Aktivovaný (redukovaný) směsný oxid
BE	Butyl ester
CAS	Koncentrace kyselých center
CBA	Koncentrace bazických center
DAS	Hustota kyselých center
DBS	Hustota bazických center
EP,GP	Esterová fáze, glycerolová fáze
FAME, MEŘO	Methylester řepkového oleje
HT, LDH	Hydrotalcitová forma
M, B a O	Metanol, butanol a řepkový olej
ME	Metyl ester
MO	Směsný oxid
PVC	Polyvinylchlorid
RT	Reakční teplota
TGA	Termogravimetrická analýza
TM	Přechodový kov
TPD	Teplotně programovaná desorpce
TPR	Teplotně programovaná redukce
X, S a Y	Konverze, selektivita a výtěžek
XRD	Rentgenová difrakční analýza

1 Úvod

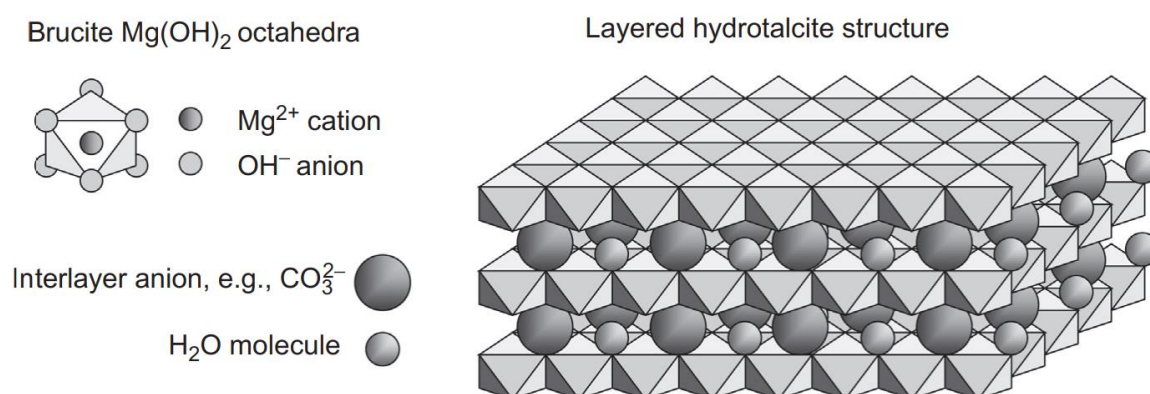
Rostoucí povědomí o environmentální problematice, klesající zásoby fosilních surovin (ropa, uhlí, zemní plyn) a snaha vymanit se ze surovinové závislosti na jiných státech, u kterých hrozí politická nestabilita či možnost uvalení sankcí za nedodržování mezinárodních dohod vede k podpoře výzkumu a zavádění do technické praxe látek pocházející z obnovitelných zdrojů. Průmyslově zajímavé látky z obnovitelných zdrojů lze připravit řadou odlišných (bio)chemických či termochemických metod, mezi které patří například fermentace cukrů, pyrolýza biomasy, transesterifikace olejů a tuků či hydrolýza celulózy. Jednou velkou skupinou obnovitelných zdrojů jsou biopaliva. Biopaliva se z hlediska suroviny použité na jejich přípravu aktuálně nejčastěji dělí na konvenční (vyráběna z plodin potravinářského průmyslu) a moderní (nepotravinářská biomasa) [1]. Mezi nejznámější a nejpoužívanější biopaliva patří etanol, který se vyrábí fermentací cukrů a estery mastných kyselin (FAME – fatty acid methyl esters) vznikající transesterifikací rostlinných olejů, či živočišných tuků. Vedlejším produktem transesterifikace je glycerol mající také řadu významných aplikací [2, 3]. Vyrobený etanol, FAME a glycerol mohou také sloužit jako výchozí suroviny pro výrobu dalších komerčně důležitých látek. Z etanolu lze připravit například acetaldehyd, ethyl-acetát, butanol, hexanol a další [4-6]. Z glycerolu pak například propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, ethan-1,2-diol, akrolein, karboxylové kyseliny a další [7, 8]. Tyto látky jsou důležité, protože nacházejí uplatnění v řadě průmyslových oborů, jako je chemický, potravinářský, farmaceutický či oděvní.

Nedílnou součástí celého chemického průmyslu jsou katalyzátory, bez nichž by nebylo možné celou řadu chemických procesů vůbec realizovat. Katalyzátory jsou látky, které dle definice pozitivně ovlivňují rychlost termodynamicky uskutečnitelné chemické reakce, aniž by změnily svou formu. Látky s opačným efektem (snižující rychlost reakce) se označují jako inhibitory. Přibližně 90 % produktů chemického průmyslu je vyráběno katalytickými procesy (zpracování ropy – krakování, alkylace; výroba plastů – PVC, polyethylen, polypropylen; výroba amoniaku, transesterifikace olejů) [9]. Krom chemického průmyslu však zasahují katalyzátory téměř do všech sfér lidské činnosti, například: ekologie (katalyzátory pro snižování škodlivých látek ve výfukových plynech automobilů), potravinářský průmysl (výroba ztužených tuků) a mnoho dalších. Dle typu chemické reakce, kterou katalyzátor urychluje, lze katalyzátory dělit na oxidačně-redukční, acido-bazické, komplexotvorné, fotokatalyzátory, enzymatické a další. Z hlediska skupenství katalyzátoru vůči vstupním reakčním komponentám na katalyzátory homogenní a heterogenní. Výhodou homogenních katalyzátorů je jejich vysoká aktivita (každá

molekula je aktivním centrem), jednodušší popis chování a studium kinetiky katalyzované reakce. Nevýhodou je pak složité oddělování z reakční směsi a obecně nižší teplotní stabilita než heterogenních katalyzátorů. Použití heterogenních katalyzátorů má řadu výhod jako je snadná separace z reakční směsi, možnost existence více druhů aktivních center na povrchu katalyzátoru, možnosti prostorové selektivity a mnoho dalších. Nevýhodou je složitější popis chování katalyzátoru, snížení reakční rychlosti reakce vlivem transportu hmoty a tepla k aktivním centřům na povrchu, stabilita a deaktivace katalyzátoru a obecně nutnost použití energeticky náročnějších podmínek reakce (vyšší teplota, tlak, koncentrace výchozích látek) [10, 11]. Z hlediska rozložení aktivních center v katalyzátoru dělíme katalyzátory na objemové a nanosené (aktivní složka se nachází na povrchu nosiče většinou s vysokou hodnotou specifického povrchu). Mezi nejznámější heterogenní katalyzátory patří například: ušlechtilé kovy (Pt, Pd, Ru) [12, 13], zeolity [12, 14], oxidy (V_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2) [15], směsné oxidy (MgAl, MgFe, CuZnAl) [16, 17], přechodové kovy (Raney-Ni, Cu, Co) [7, 18] a další.

2 Hydrotalcity

Hydrotalcity (zkratka HT, či LDH – layered double hydroxides) jsou přírodní či syntetické látky s charakteristickou vrstevnatou strukturou, které se řadí do skupiny aniontových jíílů. Synteticky připravené hydrotalcity se vyznačují vyšší čistotou a homogenitou. Z krystalografického hlediska je struktura odvozena od oxidu hořečnatého (brucitu). Základní stavební jednotkou hydrotalcitu je kationt hořčíku (Mg^{+II}), kolem kterého je oktaedricky koordinováno šest hydroxidových aniontů. Spojením základních stavebních jednotek vznikají souvislé ploché vrstvy, které jsou vzájemně svázány vodíkovými vazbami. Ve struktuře hydrotalcitu je část kationtů hořčíku nahrazena trojmocnými kationty hliníku (Al^{+III}). Díky tomu získává tato vrstva kladný náboj a nazývá se „kationtová“. Proto, aby byl materiál elektroneutrální, musí být kladný náboj vrstev (kationtových) kompenzován anionty (A^{n-}) v prostoru mezi vrstvami, tyto prostory pak nazýváme aniontové vrstvy. Velikost aniontové vrstvy je závislá především na druhu kompenzujícího aniontu, jejich prostorové orientaci, ale také na molárním poměru dvojmocného a trojmocného kationtu. V prostoru aniontové vrstvy se také nachází molekuly vody. Schéma základní stavební jednotky a struktury hydrotalcitu je zobrazena na Obr. 1.



Obr. 1 Vrstevnatá struktura hydrotalcitu a základní stavební buňka [19]

Deriváty hydrotalcitu se nazývají hydrotalcitové materiály (pro zjednodušení je v tomto textu používán pouze název hydrotalcity). U těch je atom hořčíku nahrazen jiným atomem se stejným mocenstvím a přibližně stejným iontovým poloměrem jaký má Mg^{+II} (např.: Zn^{+II} , Co^{+II} , Cu^{+II} , Ni^{+II}). Kationty s výrazně odlišným iontovým poloměrem netvoří hydrotalcity s vrstevnatou strukturou. Hydrotalcity lze připravit jen v určitém intervalu molárního poměru kovů, který se u různých druhů hydrotalcitů může lišit, např. MgAl hydrotalcit lze připravit v intervalu přibližně 2 až 4 pro Mg^{+II}/Al^{+III} [20]. Vazby mezi kompenzujícími anionty a kationtovou vrstvou jsou poměrně slabé a vhodnou volbou podmínek může dojít k záměně kompenzujících

aniontů za jiné. Mezi běžné anorganické anionty patří například CO_3^{II} , NO_3^{I} , Cl^{I} , SO_4^{II} , dále byly připraveny hydrotalcity obsahující například: heteropolykyseliny ($(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{\text{3-}}$) nebo organické kyseliny (malonová, adipová) [21, 22]. Důležitými parametry hydrotalcitů jsou mřížkové parametry a_{HT} a c_{HT} . Parametr a_{HT} udává průměrnou vzdálenost mezi dvěma kovovými kationty a parametr c_{HT} udává hodnotu trojnásobku průměrné vzdálenosti mezi středy dvou sousedních kationtových vrstev.

Zájem o hydrotalcity v posledních letech vykazuje rostoucí trend, o čemž svědčí jak množství výzkumných výsledků (publikací), tak řada průmyslových patentů. Hydrotalcity se uplatnily v celé řadě oborů lidské činnosti. V chemickém průmyslu jsou využívány jako neutralizační aditiva, retardéry hoření, či složky stabilizačních směsí pro výrobu a zpracování polyvinylchloridu (PVC). Pro námi studovanou oblast heterogenní katalýzy lze tyto materiály použít (i) jako katalyzátory, (ii) nosiče katalyzátorů, či (iii) prekurzory pro přípravu směsných oxidů. Další uplatnění našly hydrotalcity v dekontaminačních a sorpčních procesech (SO_2 , NO_2 , fenoly, oleje), jako antacida či nosiče rozmanitých látek, například léčiv, hnojiv, herbicidů, pesticidů a dalších. Výhodou hydrotalcitů je jejich nízká toxicita, biokompatibilita, poměrně levná výroba a snadná dostupnost [20, 23].

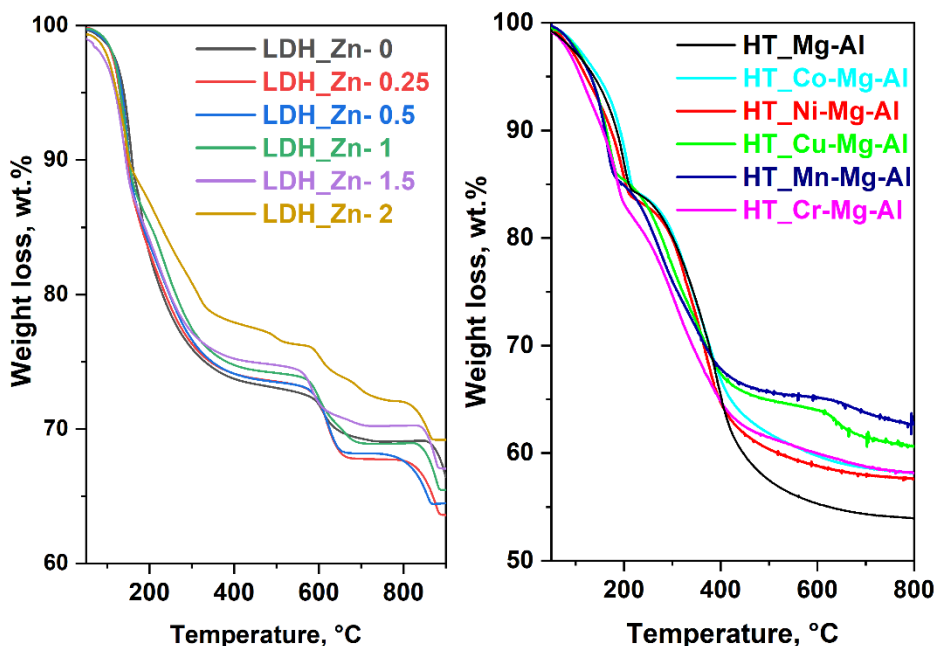
Pro syntézu hydrotalcitů je vypracovaná celá řada postupů, které společně s měnícím se chemickým složením udávají celkové strukturální a fyzikálně-chemické vlastnosti připraveného materiálu. Nejjednodušší a nejrozšířenější je metoda koprecipitace (spolusrážení). Jedná se o reakci kyselého vodného roztoku solí dvojmocného a trojmocného kovu (M^{II} a M^{III}) s bazickým roztokem hydroxidu (KOH nebo NaOH). Do bazického roztoku se také většinou přidává uhličitán alkalického kovu (K_2CO_3 nebo Na_2CO_3), který slouží jako zdroj kompenzujících aniontů [24]. Srážení probíhá nejčastěji v intervalu pH 7 až 10 a většinou je udržováno na konstantní hodnotě po celou dobu reakce. Dalšími důležitými parametry syntézy jsou koncentrace výchozích látek, typy aniontů použitých solí kovů, teplota srážení, rychlost dávkování reakčních komponent, rychlost míchání a doba zrání sraženiny [25, 26]. Koprecipitace je pro přípravu hydrotalcitů ve větším množství nejvhodnější z důvodu nízké ceny. Další možností pro přípravu hydrotalcitů je modifikovaná koprecipitační metoda, a to srážení roztoku solí kovů M^{II} a M^{III} v prostředí hydrolyzující močoviny. Roztok močoviny s kationty kovů je přibližně do 90 °C homogenní (kvůli stabilitě močoviny). Při zvýšení teploty dochází k pomalému rozkladu močoviny a tím k rostoucímu pH. Jelikož je proces pomalý, umožňuje udržovat velmi přesně konstantní pH v celém objemu reakce. Hydrotalcity připravené touto metodou syntézy vykazují vysoký podíl krystalické fáze a úzkou distribuci

velikosti částic [27]. Další technikou přípravy hydrotalcitů je metoda, která se nazývá sol-gel. Při použití této metody je nejprve prekurzor kovu – nejčastěji organické látky (alkoxydy, acetylacetonáty) rozpuštěn a hydrolyzován ve vodě, případně v organickém rozpouštědle (vytváří se sol). Pokud je organický prekurzor špatně rozpustný, volí se jiné rozpouštědlo, nebo zvýšená teplota. Do roztoku se následně přidává silná kyselina (HCl, HNO₃) pro podporu peptizace. Smícháním koloidních kovových suspenzí a úpravou pH na bazické dojde ke vzniku gelu a po promytí, filtraci a vysušení k získání pevného hydrotalcitového materiálu [28]. V rámci studia byla pozornost také zaměřena na různé typy syntéz (koprecipitační, sol-gel a hydrotermální) a jejich vliv na připravené hydrotalcity a rehydratované formy. Pozornost byla zaměřena na proces teplotní transformace, strukturní vlastnosti a acidobazické vlastnosti. Výsledky byly také porovnávány pomocí metod statistické analýzy. Výsledky jsou popsány v publikaci I. Všechny MgAl, MgFe a CuZnAl hydrotalcity použité jako katalyzátory pro studované reakce byly připraveny optimalizovanou koprecipitační metodou.

2.1 Kalcinace hydrotalcitů a vznik směsných oxidů

Tepelným rozkladem (kalcinací) hydrotalcitů vznikají směsné oxidy (MO). Proces transformace hydrotalcitu na směsný oxid má několik kroků a nejčastěji je studován pomocí termogravimetrické analýzy. Tato metoda slouží i k určení optimální teploty kalcinace. Dalšími metodami studia transformace hydrotalcitů jsou například XRD nebo FTIR analýza. Průběh teplotní transformace se pro různé typy hydrotalcitů může lišit. Obecně však lze říci, že teplotní transformace hydrotalcitů má tři fáze, které ne vždy musí být jasně pozorovatelné. V první fázi (do teploty okolo 200 °C) dochází k uvolnění molekul vody vázané na povrchu a vody vázané v aniontové vrstvě hydrotalcitu. V další fázi (250–500 °C) dochází k odstranění hydroxylových skupin ve formě vody (dehydroxylace) a k odstranění kompenzujících iontů, které byly lokalizovány mezi vrstvami. Nejčastěji se nacházejí mezi vrstvami uhličitanové ionty rozkládající se na oxid uhličitý (dekarboxylace) a vodu. V poslední fázi (nad 450–600 °C) dochází k přeměně směsného oxidu na oxidy typu spinel. Spinely jsou podvojně oxidy s obecným vzorcem Meⁿ⁺Me₂^{m+}O₄, které se vyznačují velmi nízkým specifickým povrchem (jednotky až desítky m²g⁻¹) a v heterogenní katalýze většinou nevykazují vysokou aktivitu. Podmínky kalcinace hydrotalcitu jsou tedy obvykle voleny tak, aby ke vzniku spinelové struktury nedocházelo. Příklady záznamu z TGA analýzy pro (TM)MgAl (TM – přechodový kov Co, Ni, Cu, Mn nebo Cr) a CuZnAl hydrotalcity, které byly studovány v rámci disertační práce jsou předloženy na Obr. 2. Mezi hydrotalcity s podobným složením (rozdíl pouze v molární poměr kovů, nebo odlišný přechodový kov o nízké koncentraci zabudovaný ve struktuře HT) nebyly

pozorovány významnější rozdíly na TGA křivkách při teplotní transformaci HT na MO. Rozdíly byly pozorovány pouze v celkovém poklesu hmotnosti při TGA analýze, které byly v rozsahu 10 hm%. Rozdílné celkové ztráty hmotnosti mohou být způsobeny odlišnou afinitou vody k jednotlivým kovům ve struktuře HT. Kalcinační teploty pro studované hydrotalcity byly zvoleny následovně: CuZnAl - 350 °C, (TM)MgAl - 450 °C, (TM)MgFe - 500 °C.



Obr. 2 TGA křivky CuZnAl (nalevo) a (TM)MgAl (napravo) hydrotalcitů

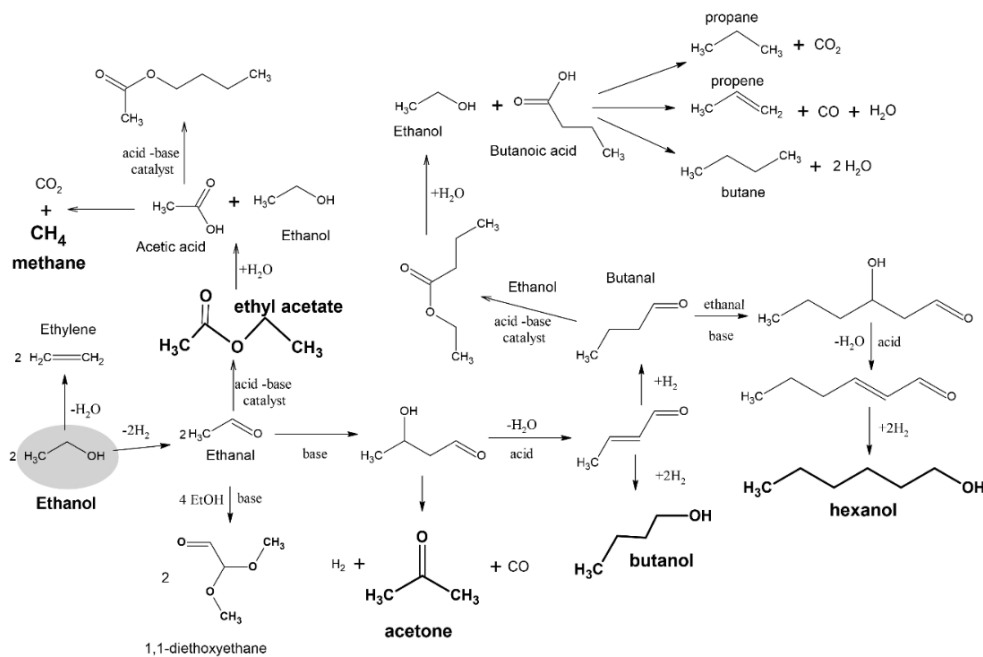
3 Valorizace etanolu

Etanol je důležitá chemická látka vyráběna převážně z obnovitelných zdrojů fermentačními procesy. Jako suroviny pro přípravu se používají cukerné plodiny (cukrová řepa, kukuřice, cukrová třtina), nebo lignocelulósová biomasa, u které je nutné provést předúpravu a transformaci na jednoduché cukry (kyselá nebo enzymatický hydrolyza) [29]. Etanol je důležitou průmyslovou chemikálií a využívá se například jako rozpouštědlo, desinfekce, extrakční činidlo či jako biosložka do benzínu. Etanol může také sloužit jako vstupní surovina pro přípravu dalších látek, které se aktuálně vyrábí převážně z neobnovitelných zdrojů. Zpracování etanolu na další látky přináší ekologický benefit, a proto se řada výzkumných pracovišť zabývá jeho zpracováním. Z etanolu lze připravit celou řadu důležitých chemikálií.

Dehydrogenací etanolu lze připravit acetaldehyd, který se aktuálně vyrábí oxidací ethylenu na PdCl₂ a CuCl₂ katalyzátorech. Acetaldehyd se převážně využívá jako vstupní surovina pro přípravu dalších důležitých chemikálií jako je kyselina octová, butanol, 2-ethylhexanol a další.

Pro přípravu acetaldehydu z etanolu byla testována i řada dalších dehydrogenačních katalyzátorů např. katalyzátory na bázi vanadu VO_x/ZrO_2 , VO_x/TiO_2 , nebo mědi nanesené na aktivním uhlí [15, 30]. Acetaldehyd se také vyskytuje jako meziprodukt v řadě valorizačních reakcích etanolu.

Příkladem může být Guerbetova reakce, což je katalytická reakce nižších alkoholů na alkoholy vyšší (butanol, hexanol) a lze ji uplatnit jak na primární, tak na sekundární alkoholy. Nejrozšířenějším a nejakceptovanějším mechanismem pro Guerbetovu reakci je aldolový mechanismus: (i) v prvním kroku dochází k dehydrogenaci alkoholu na příslušný aldehyd (etanol \rightarrow acetaldehyd). Tento krok probíhá na oxidačně-redukčních katalyzátorech, avšak může také probíhat za zvýšených teplot i na bazických centrech katalyzátoru [31, 32]; (ii) v druhém kroku dochází k aldolové kondenzaci dvou aldehydů, při které je vytvořena nová C-C vazba a dochází k odštěpení vody (acetaldehyd \rightarrow krotonaldehyd). Tento reakční krok probíhá na acido-bazických centrech katalyzátoru; (iii) v posledním kroku reakce dochází k hydrogenaci aldehydické skupiny a dvojně vazby a dochází ke vzniku žádaného produktu (krotonaldehyd \rightarrow butanol) [5, 16, 31]. Navržené schéma Guerbetovy reakce valorizace etanolu s možnými vedlejšími produkty je zobrazeno na Obr. 3, kde jsou zvýrazněny i nejvíce zastoupené produkty při použití (TM)MgAl a (TM)MgFe katalyzátorů studovaných v rámci disertační práce.



Obr. 3 Navržené reakční schéma Guerbetovy reakce s možnými vedlejšími reakcemi prezentované v publikaci III

Odlíšná chemická povaha jednotlivých kroků klade vysoký nárok na vhodný typ katalyzátoru, jenž bude úspěšně katalyzovat všechny reakční kroky a volbu vhodných reakčních podmínek. Velké množství reaktivních meziproductů (aldehydy) může vést k velkému množství vedlejších productů jako jsou ethery, estery, alkany, karboxylové kyseliny a další [16, 32]. Nejdůležitějším productem Guerbetovy reakce z etanolu je butanol, avšak v reakční směsi mohou vznikat i vyšší alkoholy například hexanol.

Butanol se nyní vyrábí hydroformylací propylenu a využívá se jako rozpouštědlo v (i) organických syntézách, (ii) textilním průmyslu, nebo (iii) barvách. Butanol má potenciál nahradit etanol jako biosložku benzínu, jelikož není hydrokopický a má vyšší energetickou hustotu (způsobenou vyšším poměrem uhlíku ke kyslíku). Dehydratací butanolu také lze připravit buten, který je důležitou chemikálií v petrochemickém průmyslu [33].

Mezi první heterogenní katalyzátory, které byly publikovány pro Guerbetovu reakci, patří hydroxyapatity ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) s různými molárními poměry Ca/P a substituované hydroxyapatity, například: $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ nebo $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ [34, 35]. Mezi další testované katalyzátory pak patří bifunkční katalyzátory zeolitického typu obsahující Pd a Zr [12], karbid vápníku [36], katalyzátory na bázi oxidů - MgO, Al_2O_3 [37] směsné oxidy - převážně MgAl [38] a směsné oxidy dopované vzácnými nebo přechodnými kovy (Pd, Ir, Cu, Ni a další) [39]. Acetaldehyd může být také vstupní surovina pro Tiščenkovu reakci.

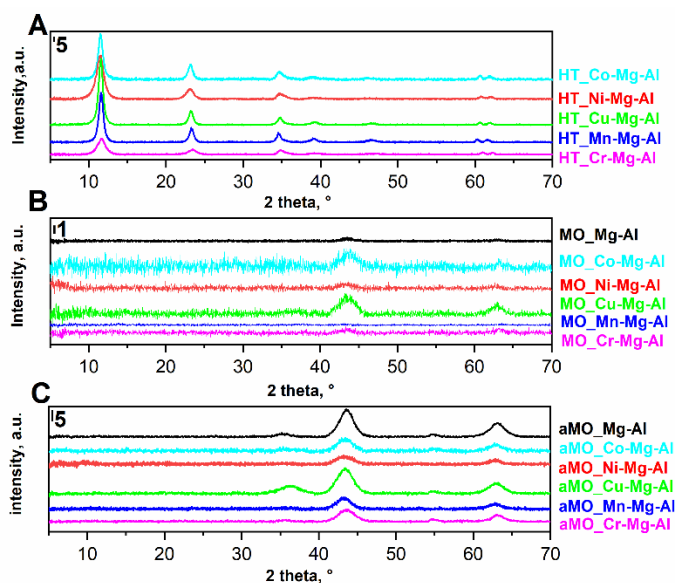
Tiščenkova reakce je katalytická reakce dvou stejných či rozdílných aldehydů za vzniku odpovídajícího esteru. Jako katalyzátory se používají alkokidy či zásadité heterogenní katalyzátory. Tiščenkova reakce je pro přípravu esterů vhodná, jelikož tento proces není korozivní. Nevýhodou této reakce je toxicita výchozích látek (aldehydů). Tento problém je však možno vyřešit spřažením reakce s další reakcí, kterou je dehydrogenace alkoholů, díky níž vznikají aldehydy přímo v reakční směsi [4, 40]. Tiščenkova reakce (vznik esterů) je častá vedlejší reakce Guerbetovy reakce, protože může probíhat na stejném typu katalyzátoru. Další možná cesta valorizace etanolu je katalytická dehydratace za vzniku ethylenu. Dehydratace probíhá na kyselých katalyzátorech a obvykle se využívají například $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a zeolit HZSM-5. Vedlejším productem dehydratace etanolu na ethylen je diethylether [6].

V rámci disertační práce byla pozornost zaměřena na testování možnosti použití MgAl a MgFe MO bez a s obsahem Co, Ni, Cu, Mn a Cr ve struktuře jako katalyzátorů ve valorizaci etanolu (Publikace II a III). Cílem studie bylo porovnání a popsání vlivu přídavku přechodného kovu

na struktury připravených katalyzátorů a porovnání katalytických vlastností ve valorizaci etanolu za různých teplot (280, 300 a 350 °C) a tlaku 10 MPa.

3.1 Vliv přechodového kovu na strukturu (TM)MgAl MO a aMO

Koprecipitační metodou bylo syntetizováno šest typů Mg-Al hydrotalcitů s odlišným přidáním TM (TM = X, Co, Ni, Cu, Mn, Cr) s teoretickým molárním poměrem 0,25:2:1 (TM:Mg:Al). Nicméně rozdíl mezi teoretickým a reálným molárním poměrem kovů stanoveným u MO byl nižší než 5 %. Pro potvrzení vzniku HT struktury a studium krystalické fáze u MO a aMO byla použita XRD analýza (Obr. 4). Charakteristické difrakční linie pro vrstevnaté materiály (HT) $2\theta = 11,6; 23,2; 34,1; 38,2; 59,9$ a $60,9^\circ$ byly pozorovány u všech syntetizovaných MgAl HT a žádné další difrakční linie nebyly pozorovány, čímž byla potvrzena syntéza čistých MgAl HT. U HT byly také vypočítány hodnoty mřížkových parametrů a_{HT} a c_{HT} . Přechodový kov ve struktuře MgAl HT ovlivňuje velikost mřížkových parametrů a_{HT} a c_{HT} , avšak vypočtené hodnoty nevykazují žádnou abnormalitu a jsou srovnatelné s dříve publikovanými výsledky u MgAl HT [41, 42].



Obr. 4 Difraktogramy připravených materiálů: hydrotalcit (A), směsný oxid (B), redukovaný směsný oxid (C)

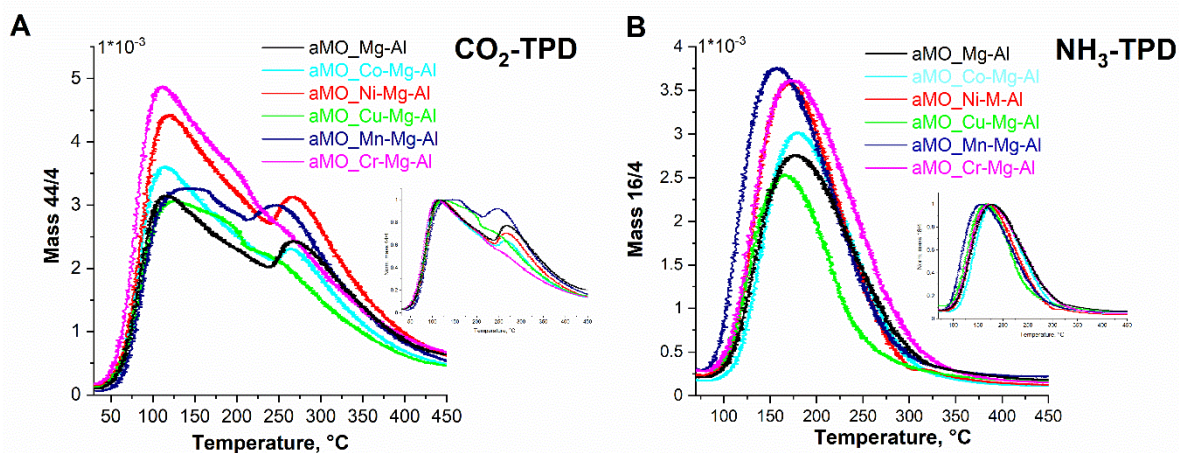
Kalcinací při teplotě 450 °C došlo k rozpadu HT struktury a difrakční linie pro HT vymizely, což bylo očekáváno. U MO byly pozorovány difrakční linie $2\theta = 35,6; 43,7$ a $62,7^\circ$, které odpovídají MgO. Nejvyšší intenzita signálů MgO byla pozorována u MO s obsahem Co a Cu, u ostatních MO byly pozorovány signály s nižší intenzitou, které ukazují na nižší velikost krystalinitů MO. Difrakční linie pro oxidy přechodných kovů nebyly pozorovány, jelikož

(i) jejich maxima jsou zakryta dominantními signály MgO (např. difrakční linie $2\theta = 35,6; 38,7$ a $48,8^\circ$ odpovídají tenoritě - CuO), (ii) jejich obsah je relativně nižší než MgO, nebo (iii) tvoří amorfní fázi.

Pro zvýšení redukčních schopností byly MgAl MO před katalytickým testem redukovány v proudu vodíku (vznik aMO). Redukcí MO došlo ke zvýšení intenzity difrakčních linií pro MgO. Difrakční linie pro separovanou kovovou fázi (Co, Ni, Cu, Mn a Cr) u aMO nebyly pozorovány buď z důvodu (i) rychlé oxidace na vzduchu před XRD analýzou, nebo (ii) přechodové kovy nevytvářely souvislé krystalografické roviny.

Důležitým krokem pro valorizaci etanolu na chemikálie významné v průmyslu je dehydrogenace. Proces dehydrogenace probíhá převážně na kovech v nižších oxidačních stavech, a proto byl studován proces redukce pomocí metody H₂-TPR. Redukční teplota byla zvolena stejná jako kalcinační teplota a to 450 °C. Dle publikovaných výsledků a experimentálního ověření nedochází k redukci MgAl MO v teplotním intervalu TPR analýzy (30–1000 °C) [43]. Z toho lze usuzovat, že všechny píky na TPR záznamu odpovídají redukci přechodového kovu. Ze studovaných přechodových kovů byla zcela zredukována pouze měď (nad teplotu 450 °C není pozorován žádný signál). U přechodových kovů Mn a Cr jsou pozorovány TPR signály pod zvolenou teplotou redukce, což svědčí o (i) snížení oxidačního stavu, nebo (ii) o redukci některé z forem oxidů, ve které mohou být Mn a Cr zabudovány. Rozdílné formy však nebyly na XRD pozorovány. Redukční maximum pro Co a Ni MO je výrazně vyšší než teplota redukce (450 °C), avšak u Co MO jsou pozorovány i signály pod zvolenou redukční teplotou, což naznačuje alespoň částečné snížení oxidačního stavu. Použití vyšší kalcinační a redukční teploty pro MgAl MO není vhodné, jelikož by se podpořil vznik spinelové fáze. Spinelová fáze se vyznačuje vysokou redukční teplotou, nízkým specifickým povrchem a malým množstvím acidobazických center.

Pro řadu studovaných reakcí jsou důležitá acidobazická centra katalyzátoru, na kterých mohou probíhat například dehydrogenační, či aldolizační reakce. Acidobazická centra MgAl aMO byly studovány pomocí NH₃ a CO₂ teplotně programované desorpce (Obr. 5). Celkové množství kyselých a bazických center bylo stanoveno integrací TPD křivek v teplotním intervalu CO₂ 35–450 °C a NH₃ 70–400 °C a vyhodnocené pomocí metody kalibrační přímky. Hodnoty koncentrace kyselých a bazických center (CAS a CBS, $\mu\text{mol g}^{-1}$) a vypočtená hodnota hustoty kyselých a bazických center (DAS a DBS, $\mu\text{mol m}^{-2}$) jsou zobrazeny v Tab. 1.



Obr. 5 CO₂ TPD (A) a NH₃ TPD (B) křivky (TM)MgAl aMO a normované TPD křivky

Tab. 1 Stanovená koncentrace a hustota kyselých a bazických center u (TM)MgAl aMO

aMO	Basicity		Acidity	
	CBS, $\mu\text{mol.g}^{-1}$	DBS, $\mu\text{mol.m}^{-2}$	CAS, $\mu\text{mol.g}^{-1}$	DAS, $\mu\text{mol.m}^{-2}$
Mg-Al	185	1.67	163	1.47
Co-Mg-Al	199	1.83	167	1.53
Ni-Mg-Al	262	1.86	190	1.34
Cu-Mg-Al	178	2.32	120	1.55
Mn-Mg-Al	223	2.03	209	1.90
Cr-Mg-Al	259	1.24	219	1.05

Naměřené CO₂ TPD křivky (TM)MgAl aMO (Obr. 5 A) vykazují dva desorpční píky s teplotními maximy okolo 125 a 300 °C v závislosti na složení. Všechny křivky vykazují výrazné protažení desorpčních křivek k vyšším teplotám desorpce. Tvar desorpčních křivek svědčí o výskytu různě silných bazických center na povrchu aMO. Toto zjištění koreluje s dříve publikovanými výsledky, které popisují slabá (OH⁻ skupiny), středně silná (Meⁿ⁺-O²⁻) a silná (O²⁻) bazická centra na povrchu MO [26, 44]. Hodnoty CBS a DBS jsou silně ovlivněny přítomností přechodového kovu ve struktuře aMO. Nejvyšší hodnota CBS byla pozorována u aMO s obsahem Ni a Cr (cca 260 $\mu\text{mol.g}^{-1}$), následovaly aMO s Mn, Co a MgAl aMO (okolo 200 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) a nejnižší množství bylo pozorováno u aMO s Cu. Na katalytickou aktivitu může mít vliv nejen množství bazických center, ale také jejich hustota na povrchu. Hustota bazických center (DAS) (TM)MgAl aMO byla vypočtena z hodnoty CAS a hodnoty specifického povrchu (stanová pomocí N₂ fyzisorpce vyhodnocené pomocí BET teorie). Hodnoty DAS klesají v pořadí: Cu-Mg-Al > Mn-Mg-Al > Ni-Mg-Al \approx Co-Mg-Al > Mg-Al > Cr-Mg-Al. Na Obr. 5

jsou také zobrazeny normované CO₂ TPD křivky sloužící k porovnání distribuce bazických center u aMO (TM)MgAl. (TM)MgAl aMO se vzájemně liší převážně distribucí silně bazických center. Nejvyšší populace silně bazických center (vyšší teplota desorpce CO₂) byla pozorována u aMO s obsahem Mn a následně klesala v pořadí Mg-Al > Ni-Mg-Al > Cu-Mg-Al > Co-Mg-Al > Cr-Mg-Al.

Obecně jsou Lewisovy kyselá centra tvořena strukturně nenasycenými kovy na povrchu směsných oxidů. V tomto případě všechny Mg, Al a TM mohou tvořit kyselá centra. Naměřené NH₃ TPD křivky pro (TM)MgAl aMO (Obr. 5 B) vykazují teplotní maximum desorpce v teplotním intervalu 155–188 °C. Všechny desorpční křivky jsou téměř souměrné, avšak na vyšších teplotách desorpce vykazují mírné zúžení. Kyselé vlastnosti aMO jsou také ovlivněny přítomností přechodného kovu ve struktuře. Naměřené hodnoty CAS klesaly v pořadí: Cr-Mg-Al > Mn-Mg-Al > Ni-Mg-Al > Co-Mg-Al > MgAl > Cu-Mg-Al. Z normovaných NH₃ TPD křivek (vložených v Obr. 5 B) lze pozorovat, že mezi x-MgAl aMO nejsou znatelné rozdíly v distribuci kyselých center.

3.2 Vliv přechodového kovu na strukturu (TM)MgFe MO a aMO

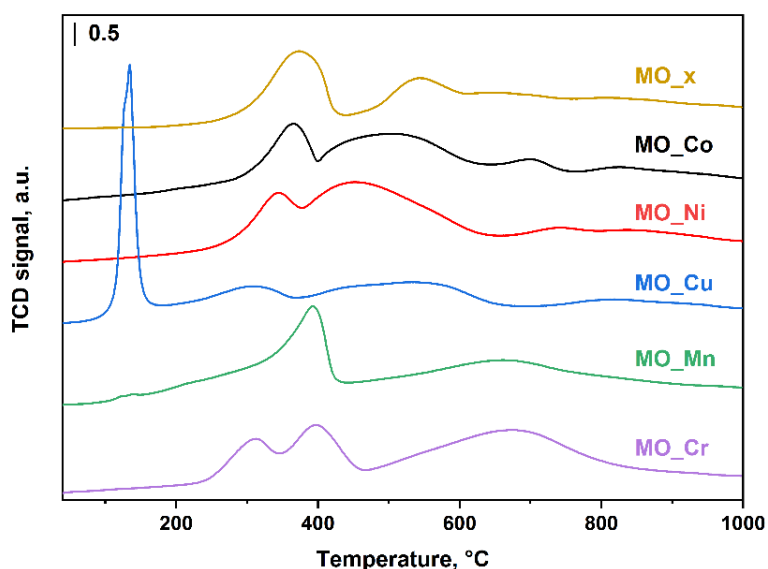
Dalšími syntetizovanými materiály byly MO s obsahem železa namísto hliníku s teoretickým molárním poměrem 0,25:2:1 (TM:Mg:Fe). Rozdíl mezi teoretickým a reálným molárním poměrem kovů stanoveným u MO byl v rozsahu 2–4 %, což je srovnatelné s publikovanými výsledky u tohoto typu katalyzátoru [25]. U (TM)MgFe materiálů byla provedena XRD analýza, kde byly pozorovány ostré charakteristické difrakční linie (kapitola 3.1), čímž byl potvrzen vznik HT struktury. Výjimku tvořil CrMgFe HT, u kterého byly pozorovány charakteristické difrakční linie širší a s nižší intenzitou, to lze přisoudit nižšímu podílu krystalické fáze.

Kalcinace MgFe HT probíhá obecně při vyšší teplotě (500 °C) než u MgAl HT [25, 45]. U všech studovaných MgFe MO po kalcinaci byly pozorovány difrakční linie pro magnesioferit (30,2; 35,6; 37,2; 43,3; 53,4; 56,9 a 62,5°) a MgO. Pozorované difrakční linie u (TM)MgFe MO jsou široké a mají nízkou intenzitu. Stejně jako u (TM)MgAl MO nebyly pozorovány žádné další difrakční linie patřící oxidům dalšího přechodového kovu ve struktuře MgFe MO.

Po redukci MO ve vodíku byly pozorovány u všech (TM)MgFe aMO difrakční linie pro: (i) MgO, (ii) kovové železo (44,7° a 65,1°) a (iii) FeO (42,2°). Stejně jako u (TM)MgAl aMO nebyly pozorovány difrakční linie pro kovy obsažené ve struktuře. Výjimkou je CuMgFe aMO,

u které byly pozorovány difrakční linie $43,2^\circ$ a $50,6^\circ$ patřící kovové mědi. Dále u MgFe aMO s obsahem Co, Ni a Cu byly pozorovány difrakční linie pro příslušné oxidy přechodového kovu (CoO, CuO, and NiO).

Proces redukce MgFe MO s dalším přechodovým kovem ve struktuře se zásadně liší od výše popisované redukce MgAl MO. U (TM)MgFe MO dochází k redukci dvou přechodových kovů (Fe a TM), které se při redukci vzájemně ovlivňují (redukční teploty TM se posunují k nižším hodnotám než u (TM)MgAl MO) [46]. Redukční křivky (TM)MgFeMO jsou zobrazeny na Obr. 6. Redukční křivky MgFe MO vykazují dva výrazné redukční píky (teplotní maxima 374 a 545°C) odpovídající redukci oxidům železa. Vlivem TM ve struktuře MgFe MO nejsou redukční křivky (TM)MgFe MO jasně identifikovatelné, jelikož dochází u TPR křivek k překryvu jednotlivých redukčních píků. Výjimku tvoří CuMgFe MO, u kterého je pozorován ostrý redukční pík s teplotním maximem 137°C . Teplota redukce oxidů mědi v MgFe MO je výrazně nižší než redukce bulkového CuO, která probíhá obvykle při teplotě $200\text{--}300^\circ\text{C}$ [47]. Přítomnost mědi ve struktuře ovlivňuje také redukční teplotu oxidů železa k nižším hodnotám (z 374 na 308°C a z 545 na 532°C). Ačkoli u jiných MO nejsou příspěvky redukcí jednotlivých oxidů kovů tak jednoznačně rozlišeny jako v případě CuMgFe MO, lze vyvodit stejné závěry o poklesu redukčních potenciálů přechodných kovů u (TM)MgFe MO.



Obr. 6 H_2 -TPR křivky MgFe MO s TM

Acido-bazické vlastnosti (TM)MgFe aMO byly studovány pomocí NH_3 a CO_2 TPD technik za totožných podmínek jako (TM)MgAl aMO a jsou popsány v publikacích II a III. (TM)MgFe aMO disponují nižším množstvím CAS a CBS než (TM)MgAl aMO, což je v souladu s dříve

publikovanými výsledky naměřených na MgAl a MgFe MO [48, 49]. U MgAl aMO byla naměřeny hodnoty CAS 163 $\mu\text{mol g}^{-1}$ a CBS 185 $\mu\text{mol g}^{-1}$, zatím co u MgFe aMO hodnoty CAS 32 $\mu\text{mol g}^{-1}$ a CBS 65 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Podobný trend byl pozorován také u MgFe aMO s obsahem TM.

3.3 Katalytické vlastnosti (TM)MgAl a (TM)MgFe aMO ve valorizaci etanolu

Testování katalytických vlastností (TM)MgAl a (TM)MgFe aMO bylo prováděno v mikro průtokovém reaktoru Vinci technologies. Bylo použito 2 g katalyzátoru a jelikož katalyzátory vykazovaly rozdílnou sypanou hustotu byly doředy karbidem křemíku, pro zachování stejného kontaktního času pro všechny katalyzátory. Před katalytickým testem byla provedena aktivace katalyzátoru při teplotě 450 °C v proudu vodíku po dobu 5 hodin. Dávkování vstupní suroviny probíhalo rychlostí 9 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$, zatížení katalyzátoru WHSV bylo 4,5 h^{-1} . Katalyzátory byly testovány při 3 rozdílných teplotách (280, 300 a 350 °C) po dobu 32 h při každé teplotě. Odběr kapalného a plynného vzorku byl prováděn každé 4 hodiny. Teplota 300 °C byla testována na začátku a konci každého experimentu, aby bylo možné studovat pokles katalytické aktivity během reakce. Podrobně popsané reakční podmínky jsou popsány v publikacích II a III. Kapalně produkty byly analyzovány pomocí plynové chromatografie s hmotnostním detektorem. Na základě literatury a analýzy kapalných a plynných produktů bylo navrženo reakční schéma pro Guerbetovu reakci etanolu s vyznačením části probíhajících bočních reakcí, které se u MgAl a MgFe katalyzátorů vyskytovaly nejčastěji (Obr. 3).

Popis katalytických vlastností (TM)MgAl aMO

Katalytické vlastnosti (TM)MgAl aMO jsou popsány pomocí hodnoty konverze etanolu (X_E) a selektivity na butanol (S_B) dosažené při valorizaci etanolu (Tab. 2). Nejnižší hodnota konverze etanolu byla pozorována u katalyzátoru bez přidaného TM (aMO MgAl), která dosahovala hodnoty $X_E = 15\%$ při teplotě 350 °C. To ukazuje, že za zvolených reakčních podmínek nejsou bazická centra MgAl katalyzátoru významně aktivní v prvním (dehydrogenačním) kroku Guerbetovy reakce. Podobné výsledky publikovali Leon et al., kteří dosáhli 12% konverze etanolu při 350 °C s WHSV 0,215 h^{-1} s MgAl katalyzátorem (molárním poměrem Mg/Al 3:1) [38].

Tab. 2 Konverze etanolu (X_E) a selektivita k butanolu (S_B) pro (TM)MgAl aMO při různých reakčních teplotách (280, 300 a 350 °C; b – na počátku, e – na konci)

Katalyzátor	X_E^{300b} , %	S_B^{300b} , %	X_E^{350} , %	S_B^{350} , %	X_E^{280} , %	S_B^{280} , %	X_E^{300e} , %	S_B^{300e} , %
aMO MgAl	5	45	15	53	–	–	–	–
aMO CoMgAl	29	39	62	12	10	52	19	37
aMO NiMgAl	44	44	62	16	19	68	26	56
aMO CuMgAl	52	7	73	7	39	12	48	11
aMO MnMgAl	7	34	19	30	–	–	5	34
aMO CrMgAl	6	42	18	46	–	–	5	39

Přídavek Cr a Mn do MgAl katalyzátoru nepřinesl významné zvýšení aktivity katalyzátoru (nárůst hodnot konverze etanolu do 5 % oproti MgAl aMO). To svědčí o tom, že Cr ani Mn nepřispívají v MgAl aMO k významnému zvýšení dehydrogenačních vlastností. Jejich vlastnosti nevykazují významný vliv na katalytické vlastnosti MgAl aMO ve valorizaci etanolu, a proto v následujícím textu nebudou významně diskutovány. Významný nárůst aktivity byl pozorován u katalyzátorů obsahujících Co, Ni a Cu, které podporují dehydrogenaci etanolu. Nejvyšší konverze etanolu při všech studovaných teplotách byla pozorována u katalyzátoru s obsahem mědi ($X_E = 73$ %, 350 °C). S rostoucí teplotou reakce roste hodnota konverze etanolu u všech (TM)MgAl katalyzátorů.

S rostoucí teplotou však klesá selektivita k butanolu a roste množství vedlejších produktů reakce. U řady katalyzátorů bylo pozorováno velké množství vedlejších produktů a jejich množství bylo mezi jednotlivými katalyzátory porovnáno na základě intenzity signálu jednotlivých produktů. MgAl katalyzátor obsahující měď vykazuje nejvyšší hodnoty konverze etanolu, avšak má nízkou selektivitu na butanol (350 °C, $X_E = 73$ %, $S_B = 7$ %). Hlavními produkty valorizace etanolu tímto typem katalyzátoru za zvolených podmínek jsou estery vznikající Tiščenkovou reakcí (kapitola 3). Hlavním produktem je ethyl-acetát a s rostoucí teplotou reakce roste množství butyl acetátu v reakčních produktech, což je způsobeno dehydrogenací vzniklého butanolu v reakční směsi a následnou reakcí s ethyl-acetátem (Obr. 3). Dalšími produkty pozorovaným u tohoto typu katalyzátoru byl 1,1-diethoxyethan vzniklý reakcí etanolu s ethyl-acetátem a aceton, který vzniká rozkladem acetaldołu (meziprodukt aldolové kondenzace). Vznik acetonu byl pozorován pouze u tohoto typu katalyzátoru a s rostoucí teplotou se množství acetonu zvyšovalo. V plynných produktech také bylo

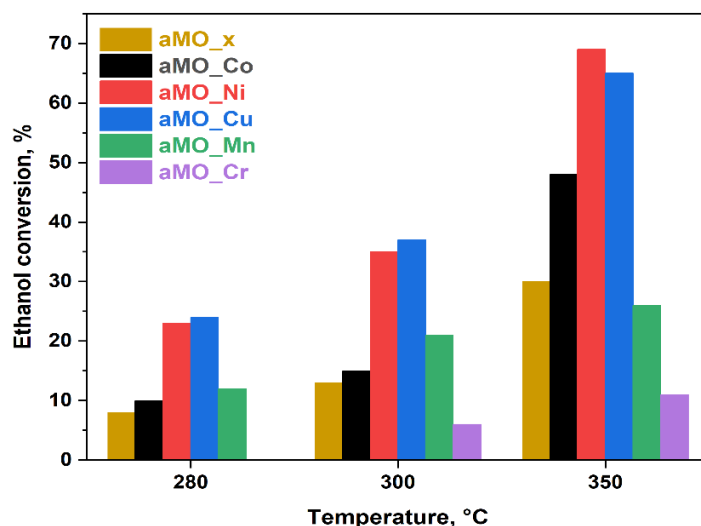
identifikováno nejvyšší množství vodíku v porovnání s ostatními aMO, jelikož se u Tiščenkovy reakce nespoteboává.

U MgAl katalyzátorů s obsahem Ni a Co byla pozorována nejvyšší selektivita na vyšší alkoholy. Při nejnižší teplotě (280 °C) dosahoval Ni katalyzátor konverze etanolu 19 % a selektivity na butanol 68 %. U Ni a Co katalyzátorů bylo pozorováno také nejvyšší množství hexanolu, který vzniká z acetaldehydu a butanalu (Guerbetova reakce etanol + butanol). U těchto katalyzátorů bylo také stanoveno nejvyšší množství vody v reakčních produktech, která je vedlejším produktem Guerbetovy reakce. S rostoucí teplotou reakce klesala selektivita na butanol a byl podporován vznik vedlejších produktů. Snížení selektivity na butanol byl způsoben převážně nárůstem tvorby ethyl-acetátu a butyl-acetátu. Množství butyl-acetátu pozorovaného u CoMgAl katalyzátoru byl při teplotě 350 °C 2x vyšší než u NiMgAl katalyzátoru, což vysvětluje nižší selektivitu k butanolu při této teplotě. Množství 1,1-diethoxyethanu pozorovaného u Co katalyzátoru bylo ve srovnatelném množství jako u Cu katalyzátoru, zatímco u Ni katalyzátoru bylo množství poloviční. Tento produkt také snižoval selektivitu na butanol. Ze zjištěných výsledků lze usuzovat, že produktem valorizace etanolu pomocí MgAl aMO dopovaného Co a Ni za nízkých teplot jsou Guerbetovy alkoholy, zatím při použití MgAl aMO dopovaného Cu vznikají převážně estery Tiščenkovou reakcí.

Stabilita MgAl katalyzátorů byla stanovena na základě poklesu aktivity při 300 °C na začátku a konci reakce. U MgAl katalyzátorů byl pozorován pokles v aktivitě katalyzátorů do 5 %, výjimkou byly katalyzátory s obsahem Co a Ni, u kterých byl pozorován pokles vyšší (Co 10 % a Ni 18 %). Pokles aktivity byl pravděpodobně způsoben zablokováním aktivních míst na povrchu katalyzátoru uhlíkem, případně některým z produktů reakce. V kapalných produktech reakce bylo studováno množství kovů, uvolněných z katalyzátoru a byly naměřeny pouze zanedbatelné množství (méně než 1 mg.kg⁻¹).

Popis katalytických vlastností (TM)MgFe aMO

Katalytické vlastnosti (TM)MgFe katalyzátorů pro valorizaci etanolu jsou popsány pomocí hodnoty konverze etanolu (X_E) a výtěžku pro jednotlivé produkty (Y_P). Konverze etanolu pro (TM)MgFe katalyzátory při teplotě reakce 280, 300 a 350 °C je zobrazena na Obr. 7.

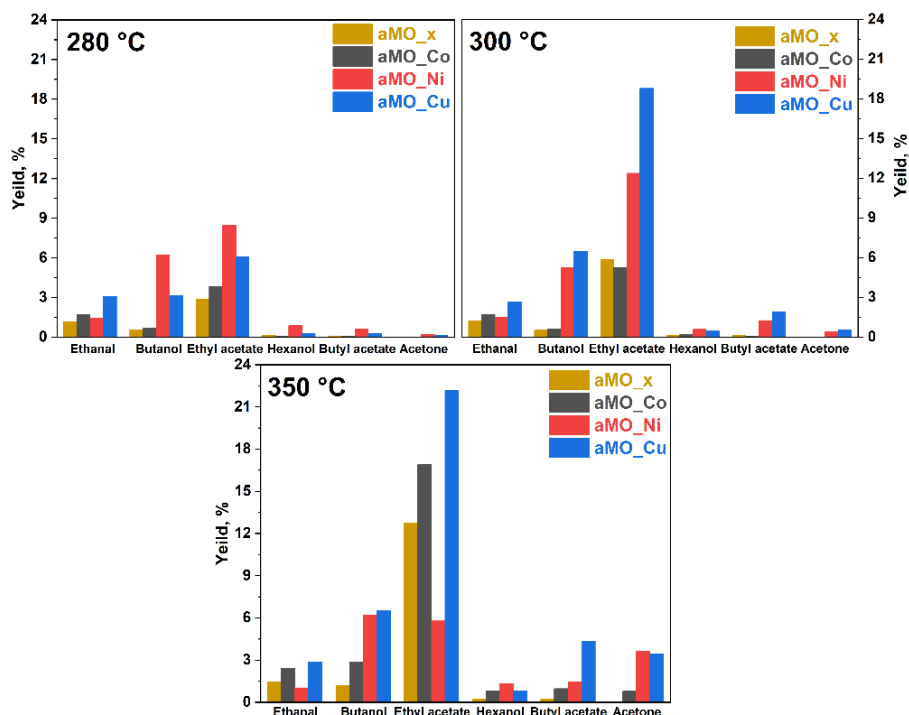


Obr. 7 Hodnoty konverze etanolu při teplotě 280,300 a 350 °C pro (TM)MgFe aMO

Bylo zjištěno, že MgFe aMO (bez TM) dosahuje dvojnásobné hodnoty konverze etanolu než MgAl aMO při všech reakčních teplotách (měření za stejných reakčních podmínek). Vyšší hodnota konverze etanolu je způsobena oxidačně redukčními vlastnostmi železa, jelikož (TM)MgFe aMO vykazují nižší acidobazické vlastnosti než (TM)MgAl aMO. Obsah druhého přechodového kovu (TM) ve struktuře MgFe katalyzátoru má pozitivní vliv na aktivitu katalyzátoru (X_E), kromě u Cr (nižší aktivita při všech studovaných teplotách) a Mn (nižší aktivita při teplotě 350 °C). Obsah Cr ve struktuře MgFe aMO má významný vliv na acidobazické a texturní vlastnosti, které jsou výrazně odlišné od dalších studovaných (TM)MgFe aMO. Nejvyšší aktivitu ve studované reakci pak vykazují katalyzátory s obsahem Cu a Ni, které při všech studovaných teplotách dosahují nejvyšších hodnot konverze etanolu ($X_E^{300,Cu} = 37\%$, $X_E^{300,Ni} = 35\%$). Aktivita (TM)MgFe katalyzátorů je závislá na reakční teplotě a s rostoucí teplotou jejich aktivita vzrůstá ($X_E^{280,Ni} = 23\%$, $X_E^{350,Ni} = 69\%$).

Obsah TM ve struktuře MgFe katalyzátoru má také vliv na složení produktů valorizace etanolu. Výtěžky nejvíce zastoupených kapalných produktů pro vybrané (TM)MgFe katalyzátory (TM = x, Co, Ni, Cu) jsou zobrazeny na Obr. 8. Hlavním produktem valorizace etanolu pomocí (TM)MgFe katalyzátorů na rozdíl od (TM)MgAl aMO je ethyl-acetát. Mezi další pozorované produkty pak patří acetaldehyd, butanol, hexanol butyl acetát a aceton. Při nejnižší studované teplotě reakce (280 °C) dosahuje nejvyšších hodnot výtěžku ethyl acetátu a butanolu NiMgFe aMO v porovnání s ostatními katalyzátory. S rostoucí teplotou reakce (300 a 350 °C) vykazuje nejvyšší hodnoty výtěžku ethyl acetátu a butanolu CuMgFe katalyzátor. S rostoucí teplotou reakce roste u všech (TM)MgFe katalyzátorů převážně výtěžek ethylacetátu, zatímco nárůst výtěžků dalších produktů je výrazně pomalejší. Nejvyšší výtěžky hexanolu a butyl acetátu

vykazovaly MgFe katalyzátory s obsahem Cu a Ni, které vykazovaly při všech teplotách nejvyšší hodnoty výtěžku na butanol, který je pro tyto látky také výchozí látkou. Výtěžek ethyl acetátu u NiMgFe aMO vykazuje s rostoucí teplotou rostoucí trend do teploty 350 °C, kde výtěžek strmě klesá. Snížení výtěžku je pravděpodobně způsoben rozkladem ethyl acetátu (případně jiných produktů) na methan a další uhlovodíky jejichž nárůst je pozorován v plynných produktech. Složení plynných produktů pro všechny (TM)MgFe katalyzátory je zobrazeno v publikaci III.



Obr. 8 Výtěžky jednotlivých produktů valorizace etanolu pro vybrané (TM)MgFe aMO při teplotách 280,300 a 350 °C

Vysoké množství vodíku v plynných produktech svědčí o schopnosti MgFe katalyzátoru provádět dehydrogenaci etanolu (produkt acetaldehyd). TM (Co, Ni a Cu) ve struktuře MgFe katalyzátoru má na dehydrogenační vlastnosti pozitivní vliv. Na rozdíl od MgAl katalyzátorů disponují MgFe katalyzátory výrazně nižším množstvím acido-bazických center. To je pravděpodobně příčinou upřednostňování Tiščenkova reakce před Guerbetovou reakcí u tohoto typu katalyzátorů.

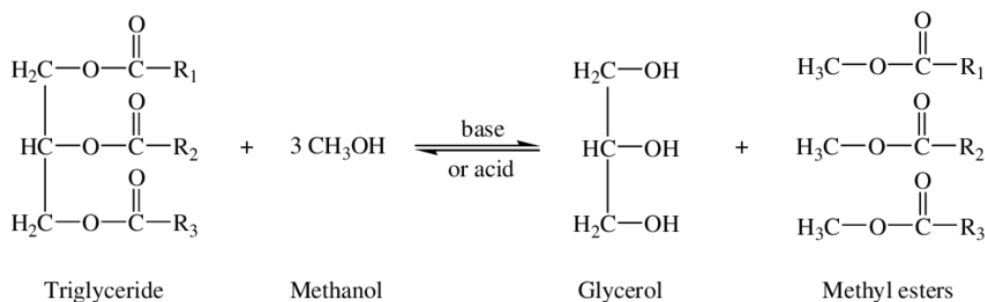
4 Možnosti použití butanolu připraveného z etanolu

Se zvyšující se životní úroveň lidské společnosti také roste spotřeba fosilních zdrojů, na kterých je lidská společnost aktuálně velmi závislá. Využívání fosilních zdrojů však sebou přináší ekologickou zátěž pro naši planetu. Proto řada států a nadnárodních uskupení, a především Evropská unie snaží prosazovat politiku vedoucí ke snížení spotřeby fosilních zdrojů a jejich nahrazení uhlíkově neutrálními alternativami [50]. Velká pozornost je kladena na automobilový a chemický průmysl, který je původcem značného množství znečištění.

Butanol je důležitou látkou chemického průmyslu, která se využívá v řadě odvětví (kapitola 3). Butanol však lze také transformovat na látky, podstatné pro petrochemický průmysl vyráběné aktuálně převážně z ropy. Dehydratací butanolu lze připravit například buten, který se používá při výrobě polymerů a patří mezi základní chemikálie v petrochemickém průmyslu [51]. Z butanolu je také možné připravit 1,3-butadien, propen a další [52, 53].

Pro automobilový průmysl jsou pro zlepšení kvality ovzduší zaváděny přísnější limity na emise spalovacích motorů a je povinnost přidávat do paliv – biopaliva. Biopaliva můžeme dělit na konvenční, které se vyrábí převážně z potravinářských plodin a moderní, která se vyrábí zejména z odpadní biomasy, biogenních odpadů a energetických plodin. Přestože, je zřejmé že konvenční biopaliva nedokážou plnohodnotně nahradit fosilní paliva, jelikož konkurují potravinářskému průmyslu, jejich používání může snižovat spotřebu a mírnit následky používání fosilních paliv do doby, než je zcela nahradí moderní typy biopaliv. I přes to, že na vývoji nových typů biopaliv pracuje řada odborníků jejich vývoj je náročný a časově zdlouhavý, a proto je také důležitý výzkum a vývoj vedoucí ke zlepšování zavedených technologií pro přípravu konvenčních biopaliv. Mezi nejznámější konvenční biopaliva patří bioetanol a bionafta. Bioetanolu je povinně přidáváno do benzínu 5–10 obj%. Nevýhodou bioetanolu je jeho afinita k vodě, která může způsobovat korozi kovových součástí automobilu. Řešením může být nahrazení etanolu vyšším alkoholem (butanol), který není hydroskopický a má vyšší energetickou hustotu. Do motorové nafty nelze přidávat butanol přímo, ale je možno ho využít pro přípravu bionafty.

S bionaftou se lze setkat pod anglickou zkratkou FAME (fatty acid methyl esters) nebo MEŘO (methylester řepkového oleje). Bionafta se nejčastěji vyrábí transesterifikací, což je reakce mezi triglyceridy (obsaženy v olejích a tucích) a alkoholem (většinou metanol) (Obr. 9). Vedlejším produktem reakce je glycerol, který lze zpracovávat na další důležité chemikálie.



Obr. 9 Schéma transesterifikace triglyceridů s metanolem [54]

Aby transesterifikace mohla probíhat za relativně nízké teploty (okolo 60 °C) a atmosférického tlaku je nutné použít katalyzátor. Bez katalyzátoru reakce probíhá jedině za vysokých teplot a tlaku (metanol jako superkritická tekutina) [55]. Nejčastěji se dnes využívají homogenní bazické katalyzátory (NaOH, KOH a metanolát sodný) [56, 57], ale také je studována řada heterogenních katalyzátorů, jejichž hlavní výhodou je snadná separace z reakční směsi [58]. Mezi studované heterogenní katalyzátory patří například CaO, MgAl MO, CaMgO a CaZnO [59, 60]. Nejpoužívanějším alkoholem pro transesterifikaci je metanol z důvodu vysoké reaktivnosti a nízké ceny [57]. Méně časté je použití jiného typu alkoholu jako etanol, či butanol. Metanol a etanol jsou s triglyceridy nemísitelné, vzniká tedy heterogenní směs a reakce probíhá pouze na fázovém rozhraní. Pro zkrácení reakční doby je nutné směs intenzivně míchat (tj. nárůst velikosti fázového rozhraní). Butanol je s triglyceridy mísitelný, a tedy reakce může probíhat v celém objemu. Řešením nemísitelnosti metanolu a etanolu s triglyceridy je použití kosolventu, který zapříčiní vznik jediné fáze. Byla publikována řada kosolventů pro homogenně katalyzovanou transesterifikaci, které s výchozími látkami nereagují například dimethylether [61], di-isopropylether [62], tetrahydrofuran, aceton nebo methyl-terc-butylether [3]. Jako kosolvent lze také využít butanol který však s triglyceridy reaguje za vzniku butylesterů. Při použití butanolu v transesterifikaci se obvykle používá vyšší reakční teplota (okolo 110 °C) a vyšší molární poměr butanolu než u metanolu, jelikož je méně reaktivní [63]. Výhodou použití butanolu při transesterifikaci je vyšší energetická hodnota butyl esterů (BE) než methylesterů (ME; přibližně o 7–10 %) [63, 64]. V rámci disertační práce byla pozornost zaměřena na možnost využití butanolu jako kosolventu v transesterifikační reakci řepkového oleje s metanolem, pomocí homogenního a heterogenního katalyzátoru. S cílem stanovení vlivu molárního poměru oleje, metanolu a butanolu, reakční teploty a způsobu ukončení transesterifikační reakce na vlastnosti produktů, převážně pak esterové fáze.

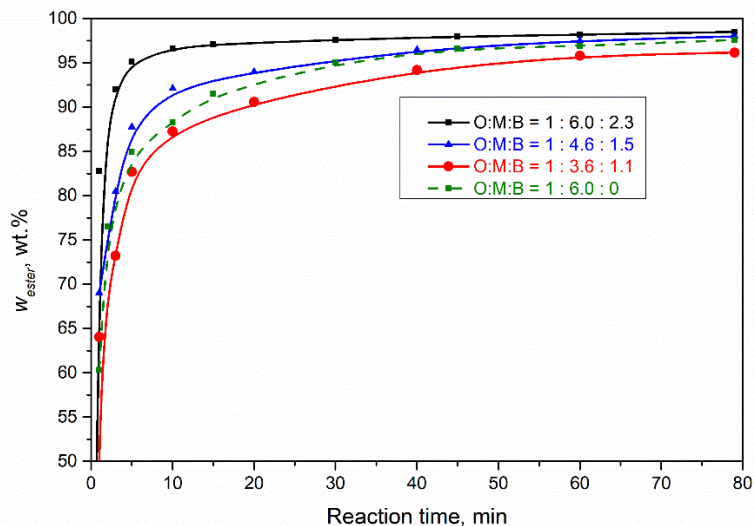
4.1 Použití butanolu jako kosolventu v transesterifikaci řepkového oleje

Jelikož je použit metanol (nemísitelný) a butanol (mísitelný) s olejem, bylo nutné nejprve stanovit ternární digram pro metanol (M), butanol (B) a řepkový olej (O) při studovaných reakčních teplotách 25 a 60 °C. Ternární diagram je zobrazen v publikaci IV. Velikost heterogenní oblasti směsi (metanol, butanol, řepkový olej) na fázovém digramu je závislá na teplotě a s rostoucí teplotou její plocha klesá.

Transesterifikace pomocí homogenního katalyzátoru (KOH)

Nejprve byla pozornost zaměřena na studium vlivu molárního poměru O:M:B na transesterifikační reakci, při zachování dalších reakčních parametrů konstantních (60 °C, 0.8 hm% katalyzátoru ku oleji). Celkem byly studovány 3 reakční směsi s různým molárním poměrem O:M:B a také reakční směs s obvykle používaným molárním poměrem O:M (1:6) bez kosolventu sloužící pro referenční měření. Molární poměr butanolu byl volen jako nejnižší možný pro vytvoření homogenní směsi na základě ternárního diagramu. Závislost obsahu esterů v EP (w_{ester} , hm%) na reakčním čase je zobrazena na Obr. 10.

Při transesterifikaci reakční směsi s molárním poměrem O:M:B 1:6:2,3 bylo dosaženo $w_{\text{ester}} = 97\%$ v EP po 10 minutách reakce, zatímco pro referenční směs (O:M 1:6) bylo této hodnoty dosaženo až po 80 minutách reakce. Obdobné závěry pro transesterifikaci bez použití butanolu byly publikovány Komersem a kolektivem již dříve [65]. Obsah butanolu v reakční směsi má pozitivní vliv na rychlost transesterifikační reakce, tedy snižuje čas nutný pro vedení reakce. Butanol při zvolené reakční teplotě také reagoval s řepkovým olejem a v esterové fázi (EP) bylo stanoveno 15 mol% butyl esterů (BE). Se snižujícím se molárním poměrem metanolu bylo pozorováno také snížení rychlosti reakce. Při reakci s molárním poměrem výchozích látek O:M:B 1:3,6:1,1 byla rychlost reakce nižší než u referenční směsi z důvodu nižšího molárního přebytku výchozích alkoholů (M a B). Při použití směsi s nižším molárním poměrem alkoholů vůči oleji bylo pozorováno nižší mol % BE v EP (7–9 mol%).



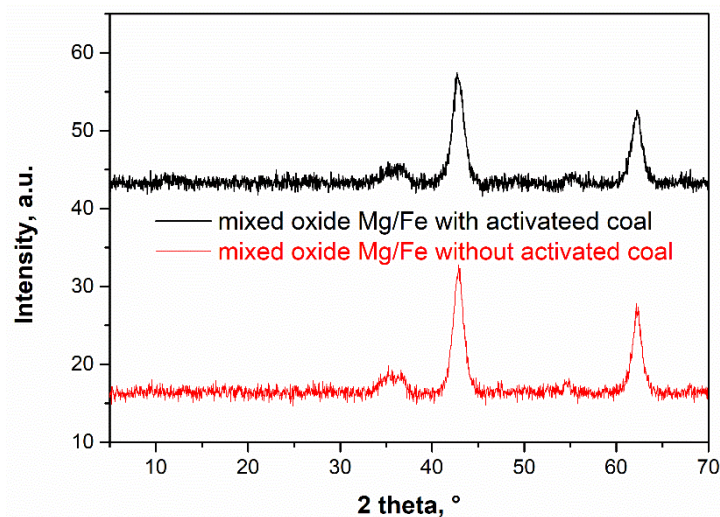
Obr. 10 Závislost $w_{\text{esterů}}$ v EP na reakční době pro různé molární poměry alkoholů k oleji při 60 °C a 0,8 % hm. katalyzátoru k oleji.

Dále byly stanoveny vlastnosti EP a GP, které jsou shrnuty v tabulkách 1 a 2 v publikaci IV. Číslo kyselosti EP dosahovalo hodnoty nižší než 0,2 mg KOH g⁻¹. Viskozita EP s obsahem methyl a butyl esterů nabývalo vyšších hodnot viskozity než referenční EP s obsahem pouze methyl esterů. Viskozita EP se zvyšuje s rostoucím množstvím BE v EP (viskozita BE je přibližně o 32 % vyšší než ME). Způsob zastavení reakce nemá na hodnotu viskozity EP vliv. Bod vzplanutí byl stanoven pro všechny EP a dosahoval vyšších hodnot než 130 °C. Zbytkový obsah butanolu v EP byl vyšší (0,13 w% v EP) než metanol (0,08 wt% v EP) z důvodu nižší těkavosti. Při použití butanolu jako kosolventu obsahuje EP výrazně vyšší obsah vody a draslíku, než bylo stanoveno v EP u referenčního měření. Množství draslíku v EP je značně ovlivněno množstvím vzniklého butylesteru, jelikož se draselné ionty butylesterech rozpouštějí lépe než v methylesterech, což bylo také potvrzeno nezávislými experimenty (publikace IV, Obr. 3B). Měření EP bylo prováděno bez použití čistícího kroku sloužícího k snížení množství vody a draslíku v EP. V publikaci IV je dále popsán vliv reakční teploty a množství katalyzátoru na vlastnosti EP.

Transesterifikace pomocí heterogenního katalyzátoru MgFe MO

Dalším předmětem studia bylo posoudit možnosti použití butanolu jako kosolventu při transesterifikaci řepkového oleje pomocí MgFe katalyzátoru. Prekurzor (hydrotalcit) pro přípravu MgFe MO s molárním poměrem 3:1 byl syntetizován koprecipitační metodou s použitím aktivního uhlí (katalyzátor označován MgFe(C)). Aktivní uhlí při procesu koprecipitace bylo přidáváno pro zvýšení hodnoty specifického povrchu a bylo ze struktury odstraněno kalcinací hydrotalcitu při teplotě 450 °C. Vznik MgFe(C) MO byl potvrzen pomocí XRD analýzy a

difraktogram byl porovnán s referenčním MgFe MO syntetizovaného bez aktivního uhlí (viz. Obr. 11). Na difraktogramu lze pozorovat převážně dvě difrakční linie v úhlech 43,5 a 63,0 ° patřící MgO. Uhlík nebyl na difraktogramu pozorován, to svědčí o jeho odstranění ze struktury.



Obr. 11 XRD difraktogramy MgFe směsných oxidů

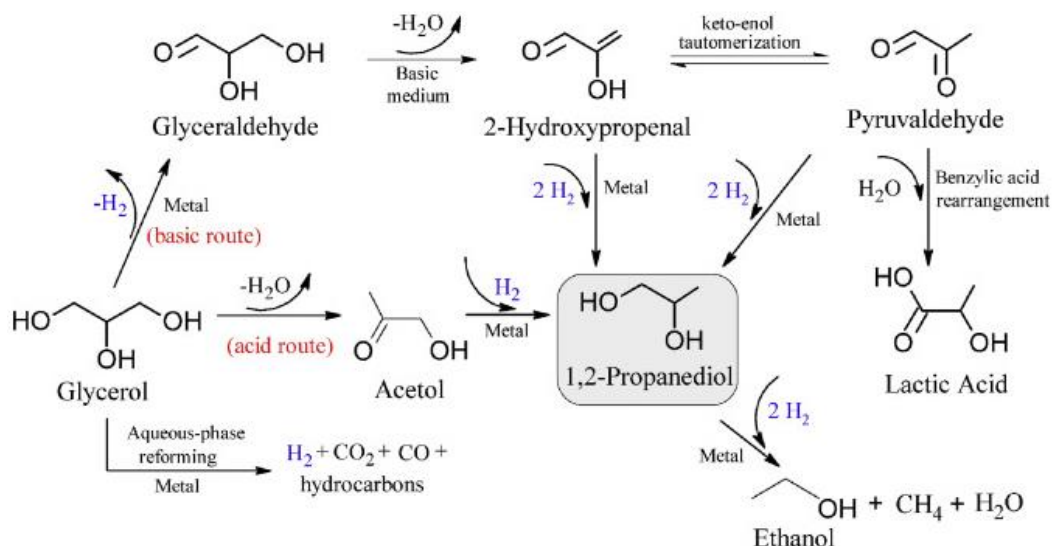
Reálný molární poměr kovů v MO byl Mg:Fe – 2.9:1, což ukazuje, že aktivní uhlí nemělo na chemické složení MO vliv. Specifický povrch MgFe MO byl stanoven pomocí N₂ fyzisorpce (vyhodnocení BET teorie). MgFe MO syntetizovaný pomocí aktivního uhlí dosahoval hodnoty specifického povrchu 132 m²g⁻¹, zatímco referenční MgFe MO dosahoval pouze hodnoty 101 m²g⁻¹. Přídavek aktivního uhlí do procesu syntézy (koprecipitace) zvyšuje hodnotu specifického povrchu MgFe(C) MO, na kterém může probíhat transesterifikační reakce.

Katalytická aktivita MgFe(C) MO byla testována při transesterifikaci řepkového oleje s (i) metanolem, (ii) butanolem a (iii) různými molárními poměry metanolu a butanolu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u transesterifikace s použitím směsi metanolu a butanolu s molárním poměrem 1:1. Obsah esterů v EP dosahoval hodnoty 97,5 wt% po 4 hodinách reakce, zatímco u transesterifikační reakce s použitím MgFe MO a metanolu bylo dosaženo po 6 hodinách reakce pouze 70 wt% esterů v EP (publikované Hájkem a kol. [66]). Podrobné vlastnosti EP jsou popsány v publikaci IV. Použití butanolu jako kosolventu významně zvyšuje rychlost heterogenně katalyzované transesterifikace řepkového oleje, jelikož se v reakční směsi objevují pouze dvě fáze (kapalná a pevný katalyzátor) na místo obvyklých třech (dvě kapalné a pevný katalyzátor). Vzniklé butylestery negativně ovlivňují kvalitu EP, protože zvyšují množství vody a viskozitu. Stejný jev byl také pozorován při použití homogenního katalyzátoru.

5 Valorizace glycerolu

Z důvodu trendu rostoucí produkce biopaliv první generace (FAME) se glycerol, který je hlavním vedlejším produktem při výrobě bionafty se začal vnímat nejen jako standardní chemikálie, ale i jako potenciální surovina pro výrobu důležitých petrochemických surovin a chemických specialit. Glycerol lze zpracovávat různými technologickými procesy např. biologickými procesy (výroba propan-1,3-diolu, etanolu), chemickými procesy (výroba polyglycerolů, etherů), termochemickými procesy (výroba vodíku, CO) a katalytickými procesy (výroba propan-1,2-diolu, akroleinu, acetalu) [8]. Každý ze zmíněných způsobů zpracování glycerolu s sebou nese řadu výhod a nevýhod, které je nutno zvážit z hlediska ekonomického a ekologického. Důležitým katalytickým zpracováním glycerolu je jeho hydrogenolýza (dehydroxylace). Hydrogenolýza glycerolu je katalytická reakce glycerolu s vodíkem obvykle probíhající v kapalně fázi za přítomnosti heterogenního katalyzátoru. Cílenými produkty reakce mohou být propan-1,2-diol, propan-1,3-diol nebo ethan-1,2-diol [67]. Výsledný produkt (případně produkty) reakce je pak závislý na zvoleném typu katalyzátoru a reakčních podmínkách. Největší výzkumný zájem je zaměřen na přípravu propan-1,2-diolu, který má široké uplatnění v řadě odvětví lidské činnosti. Propan-1,2-diol se využívá například v hydraulických a chladicích kapalinách, v potravinářském a kosmetickém průmyslu, či jako rozpouštědlo. Propan-1,2-diol se také využívá jako náhrada za ethan-1,2-diol, který je v přírodě toxický. Aktuálně se propan-1,2-diol vyrábí z propylenu, který se nejčastěji vyrábí z fosilních zdrojů. Použití glycerolu jako náhrada suroviny vyráběné z neobnovitelných zdrojů je slibným příkladem využití obnovitelných zdrojů v petrochemickém průmyslu [68].

I přes to, že celkový mechanismus hydrogenolýzy glycerolu na propan-1,2-diol je komplikovaný, byly navrženy 2 nejpravděpodobnější reakční cesty, kterými může reakce probíhat. V obou reakčních cestách hraje klíčovou roli acetol (hydroxypropan-2-on). Acetol může vznikat (i) dehydratací glycerolu na kyselých centrech katalyzátoru, nebo (ii) složitějším mechanismem dehydrogenace glycerolu na glyceraldehyd, který je dehydratován na 2-hydroxypropenal a následnou hydrogenací vzniká acetol. Posledním krokem obou reakčních mechanismů je hydrogenace acetolu na propan-1,2-diol. Kromě dehydratační a hydrogenační reakce může probíhat také řada vedlejších reakcí, jako jsou krakování, adice nebo koksování. Schéma hydrogenolýzy glycerolu s možnými reakčními cestami je zobrazeno na Obr. 12.



Obr. 12 Reakční schéma hydrogenolýzy glycerolu [7]

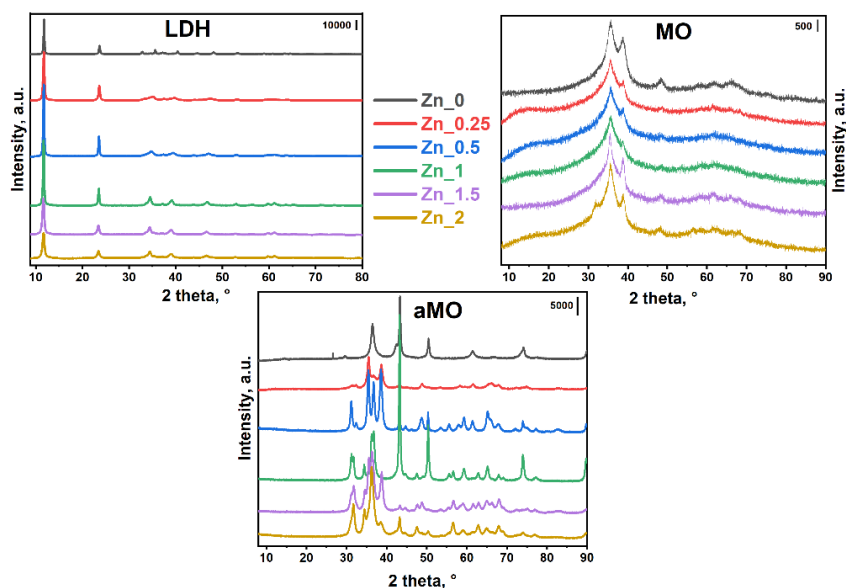
Jako vhodné katalyzátory pro přípravu propan-1,2-diolu byly již dříve v publikacích popsány materiály na bázi vzácných kovů (Pt, Ru, Rh), či přechodových kovů (Cu, Ni, Co [67]) a to nanosených na různých nosičích (Al_2O_3 [69]; SiO_2 [13]; ZnO; MgO; Zeolity [14]), či zabudovaných v mateřské struktuře katalyzátoru (CuZnAl, NiAl). Z ekonomického pohledu nejzajímavější skupinou katalyzátorů jsou katalyzátory na bázi mědi, jelikož dosahují srovnatelné aktivity jako katalyzátory na bázi vzácných kovů, avšak jejich cena je výrazně nižší. U katalyzátorů na bázi mědi, bylo pozorováno a popsáno v řadě odborných publikací zvýšení aktivity v hydrogenolyzačních reakcích přidávkem další složky do katalyzátoru. Mezi publikovanými látkami, které zlepšují katalytické vlastnosti mědi patří např. P_2O_5 , který byl studován v systému Cu/ SiO_2 [70]. Katalytickou aktivitu mědi lze také ovlivnit přidávkem dalšího kovu, např. Pt, Ag, Ni, nebo Zn [17, 18, 67]. Přestože byl Zn několikrát popsán jako účinný modifikátor katalyzátorů na bázi Cu, dosud nebyla publikována žádná podrobná studie o jeho roli na strukturu v katalytickém systému CuZnAl aMO připravených z hydrotalcitů a vliv na hydrogenolýzu glycerolu.

Pro objasnění vlivu zinku v CuZnAl MO a aMO na fyzikálně-chemické a katalytické vlastnosti v hydrogenolýze glycerolu bylo syntetizováno šest CuZnAl směsných oxidů s různým molárním poměrem zinku CuZnAl – 2:x:1 ($x = 0; 0,25; 0,5; 1; 1,5$ a 2). Rozsah molárních poměrů M^{+II}/M^{+III} ($Cu^{+II} + Zn^{+II}/Al^{+III}$) byl zvolen na základě výsledků publikovaných od Cavani et al. [20], kde popisují vznik čisté LDH fáze v rozsahu molárního poměru M^{+II}/M^{+III} 2,2 až 3 a při molárním poměru 4,9 popisují výskyt další fáze (Rosasite). Přesné parametry syntézy jsou popsány v článku IV.

5.1 Vliv změny molárního poměru zinku na strukturu

Pro potvrzení syntetizovaných materiálů byla provedena XRD analýza. Difraktogramy pro CuZnAl LDH, MO a aMO jsou zobrazeny na Obr. 13. Na difraktogramech pro CuZnAl LDH lze pozorovat ostré difrakční linie v úhlech $2\theta = 11,7; 23,5; 34,6; 39,2; 46,7; 60,0$ a $63,3^\circ$. Tyto difrakční linie odpovídají LDH struktuře a žádné jiné další difrakční linie nebyly pozorovány, což potvrzuje syntézu čistých CuZnAl LDH. Rozklad LDH struktury na MO při 350°C byl potvrzen, jelikož nebyly pozorovány žádné difrakční linie pro LDH. U všech CuZnAl MO byly pozorovány široké signály s nízkou intenzitou v difrakčních úhlech $2\theta = 35,6; 38,7$ a $48,8^\circ$, které odpovídají tenoritu (CuO). Široké signály s nízkou intenzitou ukazují na nízkou velikost krystalinitů MO. S rostoucím molárním poměrem zinku byla pozorována rostoucí intenzita difrakčních linií. U vzorku MO s nejvyšším molárním poměrem zinku (MO_Zn-2) byla pozorována také difrakční linie v úhlu $2\theta = 31,8^\circ$, která ukazuje na přítomnost ZnO. Ostatní difrakční linie pro ZnO ($34,4$ a $36,2^\circ$) nejsou jasně pozorovány, jelikož se překrývají s difrakčními liniemi tenoritu. Difrakční linie pro Al_2O_3 nejsou pozorovány, což ukazuje na jeho amorfni formu, nebo Al_2O_3 vykazuje vysoký stupeň disperze [71]. Aktivace směsných oxidů při teplotě 350°C a 7 MPa H_2 vedla k vytvoření dalších krystalových fází a přítomnost Zn významně ovlivnila strukturu aMO. U katalyzátoru bez obsahu zinku (aMO_Zn-0) byly pozorovány difrakční linie $2\theta = 43,3; 50,5$ a $74,1^\circ$ odpovídající kovové mědi a difrakční linie $2\theta = 29,7; 36,5; 42,2$ a $61,1^\circ$, odpovídající Cu_2O . Zatímco u katalyzátorů obsahujících zinek byly pozorovány pouze difrakční linie pro CuO ($2\theta = 35,6; 38,7$ a $48,8^\circ$). Absence difrakčních linií pro měď v nižších oxidačních stavech nebyly pozorovány pravděpodobně z důvodu její oxidace způsobené časovou prodlevou mezi aktivací katalyzátoru a XRD analýzou. Dalšími pozorovanými difrakčními liniemi u aMO obsahující zinek byly linie $2\theta = 31,2; 36,8; 44,8; 49,1; 55,7; 59,3; 65,4$ a $77,4^\circ$ patřící gahnitu (ZnAl_2O_4), který má spinelovou strukturu. Možnost vzniku spinelové struktury za nízkých teplot byl potvrzen v publikaci Divins a kol., který prezentoval vznik gahnitu za teploty 220°C a tlaku 2 MPa v přítomnosti CO_2 , CO a H_2 během syntézy metanolu [72]. Difrakční linie pro gahnit u vzorku aMO_Zn-0.25 jsou výrazně nižší a šířka signálu výrazně vyšší v porovnání s aMO s vyšším molárním poměrem zinku, u kterých je intenzita signálů srovnatelná. U aMO s molárním poměrem Zn-1 a vyšším byly také pozorovány difrakční linie pro ZnO ($2\theta = 31,8; 34,4; 36,3; 47,5; 56,6; 62,9; 66,4; 67,9; 69,1; 72,6$ a $77,0^\circ$). Ostrost a intenzita signálů rostoucím molárním poměrem rostla, což naznačuje tvorbu dobře uspořádaných krystalů ZnO. Z XRD analýzy aMO lze usuzovat, že do

stechiometrického množství je zinek přednostně zabudováván do spinelové struktury a přebytek nad toto množství se vyskytuje ve formě ZnO.



Obr. 13 XRD difraktogramy CuZnAl hydrotalcitů (LDH), směsných oxidů (MO) a aktivovaných (redukovaných) směsných oxidů (aMO)

Kyselé vlastnosti CuZnAl aMO, které mohou ovlivňovat katalytické vlastnosti katalyzátorů v hydrogenolýze glycerolu, byly zkoumány pomocí NH₃-TPD analýzy. TDP křivky a graf závislosti koncentrace kyselých center (CAS) na molárním poměru Zn jsou zobrazeny na obrázku 4 v publikaci IV. Desorpce amoniaku probíhá v teplotním intervalu 70–400 °C s teplotním maximem okolo 150–180 °C. Desorpční křivka není souměrná a vykazuje posun k vyšším teplotám, což svědčí o heterogenitě kyselých center. Pro porovnání distribuce center u jednotlivých CuZnAl aMO byla použita metoda normovaných křivek. Porovnáním křivek nebyl nalezen výrazný rozdíl v distribuci kyselých center mezi katalyzátory s rozdílným molárním poměrem zinku. Celková koncentrace kyselých center (CAS) byla stanovena integrací obalových křivek a vyhodnocena metodou kalibrační přímky. Hodnoty CAS nabývaly hodnot od 10 do 24 μmol.g⁻¹. Nejnižší CAS byla naměřena u katalyzátoru neobsahujícího zinek (aMO_Zn-0) a s rostoucím molárním množstvím zinku se zvyšovala hodnota CAS.

Proces redukce MO byl studován pomocí H₂-TPR analýzy v teplotním rozsahu 30–450 °C, ve kterém dochází k redukci pouze oxidů mědi. Toto zjištění již bylo publikováno dříve, ale pro ověření v našich podmínkách bylo podpořeno testem redukce ZnAl MO, kde nebyl pozorován žádný redukční pík. Redukce CuO u MO obsahujících zinek probíhala v teplotním intervalu 200–405 °C, ve kterém byly pozorovány dva neoddělené redukční píky, zatímco u MO

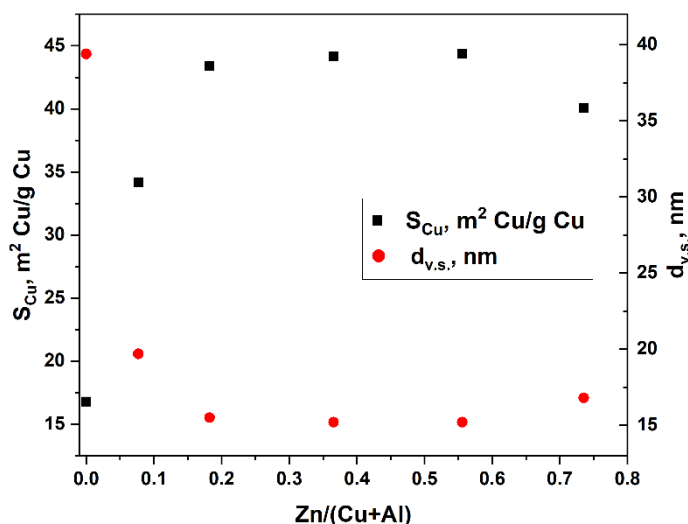
neobsahujícího zinek byl teplotní interval redukce v intervalu 160–420 °C a byly pozorovány tři redukční píky. Pozorované píky odrážejí buď postupnou změnu oxidačního stavu mědi ($\text{Cu}^{+II} \rightarrow \text{Cu}^{+I} \rightarrow \text{Cu}^0$), nebo redukci různých druhů oxidů mědi (objemové nebo povrchové CuO) s různou redukovatelností. U redukčních křivek CuZnAl MO byl pozorován pokles koncové teploty redukce s rostoucím molárním poměrem zinku. Koncová teplota redukce klesla z 420 °C pro MO_Zn-0 na teplotu 370 °C pro MO_Zn-2. Posun teploty konce redukce k nižším hodnotám s rostoucím molárním poměrem zinku lze vysvětlit synergickým efektem mezi mědí a zinkem v krystalové mřížce. Integrací obalových křivek redukce bylo stanoveno celkové množství H_2 spotřebovaného během redukce. Při znalosti množství mědi v MO a spotřebou vodíku byla stanovena průměrná změna oxidačního stavu mědi. Průměrná změna oxidačního stavu pro CuZnAl MO je zobrazena v Tab. 3. Pro MO neobsahující zinek byla vypočtena průměrná změna oxidačního stavu na hodnotu 1,99, což znamená, že všechny CuO v MO byl zcela redukován. U MO obsahujících zinek byla pozorována nižší průměrná změna oxidačního stavu, která dosahovala hodnot vyšších než 1,8. Nižší změnu oxidačního stavu lze vysvětlit přítomností neredukovatelných forem oxidů mědi nebo uzavřením určitého množství oxidů mědi do neredukovatelných poloh uvnitř struktury.

Tab. 3 Průměrná změna oxidačního stavu Cu v CuZnAl MO

MO	Množství H_2 pro redukci 1g MO, cm^3 STP/g MO	Počet molů Cu v 1g MO, g	Změna oxidačního stavu, -
Zn_0	198.2	$8.88 \cdot 10^{-03}$	1.99
Zn_0.25	180.6	$8.70 \cdot 10^{-03}$	1.85
Zn_0.5	160.4	$7.87 \cdot 10^{-03}$	1.82
Zn_1	137.9	$6.81 \cdot 10^{-03}$	1.81
Zn_1.5	124.6	$6.07 \cdot 10^{-03}$	1.83
Zn_2	110.7	$5.29 \cdot 10^{-03}$	1.87

Měrný povrch mědi S_{Cu} (m^2 Cu/g Cu) a průměrná velikost částice mědi na povrchu $d_{v.s.}$ (nm) byly stanoveny pomocí metody H_2 -TPR s N_2O pasivací. Metoda výpočtu byla provedena na základě dřívějších studií [73]. Parametry S_{Cu} a $d_{v.s.}$ byly stanoveny na základě spotřeby vodíku pro MO a spotřeby vodíku po redukci a pasivaci N_2O . Teplota a doba pasivace N_2O byla optimalizována pro systém CuZnAl MO. Závislost parametrů S_{Cu} a $d_{v.s.}$ na molárním poměru $\text{Zn}/(\text{Cu}+\text{Al})$ je zobrazena na Obr. 14. Bylo zjištěno, že katalyzátor neobsahující zinek má výrazně nižší hodnotu S_{Cu} (tzn. vyšší $d_{v.s.}$), než ostatní studované katalyzátory. Je potvrzeno, že

přídavek malého množství zinku pozitivně ovlivňuje měrný povrch mědi (maximum S_{Cu} v molárním poměru $Zn/(Cu+Al) = 0,2$). Další zvyšování molárního poměru zinku nemá výrazný vliv na hodnotu S_{Cu} až do molárního poměru $Zn/(Cu+Al) = 0,7$ při kterém byl pozorován mírný pokles hodnoty S_{Cu} .



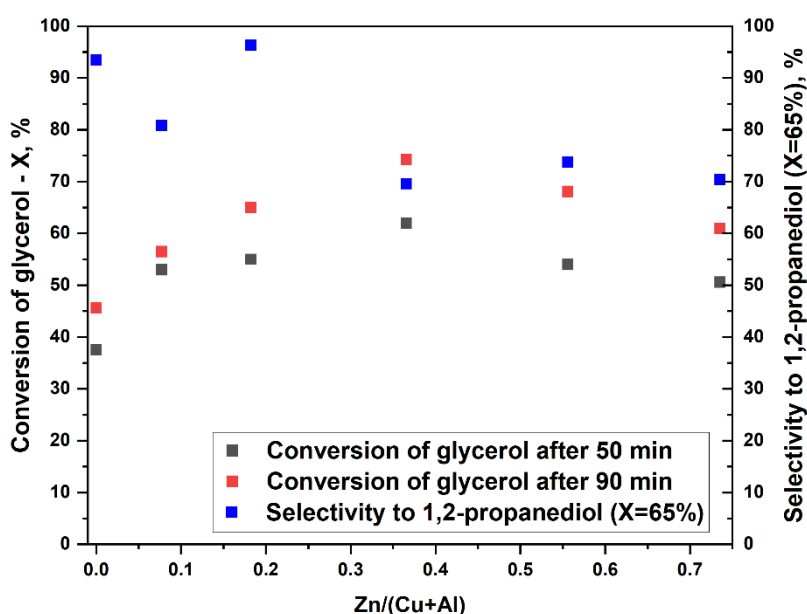
Obr. 14 Závislost parametrů S_{Cu} a $d_{v,s}$ na molárním poměru $Zn/(Cu+Al)$

5.2 Vliv změny molárního poměru zinku na katalytickou aktivitu

Před katalytickými testy katalyzátorů obsahujících měď byly provedeny slepé testy pro zjištění vnějších vlivů podmínek na reakci. Bylo provedeno testování bez katalyzátoru a s katalyzátorem neobsahujícím měď (ZnAl MO připravený z hydrotalcitu). Během testu bez katalyzátoru byla pozorována nulová konverze glycerolu za zvolených podmínek reakce. ZnAl MO vykazoval zanedbatelnou konverzi glycerolu, což naznačuje, že za zvolených podmínek probíhá katalytická reakce převážně na měděných centrech katalyzátoru. Vliv kyselých center u CuZnAl katalyzátorů však nelze zcela vyloučit. Pro porovnání katalytické aktivity katalyzátorů v hydrogenolýzy glycerolu byly vybrány hodnoty konverze glycerolu po 50 a 90 minutách reakce. Hodnoty selektivit k propan-1,2-diolu jednotlivých katalyzátorů byly porovnávány při 65 % konverzi glycerolu.

Závislost hodnoty konverze glycerolu a selektivity k propan-1,2-diolu na molárním poměru $Zn/(Cu+Al)$ je zobrazena na Obr. 15. Na Obr. 15 lze pozorovat nárůst aktivity katalyzátoru s rostoucím molárním poměrem zinku do hodnoty molárního poměru $Zn/(Cu+Al) = 0,35$. Tento katalyzátor dosahoval po 50 minutách 62 % konverze glycerolu a po 90 minutách reakce 75 % konverze glycerolu. Z pohledu aktivity katalyzátoru je molární poměr $Zn/(Cu+Al) = 0,35$ pro

hydrogenolýzu glycerolu optimální. S dalším nárůstem molárního poměru zinku v katalyzátorech byl pozorován pokles hodnoty konverze glycerolu po 50 a 90 minutách reakce. Katalyzátory s podobnou hodnotou S_{Cu} (aMO_Zn-0,5/1/1,5) nedosahovaly stejných katalytických výsledků. Pravděpodobně z důvodu dalších možných vlivů na reakci, kterými mohou být acidobazické vlastnosti, či synergický efekt mezi kovy. Molární poměr zinku v katalyzátoru ovlivňuje také selektivitu k cílenému produktu propan-1,2-diolu. Katalyzátor bez zinku a katalyzátory s nejnižším molárním poměrem zinku (aMO_Zn-0/0,25/0,5) vykazují významně vyšší selektivitu k propan-1,2-diolu, než katalyzátory s vyšším molárním poměrem, u kterých je hodnota selektivit při 65% konverzi glycerolu srovnatelná.



Obr. 15 Závislost konverze glycerolu a selektivity k propan-1,2-diolu na molárním poměru $Zn/(Cu+Al)$ pro CuZnAl aMO

6 Závěr

Disertační práce je zaměřena na použití směsných oxidů s různým složením jako katalyzátorů pro valorizaci alkoholů a zhodnocení možnosti použití butanolu, produktu valorizace etanolu, jako kosolventu v transesterifikaci řepkového oleje. Směsné oxidy byly připraveny kalcinací hydrotalcitů a před reakcí byly redukovány v proudu vodíku. Všechny připravené materiály byly charakterizovány pomocí řady vybraných instrumentálních metod (XRD, TPD, TPR a další) pro objasnění vlivu složení na texturu a strukturu a jejich vliv na katalytickou aktivitu.

MgAl a MgFe směsné oxidy dopované dalším přechodovým kovem (Co, Ni, Cu, Mn a Cr) byly testovány ve valorizaci etanolu. Testování bylo prováděno v mikro průtočném reaktoru při reakčních teplotách 280, 300 a 350 °C. Na základě analýzy reakčních produktů bylo sestaveno schéma valorizace etanolu při použití MgAl a MgFe MO. Bylo zjištěno, že teplota reakce významně ovlivňuje konverzi etanolu a selektivitu katalyzátorů, kdy s rostoucí teplotou byl u všech studovaných katalyzátorů pozorován nárůst aktivity a také množství produktů. Aktivitu katalyzátoru ovlivňuje také přechodový kov zabudovaný ve struktuře. Obsah přechodových kovů – Co, Ni a Cu vede ke zvýšení aktivity MgAl a MgFe katalyzátorů, zatímco Mn a Cr aktivitu za zvolených reakčních teplot převážně snižují. U (TM)MgAl a (TM)MgFe katalyzátorů byla prokázána schopnost dehydrogenovat etanol na acetaldehyd, ale díky odlišným acidobazickým vlastnostem se liší selektivita k výsledným produktům. Obecně lze říct, že (TM)MgAl katalyzátory produkují vyšší množství vyšších alkoholů, převážně butanolu. Výjimkou je CuMgAl směsný oxid, jehož hlavním produktem je ethyl acetát, který je také hlavním produktem valorizace etanolu za použití MgFe směsných oxidů bez ohledu na přidání kov. Množství dalších vedlejších produktů je závislé na přechodovém kovu ve struktuře a acidobazických vlastnostech.

Dále byla testována možnost použití butanolu jako kosolventu v transesterifikaci řepkového oleje s metanolem. Byly sestaveny ternární diagramy pro směs metanol:butanol:řepkový olej při zvolených reakčních teplotách a byly určeny molární poměry reakčních komponent, ve kterých je výchozí směs homogenní. Použití butanolu jako kosolventu bylo testováno při různých molárních poměrech vstupních surovin, reakčních teplot, množství katalyzátoru a za použití homogenního a heterogenního katalyzátoru (MgFe směsný oxid). Použitím butanolu jako kosolventu při transesterifikaci řepkového oleje došlo k snížení množství fází v reakční směsi, což má za následek znatelné snížení reakční doby nutné k dosažení 97 hm% esterů v esterové fázi. Dále byly detailně analyzovány vlastnosti esterové a glycerolové fáze. Bylo

zjištěno, že vzniklý butyl ester negativně ovlivňuje kvalitu esterové fáze, jelikož zvyšuje množství vody, draslíku a její viskozitu.

CuZnAl směsné oxidy s různým molárním poměrem zinku ve struktuře byly testovány ve vsádkovém reaktoru jako katalyzátory pro hydrogenolýzu glycerolu na propan-1,2-diol. Zinek se ukázal jako účinný strukturní modifikátor katalyzátoru pro hydrogenolýzu glycerolu na bázi mědi připraveného kalcinací hydrotalcitů. Pouze malé množství Zn, které odpovídá maximálně molárnímu poměru $Zn/(Cu+Al) = 0,35$, mělo pozitivní vliv na povrch Cu částic, a tedy na aktivitu katalyzátoru při hydrogenolýze glycerolu. Bylo zjištěno, že zinek je až do stechiometrického množství přednostně vázán ve směsném oxidu spinelové struktury gahnitu ($ZnAl_2O_4$), jenž vzniká během kalcinace hydrotalcitů. Nízké množství zinku v CuZnAl směsném oxidu přispívá k tvorbě jemné kovové disperze během aktivace katalyzátoru ve vodíku. Další zvýšení obsahu Zn nad molární poměr $Zn/(Cu+Al) = 0,35$ však již nemá pozitivní vliv ani na povrch Cu, ani na aktivitu katalyzátoru, ačkoli vyšší obsah Zn přispívá k vyšší koncentraci kyselých center na povrchu katalyzátoru. Nadbytek Zn vede při kalcinaci katalyzátoru k tvorbě krystalů ZnO, což způsobuje zhoršení povrchu Cu v konečné podobě katalyzátoru. To má za následek postupný pokles aktivity katalyzátoru. Z výsledků katalytických testů vyplývá, že kyselá centra nejsou v případě katalyzátorů na bázi objemové Cu pro reakční mechanismus primárně důležitá.

7 Seznam použité literatury

1. Hanif, M. A.; Nadeem, F.; Tariq, R.; Rashid, U., Chapter 9 - Renewable energy from biomass. In *Renewable and Alternative Energy Resources*, Hanif, M. A.; Nadeem, F.; Tariq, R.; Rashid, U., Eds. Academic Press: 2022; pp 555-603.
2. Santha, A.; Varghese, R.; Joy Prabu, H.; Johnson, I.; Magimai Antoni Raj, D.; John Sundaram, S., Production of sustainable biofuel from biogenic waste using CuO nanoparticles as heterogeneous catalyst. *Materials Today: Proceedings* **2021**, 36, 447-452.
3. Guan, G.; Sakurai, N.; Kusakabe, K., Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 146, (2), 302-306.
4. Gaspar, A. B.; Esteves, A. M. L.; Mendes, F. M. T.; Barbosa, F. G.; Appel, L. G., Chemicals from ethanol—The ethyl acetate one-pot synthesis. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 363, (1), 109-114.
5. Han, X.; An, H.; Zhao, X.; Wang, Y., Influence of acid-base properties on the catalytic performance of Ni/hydroxyapatite in n-butanol Guerbet condensation. *Catalysis Communications* **2020**, 146, 106130.
6. Bedia, J.; Barrionuevo, R.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T., Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 103, (3), 302-310.
7. de Andrade, T. S.; Souza, M. M. V. M.; Manfro, R. L., Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external H₂ addition in alkaline medium using Ni-Cu catalysts supported on Y zeolite. *Renewable Energy* **2020**, 160, 919-930.
8. Kaur, J.; Sarma, A. K.; Jha, M. K.; Gera, P., Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. *Biotechnology Reports* **2020**, 27, e00487.
9. Sukanuma, S.; Katada, N., Innovation of catalytic technology for upgrading of crude oil in petroleum refinery. *Fuel Processing Technology* **2020**, 208, 106518.
10. Cole-Hamilton, D. J.; Tooze, R. P., Homogeneous Catalysis — Advantages and Problems. In *Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design*, Cole-Hamilton, D. J.; Tooze, R. P., Eds. Springer Netherlands: Dordrecht, 2006; pp 1-8.
11. Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N., Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 363, (1), 1-10.
12. Kots, P. A.; Zabiliska, A. V.; Grigor'ev, Y. V.; Ivanova, I. I., Ethanol to Butanol Conversion over Bifunctional Zeotype Catalysts Containing Palladium and Zirconium. *Petroleum Chemistry* **2019**, 59, (8), 925-934.
13. Kang, Y.; Bu, X.; Wang, G.; Wang, X.; Li, Q.; Feng, Y., A Highly Active Cu–Pt/SiO₂ Bimetal for the Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol. *Catalysis Letters* **2016**, 146, (8), 1408-1414.
14. Mitta, H.; Seelam, P. K.; Ojala, S.; Keiski, R. L.; Balla, P., Tuning Y-zeolite based catalyst with copper for enhanced activity and selectivity in vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Applied Catalysis A: General* **2018**, 550, 308-319.
15. Čičmanec, P.; Ganjkanlou, Y.; Kotera, J.; Hidalgo, J. M.; Tišler, Z.; Bulánek, R., The effect of vanadium content and speciation on the activity of VO_x/ZrO₂ catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde. *Applied Catalysis A: General* **2018**, 564, 208-217.
16. Larina, O. V.; Valihura, K. V.; Kyriienko, P. I.; Vlasenko, N. V.; Balakin, D. Y.; Khalakhan, I.; Čendak, T.; Soloviev, S. O.; Orlyk, S. M., Successive vapour phase Guerbet condensation of ethanol and 1-butanol over Mg-Al oxide catalysts in a flow reactor. *Applied Catalysis A: General* **2019**, 588, 117265.

17. Kolena, J.; Soukupová, L.; Kocík, J.; Lederer, J., Erratum to: Modified hydrotalcites as precursors for catalysts effective in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2017**, 122, (2), 817-817.
18. Aubrecht, J.; Pospelova, V.; Martínez, A.; Concepción, P.; Kikhtyanin, O.; Straka, P.; Kubička, D., CuZnAl hydrotalcites as suitable precursors for chromium-free ester hydrogenolysis catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2022**, 644, 118811.
19. Rackley, S. A., 7 - Adsorption capture systems. In *Carbon Capture and Storage (Second Edition)*, Rackley, S. A., Ed. Butterworth-Heinemann: Boston, 2017; pp 151-185.
20. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today - CATAL TODAY* **1991**, 11, (2), 173-301.
21. Miyata, S., Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals* **1983**, 31, (4), 305-311.
22. Bontchev, R. P.; Liu, S.; Krumhansl, J. L.; Voigt, J.; Nenoff, T. M., Synthesis, Characterization, and Ion Exchange Properties of Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(A)_x(A')_{2-x}\cdot 4H_2O$ ($A, A' = Cl^-, Br^-, I^-, \text{ and } NO_3^-$, $2 \geq x \geq 0$) Derivatives. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (19), 3669-3675.
23. Kröhnke, C., 8.14 - Polymer Additives. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Matyjaszewski, K.; Möller, M., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 349-375.
24. Kocík, J.; Hájek, M.; Tišler, Z.; Strejcová, K.; Velvarská, R.; Babelová, M., The influence of long-term exposure of Mg–Al mixed oxide at ambient conditions on its transition to hydrotalcite. *Journal of Solid State Chemistry - J SOLID STATE CHEM* **2021**, 304, 122556.
25. Hájek, M.; Kocík, J.; Frolich, K.; Vávra, A., Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification. *Journal of Cleaner Production* **2017**, 161, 1423-1431.
26. Smoláková, L.; Frolich, K.; Troppová, I.; Kutálek, P.; Kroft, E.; Čapek, L., Determination of basic sites in Mg–Al mixed oxides by combination of TPD-CO₂ and CO₂ adsorption calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2017**, 127, (3), 1921-1929.
27. Rao, M. M.; Reddy, B. R.; Jayalakshmi, M.; Jaya, V. S.; Sridhar, B., Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin* **2005**, 40, (2), 347-359.
28. Bolognini, M.; Cavani, F.; Scagliarini, D.; Flego, C.; Perego, C.; Saba, M., Mg/Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol-gel routes: A comparison of their physico-chemical features and performances in m-cresol methylation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 66, 77-89.
29. Limayem, A.; Ricke, S. C., Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, 38, (4), 449-467.
30. Ob-eye, J.; Prasertdam, P.; Jongsomjit, B., Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts. In *Catalysts*, 2019; Vol. 9.
31. Garbarino, G.; Pampararo, G.; Phung, T. K.; Riani, P.; Busca, G., Heterogeneous Catalysis in (Bio)Ethanol Conversion to Chemicals and Fuels: Thermodynamics, Catalysis, Reaction Paths, Mechanisms and Product Selectivities. In *Energies*, 2020; Vol. 13.
32. Kumar, R.; Enjamuri, N.; Shah, S.; Al-Fatesh, A. S.; Bravo-Suárez, J. J.; Chowdhury, B., Ketonization of oxygenated hydrocarbons on metal oxide based catalysts. *Catalysis Today - CATAL TODAY* **2018**, 302, 16-49.
33. West, R. M.; Braden, D. J.; Dumesic, J. A., Dehydration of butanol to butene over solid acid catalysts in high water environments. *Journal of Catalysis* **2009**, 262, (1), 134-143.

34. Ogo, S.; Onda, A.; Yanagisawa, K., Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2011**, 402, (1), 188-195.
35. Lovón-Quintana, J. J.; Rodríguez-Guerrero, J. K.; Valença, P. G., Carbonate hydroxyapatite as a catalyst for ethanol conversion to hydrocarbon fuels. *Applied Catalysis A: General* **2017**, 542, 136-145.
36. Wang, D.; Liu, Z.; Liu, Q., Efficient conversion of ethanol to 1-butanol and C5–C9 alcohols over calcium carbide. *RSC Advances* **2019**, 9, (33), 18941-18948.
37. Birky, T. W.; Kozłowski, J. T.; Davis, R. J., Isotopic transient analysis of the ethanol coupling reaction over magnesia. *Journal of Catalysis* **2013**, 298, 130-137.
38. León, M.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Ethanol catalytic condensation over Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catalysis Today - CATAL TODAY* **2011**, 164, (1), 436-442.
39. Perrone, O. M.; Lobefaro, F.; Aresta, M.; Nocito, F.; Boscolo, M.; Dibenedetto, A., Butanol synthesis from ethanol over CuMgAl mixed oxides modified with palladium (II) and indium (III). *Fuel Processing Technology* **2018**, 177, 353-357.
40. Inui, K.; Kurabayashi, T.; Sato, S.; Ichikawa, N., Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 216, (1), 147-156.
41. Álvarez, M. G.; Chimentão, R. J.; Figueras, F.; Medina, F., Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol. *Applied Clay Science* **2012**, 58, 16-24.
42. Serrano-Lotina, A.; Rodríguez, L.; Muñoz, G.; Daza, L., Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. *Journal of Power Sources* **2011**, 196, (9), 4404-4410.
43. Cui, C.; Ma, J.; Wang, Z.; Liu, W.; Liu, W.; Wang, L., High Performance of Mn-Doped MgAlOx Mixed Oxides for Low Temperature NOx Storage and Release. In *Catalysts*, 2019; Vol. 9.
44. Debecker, D. P.; Gaigneaux, E. M.; Busca, G., Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15, (16), 3920-3935.
45. Su, Q.; Wang, H.; Gu, L.; Ji, W.; Au, C.-T., Fe-based catalyst derived from MgFe-LDH: Very efficient yet simply obtainable for hydrogen production via ammonia decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46, (61), 31122-31132.
46. Melo, F.; Morlanés, N., Study of the composition of ternary mixed oxides: Use of these materials on a hydrogen production process. *Catalysis Today - CATAL TODAY* **2008**, 133-135, 374-382.
47. Wang, Z.; Niu, Z.; Hao, Q.; Ban, L.; Li, H.; Zhao, Y.; Jiang, Z., Enhancing the Ethynylation Performance of CuO-Bi₂O₃ Nanocatalysts by Tuning Cu-Bi Interactions and Phase Structures. In *Catalysts*, 2019; Vol. 9.
48. Smoláková, L.; Frolich, K.; Kocík, J.; Kikhtyanin, O.; Čapek, L., Surface Properties of Hydrotalcite-Based Zn(Mg)Al Oxides and Their Catalytic Activity in Aldol Condensation of Furfural with Acetone. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, 56, (16), 4638-4648.
49. Frolich, K.; Vávra, A.; Kocík, J.; Hájek, M.; Jílková, A., The long-term catalytic performance of mixed oxides in fixed-bed reactors in transesterification. *Renewable Energy* **2019**, 143, 1259-1267.
50. Kumar, S.; Goga, G., Emission characteristics & performance analysis of a diesel engine fuelled with various alternative fuels – a review. *Materials Today: Proceedings* **2023**.

51. Conesa, J. M.; Morales, M. V.; García-Bosch, N.; Ramos, I. R.; Guerrero-Ruiz, A., Graphite supported heteropolyacid as a regenerable catalyst in the dehydration of 1-butanol to butenes. *Catalysis Today - CATAL TODAY* **2023**, 114017.
52. Shi, Y.; Weller, A. S.; Blacker, A. J.; Dyer, P. W., Conversion of butanol to propene in flow: A triple dehydration, isomerisation and metathesis cascade. *Catalysis Communications* **2022**, 164, 106421.
53. Kruger, J. S.; Dong, T.; Beckham, G. T.; Bidy, M. J., Integrated conversion of 1-butanol to 1,3-butadiene. *RSC Adv* **2018**, 8, (42), 24068-24074.
54. Lukić, I.; Kesic, Z.; Zdujić, M.; Skala, D., Solid Acids as Catalysts for Biodiesel Synthesis. 2016; pp 21-136.
55. Kiwjaroun, C.; Tubtimdee, C.; Piumsomboon, P., LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *Journal of Cleaner Production* **2009**, 17, (2), 143-153.
56. Meher, L. C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, 10, (3), 248-268.
57. Demirbas, M.; Balat, M.; Balat, H., Potential Contribution of Biomass to the Sustainable Energy Development. *Energy Conversion and Management* **2009**, 50, 1746-1760.
58. Tan, S. X.; Lim, S.; Ong, H. C.; Pang, Y. L., State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. *Fuel* **2019**, 235, 886-907.
59. Borges, M. E.; Díaz, L., Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, (5), 2839-2849.
60. Taufiq-Yap, Y. H.; Lee, H. V.; Hussein, M. Z.; Yunus, R., Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35, (2), 827-834.
61. Guan, G.; Kusakabe, K.; Sakurai, N.; Moriyama, K., Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel* **2009**, 88, (1), 81-86.
62. Todorović, Z. B.; Stamenković, O. S.; Stamenković, I. S.; Avramović, J. M.; Veličković, A. V.; Banković-Ilić, I. B.; Veljković, V. B., The effects of cosolvents on homogeneously and heterogeneously base-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Fuel* **2013**, 107, 493-502.
63. Jha, M.; Gupta, A.; Kumar, V. In *Kinetics of transesterification on jatropha curcas oil to biodiesel fuel*, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2007, WCECS 2007, 2007; pp 1-4.
64. Sanjid, A.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Rahman, S. M. A.; Abedin, M. J.; Palash, S. M., Production of palm and jatropha based biodiesel and investigation of palm-jatropha combined blend properties, performance, exhaust emission and noise in an unmodified diesel engine. *Journal of Cleaner Production* **2014**, 65, 295-303.
65. Komers, K.; Skopal, F.; Stloukal, R.; Machek, J., Kinetics and mechanism of the KOH — catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2002**, 104, (11), 728-737.
66. Hájek, M.; Tomášová, A.; Kocík, J.; Podzemná, V., Statistical evaluation of the mutual relations of properties of Mg/Fe hydrotalcites and mixed oxides as transesterification catalysts. *Applied Clay Science* **2018**, 154, 28-35.
67. Meher, L. C.; Gopinath, R.; Naik, S. N.; Dalai, A. K., Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Mixed Oxides Derived from a Hydrotalcite-Type Precursor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48, (4), 1840-1846.

68. Ruppert, A.; Weinberg, K.; Palkovits, R., ChemInform Abstract: Hydrogenolysis Goes Bio: From Carbohydrates and Sugar Alcohols to Platform Chemicals. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, 51, 2564-601.
69. Zhou, C. H.; Deng, K.; Serio, M. D.; Xiao, S.; Tong, D. S.; Li, L.; Lin, C. X.; Beltramini, J.; Zhang, H.; Yu, W. H., Cleaner hydrothermal hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu/oxide catalysts without addition of external hydrogen. *Molecular Catalysis* **2017**, 432, 274-284.
70. Sepúlveda, C.; Delgado, L.; García, R.; Melendrez, M.; Fierro, J. L. G.; Ghampson, I. T.; Escalona, N., Effect of phosphorus on the activity of Cu/SiO₂ catalysts in the hydrogenolysis of glycerol. *Catalysis Today - CATAL TODAY* **2017**, 279, 217-223.
71. Carriazo, D.; del Arco, M.; Martín, C.; Rives, V., A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI). *Applied Clay Science* **2007**, 37, (3), 231-239.
72. J. Divins, N.; Kordus, D.; Timoshenko, J.; Sinev, I.; Zegkinoglou, I.; Bergmann, A.; Chee, S.; Widrinna, S.; Karşlıoğlu, O.; Mistry, H.; Luna, M.; Zhong, J.; Hoffman, A.; Boubnov, A.; Boscoboinik, J.; Heggen, M.; Dunin-Borkowski, R.; Bare, S.; Roldan Cuenya, B., Operando high-pressure investigation of size-controlled CuZn catalysts for the methanol synthesis reaction. *Nature Communications* **2021**, 12.
73. Van Der Grift, C. J. G.; Wielers, A. F. H.; Jogh, B. P. J.; Van Beunum, J.; De Boer, M.; Versluijs-Helder, M.; Geus, J. W., Effect of the reduction treatment on the structure and reactivity of silica-supported copper particles. *Journal of Catalysis* **1991**, 131, (1), 178-189.