

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta chemicko-technologická**  
**Katedra fyzikální chemie**

**Oxidické katalyzátory na bázi podvojných vrstevnatých  
hydroxidů obsahující lithium a hliník**

**Bakalářská práce**

**Jakub Linha**

**2023**

**Univerzity of Pardubice**

**Faculty of Chemical Technology**

**Department of physical chemistry**

**Oxide catalysts based on layered double hydroxides containing  
lithium and aluminum**

**Bachelor thesis**

**Jakub Linha**

**2023**

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	<b>Jakub Linha</b>
Osobní číslo:	<b>C20119</b>
Studijní program:	<b>B0531A130025 Chemie</b>
Téma práce:	<b>Oxidické katalyzátory na bázi podvojných vrstevnatých hydroxidů obsahující lithium a hliník</b>
Téma práce anglicky:	<b>Oxide catalysts based on layered double hydroxides containing lithium and aluminum</b>
Zadávací katedra:	<b>Katedra fyzikální chemie</b>

## Zásady pro vypracování

1. Na základě odborné literatury vypracujte rešerši na téma podvojných vrstevnatých hydroxidů a směsných oxidů obsahující Li-Al kovy. Shrňte možnosti využití těchto materiálů jako bazických heterogenních katalyzátorů.
2. Připravte Li-Al podvojně vrstevnaté hydroxidy a odvozené směsné oxidy.
3. Stanovte aktivitu Li-Al směsných oxidů v transesterifikaci vybraných olejů.
4. Získaná katalytická data zhodnoťte a diskutujte.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Karel Frolich, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.**  
děkan

L.S.

**doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

## **Prohlášení autora:**

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

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

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

V Pardubicích dne:

Jakub Linha

## Poděkování:

Zde bych chtěl poděkovat Ing. Karlovi Frolichovi, Ph.D. za vstřícný přístup při vedení této bakalářské práce. Rád bych také poděkoval Ing. Janu Malinovi a Ing. Davidu Kociánovi za pomoc a rady při práci a vyhodnocování výsledků. Dále chci poděkovat Ing. Janu Patočkovi, Ph.D. za detailní vysvětlení ICP-MS. Také chci poděkovat své rodině za podporu při studiích.

## Anotace

Tato práce se zabývá směsnými oxidy na bázi lithia a hliníku připravenými kalcinací podvojných vrstevnatých hydroxidů. Směsné oxidy jsou perspektivními bazickými katalyzátory, u kterých se byla provedena především její syntéza, charakterizace a výzkum katalytické aktivity při transesterifikaci. Při syntéze byly katalyzátory připraveny v různých poměrech Li:Al a byly měřeny rozdíly ve vlastnostech a katalytické aktivitě mezi těmito různými poměry. Vlastnosti katalytické aktivity byly porovnávány s katalytickou aktivitou směsného oxidu na bázi hořčíku a hliníku.

## Klíčová slova

Podvojný hydroxid lithium–hliník, směsný oxid, heterogenní katalyzátor, transesterifikace

## Annotation

This thesis deals with mixed oxides based on lithium and aluminum prepared by calcination of double layered hydroxides. Mixed oxides are promising alkaline catalysts, for which the main focus was on their synthesis, characterization and research on catalytic activity during transesterification. In the synthesis, the catalysts were prepared at different Li:Al ratios and the differences in characterization and catalytic activity between these different ratios were measured. The properties of the catalytic activity were compared with the catalytic activity of namely a mixed oxide based on Mg-Al.

## Keywords

double hydroxide lithium–aluminium, mixed oxide, heterogeneous catalyst, transesterification

# Obsah

1	Úvod .....	11
2	Teoretická část .....	13
2.1	Katalyzované a nekatalyzované reakce .....	13
2.1.1	Homogenní katalýza.....	14
2.1.2	Heterogenní katalýza .....	14
2.1.3	Porovnání heterogenní a homogenní katalýzy .....	15
2.2	Podvojně vrstevnaté hydroxidy a směsné oxidy.....	15
2.2.1	Hydrotalcity.....	15
2.2.2	Směsné oxidy .....	16
2.3	Transesterifikace .....	17
2.3.1	Transesterifikace - princip.....	17
2.3.2	Porovnání homogenní a heterogenní transesterifikace.....	18
2.4	Analytické metody .....	18
2.4.1	XRD – rentgenová difrakční analýza .....	18
2.4.2	ICP MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem.....	20
2.4.3	TPD – teplotně programovaná desorpce .....	22
2.4.4	GC – plynová chromatografie .....	24
3	Experimentální část .....	26
3.1	Syntéza Mg–Al hydrotalcitů .....	26
3.2	Syntéza Li–Al hydrotalcitů .....	26
3.3	Transesterifikace .....	27
3.4	Analytické metody .....	28
3.4.1	ICP-MS .....	28
3.4.2	TPD – stanovení bazických center .....	28
3.4.3	TPD – stanovení kyselých center .....	28
3.4.4	GC.....	29
4	Výsledky a diskuze .....	30
4.1	Výsledky ICP-MS .....	30
4.2	Výsledky XRD.....	30
4.3	Výsledky TPD.....	33
4.4	Výsledky transesterifikace .....	34
5	Závěr .....	36
6	Seznam použité literatury.....	37



## Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1: Modelová závislost aktivační energie na reakční koordinátě pro nekatalyzovanou a katalyzovanou reakci a) nekatalyzovaná reakce; b) katalyzovaná reakce .....	13
Obrázek 2: Vznik aktivovaného komplexu na heterogenním katalyzátoru .....	14
Obrázek 3: Vrstevnatá struktura hydrotalcitů .....	16
Obrázek 4: TGA záznam hydrotalcitu .....	17
Obrázek 5: Derivovaný signál TGA záznamu hydrotalcitu .....	17
Obrázek 6: Obecná rovnice transesterifikace methanolem.....	18
Obrázek 7: Znárodnění dopadu elektromagnetického záření na různé roviny krystalu .....	19
Obrázek 8: Schéma XRD .....	19
Obrázek 9: Vzorový XRD difraktogram .....	20
Obrázek 10: Schéma ICP-MS.....	20
Obrázek 11: Schéma mlžné komory.....	21
Obrázek 12: Schéma iontové optiky.....	21
Obrázek 13: Schéma kvadrupólového analyzátoru .....	22
Obrázek 14: Schéma fotonásobiče.....	22
Obrázek 15: Schéma TPD .....	23
Obrázek 16: Vzorový TPD profil.....	24
Obrázek 17: Schéma GC .....	25
Obrázek 18: Vzorový GC chromatogram .....	25
Obrázek 19: XRD difraktogram LDH.....	32
Obrázek 20: XRD difraktogram MO .....	32
Obrázek 21: TPD profil po sycení amoniakem.....	33
Obrázek 22: TPD profil po sycení oxidem uhličitým .....	34
Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií .....	26
Tabulka 2: Množství látek použitých pro syntézu katalyzátorů .....	27
Tabulka 3: Skutečné poměry kovů v LDH.....	30

## **Seznam zkratk**

LDH (layered double hydroxides) – podvojn  vrstevnat  hydroxidy

MO (mixed oxide) – sm sn  oxid

VOC (volatile organic compounds) – t kav  organick  složky

XRD (X-ray diffraction) – rentgenová difrakce

ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) – hmotnostní spektrometrie s indukcn  v zan m plazmatem

TPD (temperature programmed desorption) – teplotn  programovaná desorpce

GC (gas chromatography) – plynová chromatografie

MS (mass spectrometry) – hmotnostní spektrometrie

TGA (termogravimetric analysis) – termogravimetrick  anal za

ME O – methylestery řepkového oleje

TCD (thermal conductivity detector) – tepeln  vodivostní detektor

# 1 Úvod

V posledních letech se v chemickém průmyslu stále více využívají katalyzátory, zejména v důsledku snahy o snižování energetické náročnosti a emisí CO<sub>2</sub> a zlepšení účinnosti procesů. V současné době se výzkum nových katalyzátorů zabývá převážně pevnými katalyzátory. V oblasti pevných katalyzátorů je snaha najít nové katalytické materiály, které jsou levnější a ekologičtější než tradiční kovové katalyzátory. Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH) jsou vrstevnaté anorganické materiály, které jsou složeny z kationtů kovů, jako jsou především hořčík a hliník, a hydroxidových aniontů. Tyto materiály mají unikátní vrstevnatou strukturu, která umožňuje přístup substrátů k aktivním centřům na katalyzátoru, což může vést k vysoké katalytické aktivitě a selektivitě. Termickým rozkladem LDH při teplotě 350 – 550 °C se rozpadá vrstevnatá struktura a vzniká směsný oxid (MO). Katalyzátory LDH na bázi lithia a hliníku jsou zajímavým vývojovým směrem v oblasti katalýzy. V rámci výzkumu se provádí testování LDH katalyzátorů na bázi lithia a hliníku v různých aplikacích, jako je například oxidace, hydrogenace, dehydratace a polymerace. Výzkumníci se snaží optimalizovat strukturu těchto katalyzátorů, aby se zlepšila jejich účinnost a stabilita <sup>[1]</sup>.

Spotřeba energie meziročně roste od průmyslové revoluce. V posledních letech tento meziroční nárůst odpovídá přibližně 5 %, což vyžaduje zkoumat a uvádět do praxe nové způsoby získávání energie a hospodárnější využívání energie stávající. Jednou z mnoha možností efektivnějšího využívání energie je používání biopaliv, čili paliv pro spalovací motory obohacené složkou získanou především z rostlinné biomasy. Přídavek biosložky do paliv, přibližně 10% příměs, pomáhá snížit spotřebu fosilních zdrojů potřebných na přípravu paliva a tím naše omezené zásoby těchto zdrojů lze využít efektivněji. Ve světě jsou největšími spotřebiteli biopaliv především USA a Brazílie. V České republice je používána především bionafta.

Biopalivem bývají nejčastěji bioalkohol, bionafta a biovodík. Bionaftu lze připravit například transesterifikací esterů mastných kyselin a glycerolu. Tyto estery jsou především oleje a lze je získat z obnovitelných zdrojů například z řepky olejné, obilí nebo kukuřice. Biovodík se nejčastěji připravuje fermentačními procesy za přítomnosti sinic nebo bakterií. Bioethanol se vyrábí fermentačními procesy za přítomnosti bakterií. Tyto bakterie často bývají i geneticky modifikovány <sup>[2]</sup>.

Za další výhody využití biopaliv lze považovat například: snížení cen energií, snížení produkce skleníkových plynů, možnost pracovních míst ve výzkumu a výrobě biopaliv [3].

Použití paliv na bázi lihobenzínu může negativně ovlivnit spotřebu biopaliva z důvodu nižší výhřevnosti lihu oproti benzínu, a tím i provozní náklady vozidla. V případě bionafty je rozdíl ve výhřevnosti minimální, a tedy v případě zlevnění výrobního procesu biopaliv na úroveň, kdy bude cena biopaliv oproti palivům bez biosložky levnější, bude i bionafta provozně výhodnější [4].

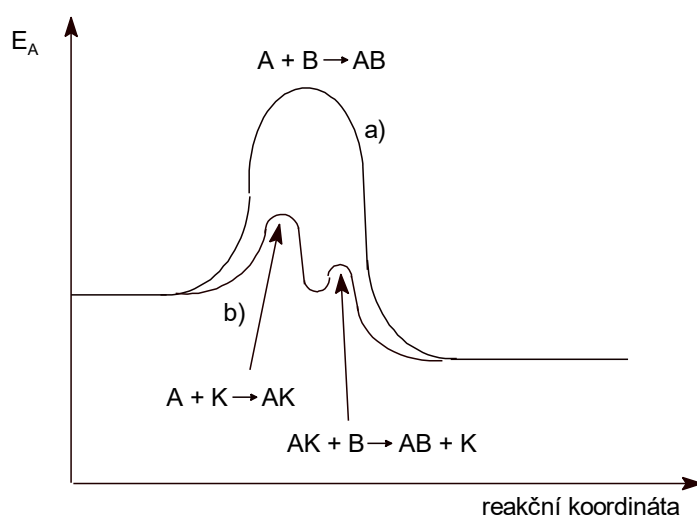
Je snaha o vytvoření aktivního katalyzátoru, který by v ideálním případě měl být levný, dobře regenerovatelný a snadno separovatelný z reakční směsi. Další požadavky splňuje katalyzátor netoxický a šetrný k životnímu prostředí. Z těchto důvodů se vyvíjí katalyzátory se stále lepšími parametry. Transesterifikace, jakožto reakce z chemického hlediska, je časově náročná, pokud není katalyzována. S ohledem na životní prostředí a ekonomiku výroby se stále více využívá heterogenní katalýzy s pevným katalyzátorem. Jako bazické heterogenní katalyzátory se v současnosti využívají často směsné oxidy na bázi LDH s Mg-Al kovy. Vyvíjejí se další katalyzátory s vyšší aktivitou obsahující i jiné kovy ve struktuře LDH. Tato práce je zaměřená na LDH na bázi Li-Al a z nich připravených směsných oxidů, jakožto možných perspektivních bazických katalyzátorů transesterifikace.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Katalyzované a nekatalyzované reakce

Pojmem katalýza, případně katalyzovaná reakce, se rozumí chemická reakce, jíž se účastní látka, která mění rychlost chemické reakce, ale není považována za reaktant. Takováto látka se nazývá **katalyzátor**. Katalyzátory mění aktivační energii reakce a v důsledku toho mění i rychlost chemické reakce. Z tohoto pohledu existují 2 typy katalyzátorů: pozitivní katalyzátory a inhibitory. Pozitivní katalyzátory svou přítomností snižují aktivační energii reakce, a tedy proces samotné reakce zrychlují. Tento typ katalyzátorů bývá nejčastěji uvažován při použití termínu **katalýza**. Inhibitory naopak aktivační energii reakce zvyšují a reakci zpomalují. Tento jev bývá v naprosté většině případů nežádoucí, a proto jsou tyto katalyzátory v technologické praxi mnohem méně časté.

Pro modelovou reakci reaktantů A a B na produkt AB a) nekatalyzovanou, b) katalyzovanou pozitivním katalyzátorem K lze vynesť graf závislosti aktivační energie na reakční koordinátě (Obrázek 1). Reakční koordinátou lze v tomto případě uvažovat jako postup reakce od reaktantů k produktům. Tato reakce má 2 kroky. V prvním kroku vzniká aktivovaný komplex AK, v kroku druhém reaguje aktivovaný komplex AK s reaktantem B a dochází k regeneraci katalyzátoru K.



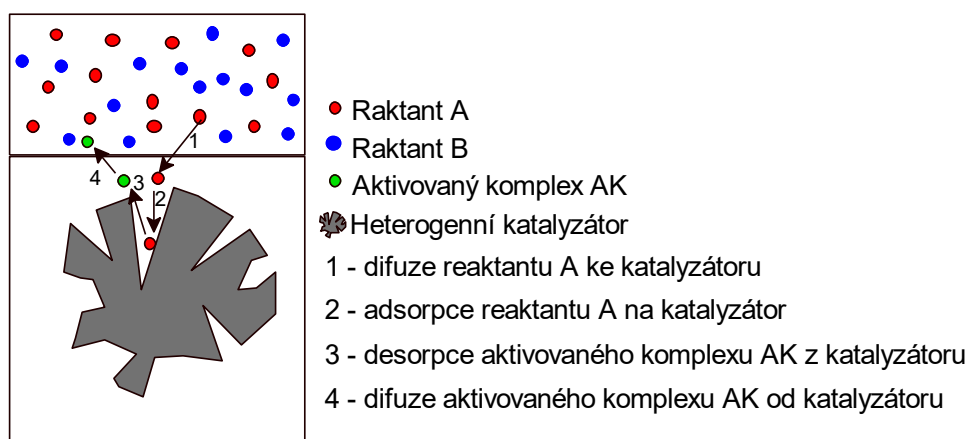
Obrázek 1: Modelová závislost aktivační energie na reakční koordinátě pro nekatalyzovanou a katalyzovanou reakci a) nekatalyzovaná reakce; b) katalyzovaná reakce

### 2.1.1 Homogenní katalýza

V případě homogenní katalýzy jsou reaktanty a katalyzátor ve stejné fázi, rovnou tedy dochází ke vzniku aktivovaného komplexu přímým stykem homogenního katalyzátoru s reakční směsí. Nejčastěji se v praxi uplatňují kapalné katalyzátory v kapalné reakční směsi. Plynné katalyzátory v plynné reakční směsi se uplatňují pouze výjimečně. Nejčastěji používaným kyselým homogenním katalyzátorem je kyselina sírová, případně její roztok. V případě bazické homogenní katalýzy je nejčastěji využíván roztok hydroxidu sodného. V případě reakcí katalyzovaných kovem se velmi často využívají roztoky komplexů těchto kovů, a to zejména u přechodných kovů, kterými jsou například měď, železo nebo nikl.

### 2.1.2 Heterogenní katalýza

Heterogenní katalýza se vyznačuje rozdílným skupenstvím katalyzátoru a reakční směsi. U heterogenní katalýzy bývá katalyzátorem nejčastěji pevná látka a reakční směs ve fázi kapalné nebo plynné. Nedílnou součástí katalýzy je vedle vzniku aktivovaného komplexu také difuze reagujících látek ke katalyzátoru, následná adsorpce na katalyzátor a desorpce aktivovaného komplexu, případně produktu (Obrázek 2). Toto vše se projeví na výsledné aktivitě katalyzátoru. Často využívanými heterogenními katalyzátory bývají oxidy kovů (alumina), které mohou být buď chemicky čistou látkou, nebo nanесeny na nosiči.



Obrázek 2: Vznik aktivovaného komplexu na heterogenním katalyzátoru

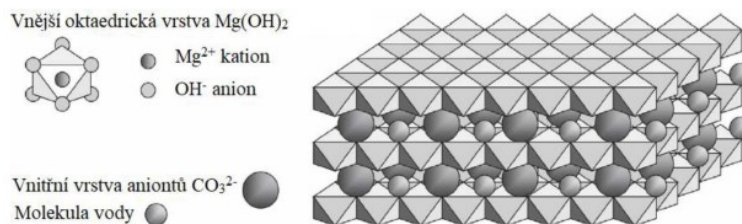
### 2.1.3 Porovnání heterogenní a homogenní katalýzy

Heterogenní a homogenní katalýza lze porovnávat v mnoha ohledech, zde jsou uvedeny ty nejdůležitější. Aktivními centry, tedy místy na katalyzátoru, které mohou reakci katalyzovat, jsou v případě homogenní katalýzy všechny částice. U heterogenní katalýzy jsou aktivními centry pouze atomy na povrchu katalyzátoru. V případě heterogenního katalyzátoru hrají tedy specifický povrch, velikost pórů a jejich distribuce na katalyzátoru klíčovou roli vlivu na účinnost katalýzy. U heterogenní katalýzy je rovněž větší problém s difuzí reaktantů na katalyzátor, protože u homogenní katalýzy difuze nemá zásadní vliv. Vlivem difuze také může docházet k zanášení pórů heterogenního katalyzátoru a následné deaktivaci center nečistotami, a v případě velmi silných center i samotnými nedesorbovanými reaktanty a produkty reakce. Hlavními výhodami využití heterogenních katalyzátorů jsou obvykle nízká pořizovací cena a možnost snadné separace katalyzátoru a produktů, obvykle filtrací [5].

## 2.2 Podvojně vrstevnaté hydroxidy a směsné oxidy

### 2.2.1 Hydrotalcity

Nejčastěji používanými bazickými katalyzátory na bázi podvojných hydroxidů jsou hydrotalcity<sup>[6]</sup>. Jedná se o podvojně hydroxidy hořčíku a hliníku v molárním poměru 3:1. Sumární vzorec hydrotalcitu je  $Mg_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Tyto materiály jsou charakteristické vrstevnatou strukturou jakou má minerál brucit ( $Mg(OH)_2$ ). Vrstvy jsou tvořeny hydroxidovými anionty. V mezivrstvách se nachází ionty kovů a molekuly vázané vody (Obrázek 3). Hydrotalcity bývají za laboratorní teploty stabilní. Pro materiály obdobné struktury jako hydrotalcitu, lišící se rozdílnou kombinací kovů, případně jejich molárním poměrem, se využívá obecné označení podvojný vrstevnatý hydroxid (LDH). Při jejich zahřívání dochází postupně k rozkladu struktury a vzniká příslušný směsný oxid (MO). Některé materiály vykazují tzv. „paměťový efekt“ a za přítomnosti vzduchu (vody a oxidu uhličitého) jsou MO schopny se rehydratovat zpátky na příslušný LDH složením i strukturou.



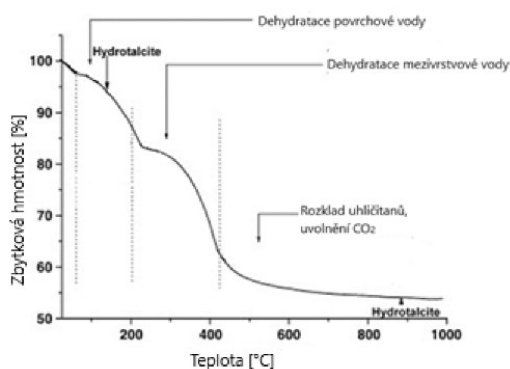
Obrázek 3: Vrstevnatá struktura hydrotalcitů [7]

Hydrotalcity a jiné LDH mají široké pole využití. Z LDH lze připravit MO, lze je použít jako nosiče léčiv nebo katalyzátorů, Co-Al LDH lze využít ke katalytické oxidaci VOC [8]. LDH obohacené železem nebo niklem lze použít jako katalyzátory při výrobě vodíku parním reformováním [9] nebo je možno LDH využít jako adsorbenty pro kyselé plyny (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) [10].

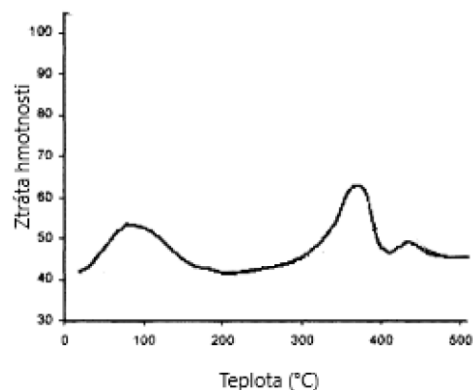
### 2.2.2 Směsné oxidy

MO se připravují kalcinací LDH na teplotu 350 – 550 °C, přičemž z LDH se uvolňuje voda a CO<sub>2</sub> vzniklé rozkladem uhličitánů vázaných v LDH. Kalcinací dochází k rozpadu vrstevnaté struktury, odpaření vody a rozkladu uhličitánů na oxid uhličitý. Kalcinací se sníží hmotnost MO na přibližně 60 % (Obrázky 4 a 5) hmotnosti původního LDH. Na rozdíl od směsí oxidů připravených různými způsoby, nejčastěji mletím, mají MO připravené z LDH značně větší měrný povrch s mesoporézní strukturou, lepší disperzi kovů a také lepší rozmístění katalytických center na povrchu katalyzátoru [11]. Směsné oxidy se využívají jako katalyzátory například při syntéze metanolu [14], při syntéze propylenkarbonátu z odpadního CO<sub>2</sub> [15], při suchém reformování methanu [16] nebo při transesterifikaci [17] [18].





Obrázek 4: TGA záznam hydrotalci [12]



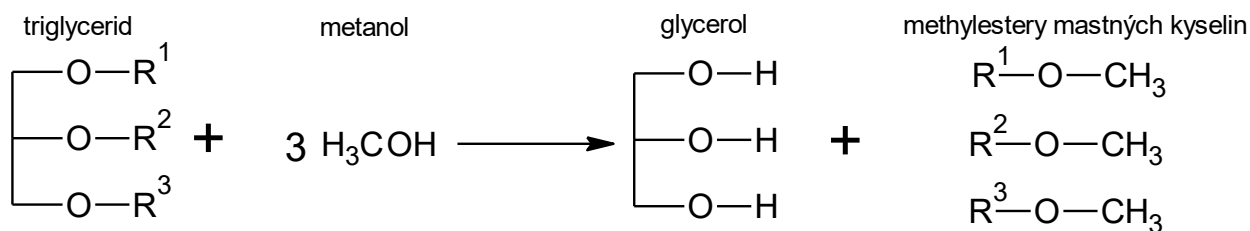
Obrázek 5: Derivovaný signál TGA záznamu hydrotalci [13]

## 2.3 Transesterifikace

### 2.3.1 Transesterifikace - princip

Transesterifikace je reakce rostlinných olejů s alkoholy (obrázek 6). Rostlinný olej obsahuje triglyceridy vyšších mastných kyselin (kyselina palmitová, kyselina stearová, kyselina olejová, kyselina linolová...), které jsou schopné se v prostředí methanolu a vhodného katalyzátoru přeměňovat na metylestery příslušných mastných kyselin a glycerol. Estery se používají jako příměs do biopaliv. Používané katalyzátory mohou být bazické i kyselé. V případě kyselých katalyzátorů je prostředí reakce velmi korozivní a reakce je výrazně pomalejší. Z těchto důvodů se bazicky katalyzovaná transesterifikace používá mnohem více než kyselou katalyzovanou. Nevýhodou bazické katalýzy může být částečné zmýdelnění výchozí látky, případně produktu.

Jako bazické katalyzátory lze použít homogenní katalyzátory (hydroxid sodný, methanolát sodný), organokovové sloučeniny (butanoát titaničitý)<sup>[19]</sup> nebo různé heterogenní katalyzátory, např. směsné oxidy připravené z LDH, kterým se věnuje tato práce.



Obrázek 6: Obecná rovnice transesterifikace methanolem

### 2.3.2 Porovnání homogenní a heterogenní transesterifikace

Použití homogenních katalyzátorů má oproti heterogenním katalyzátorům své výhody i nevýhody. Mezi výhody homogenní katalýzy patří vysoká konverze, která při 1% roztoku hydroxidu sodného může dosahovat téměř 100 % za 1 h při 60 °C a atm. tlaku. V případě heterogenní katalýzy s čistými MO jsou známé výtěžky za stejných podmínek do 55 % [20]. Nevýhodou použití hydroxidu sodného je znatelně větší zmydelnění reakční směsi, tedy nelze katalyzátor získat z výsledných produktů. [21] Při použití MO připravených z LDH ke zmydelnění nedochází. Další výhodou heterogenní katalýzy je snadná separace katalyzátorů, například dekantací a filtrací, a jejich následné opětovné použití.

## 2.4 Analytické metody

### 2.4.1 XRD – rentgenová difrakční analýza

XRD je analytická metoda sloužící ke stanovení struktury analytu pomocí rentgenového záření rozptylujícího se z povrchu jemně namletého pevného krystalického vzorku nebo monokrystalu pod různými úhly s využitím monochromatického koherentního záření (Obrázek 8).

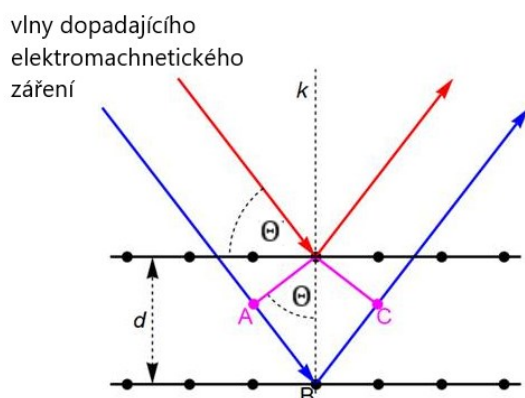
Krystal je rovnoběžné uspořádání strukturních rovin atomů v krystalu obsažených, které jsou od sebe vzdáleny o vzdálenost  $d$ .

Difrakci elektromagnetického záření v krystalech popisuje Braggův zákon:

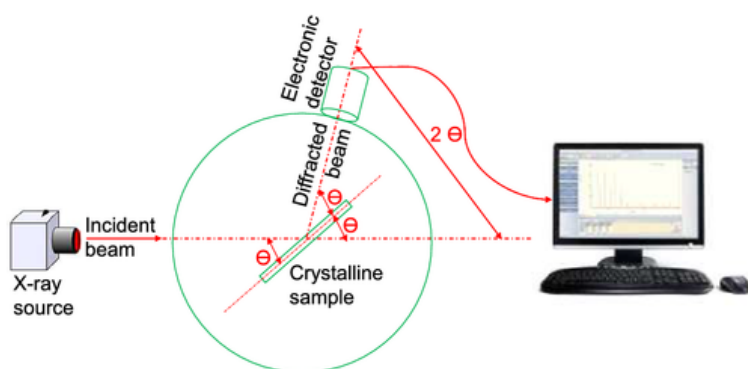
$$k\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$$

Rovnice 1: Braggova podmínka

Tento zákon popisuje úhly  $\theta$  (Obrázek 7), které ohraničují difrakční pásmo z roviny  $hkl$  pro vlnovou délku  $\lambda$ .  $k$  je celé číslo, které označuje řád difrakčního pásu. Zde jsou uvažována pouze difrakční pásma prvního řádu ( $k = 1$ )<sup>[22]</sup>.

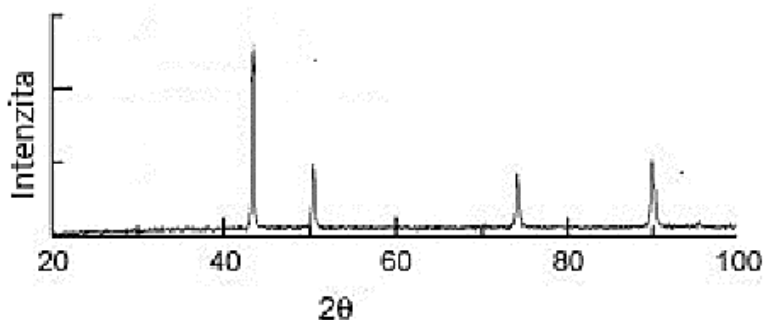


Obrázek 7: Znárodnění dopadu elektromagnetického záření na různé roviny krystalu [23]



Obrázek 8: Schéma XRD [24]

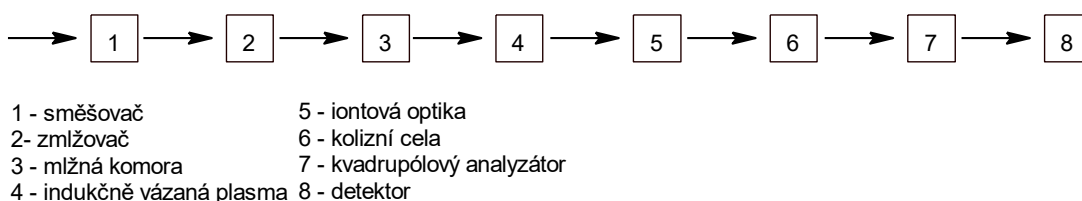
Po vynesení intenzity rozptýleného světla v závislosti na úhlu  $2\theta$  lze vytvořit difraktogram (Obrázek 9), což je grafický výstup z XRD. Z difraktogramu lze zjistit o jakou látku se jedná podle poloh typických difrakčních linií. Podle intenzity a šířky těchto difrakčních linií lze mezi dvěma stejnými vzorky lze určit, který vzorek má větší čistotu. Lze zkoumat anorganické a organické látky, pokud jsou tyto látky krystalické.



Obrázek 9: Vzorový XRD difraktogram [25]

### 2.4.2 ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem

ICP-MS je analytická metoda, která umožňuje stanovit ionizovatelné prvky, případně teplotně stálé ionty, což zahrnuje valnou většinu periodické tabulky s přesností na jednotky ppb (částice z miliardy) u běžně dostupných přístrojů (Obrázek 10). U nejlepších přístrojů může tato přesnost dosahovat až na desítky ppt (částice z bilionu). Nevýhodou této analytické metody je jednak pořizovací cena, která dosahuje miliónů až desítek miliónů českých korun. Další nevýhodou je cena provozní, a to z důvodu nemalé spotřeby hélia a argonu. Vzorek před vstupem do zařízení musí být v kapalném stavu, rozpouští se v ultračisté podvarové kyselině nebo směsi kyselin. Ke vzorku je přidáván vnitřní standard, jehož signál se využívá k normování.



Obrázek 10: Schéma ICP-MS

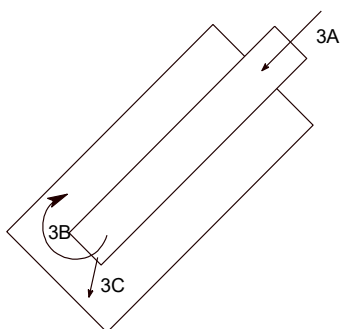
#### 1 – směšovač

Ve směšovači se smísí vzorek s porovnávacím standardem Rhodia (x = 200 ppb)

#### 2 – zmlžovač

Ve zmlžovači se ze směsi vzorku a porovnávacího standardu stane aerosol

### 3 – mlžná komora



- 3A - přívod směsi vzorku a porovnávacího standardu
- 3B - odvod velmi jemného aerosolu (přibližně 2-3 % celé směsi)
- 3C - odtok zbytku směsi vzorku a standardu

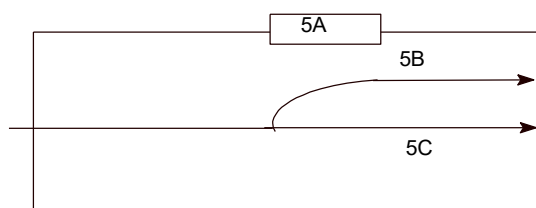
*Obrázek 11: Schéma mlžné komory*

Vlivem vysokého tlaku je dále veden pouze nejjemnější aerosol, ke kterému je zde přidáván argon. Zbytek směsi po nárazu na vnější plášť mlžné komory je odveden do odpadního zásobníku (Obrázek 11).

### 4 – indukčně vázané plazma

Všechny molekuly ve směsi jsou za teploty přibližně 6000 K rozštěpeny na atomy, které jsou zároveň ionizovány na ionty. Tyto ionty jsou vedeny do iontové optiky.

### 5 – iontová optika



- 5A - magnet
- 5B - zahnutí iontů vlivem magnetického pole
- 5C - na iontově neutrální částice nemá přítomnost magnetického pole vliv

*Obrázek 12: Schéma iontové optiky*

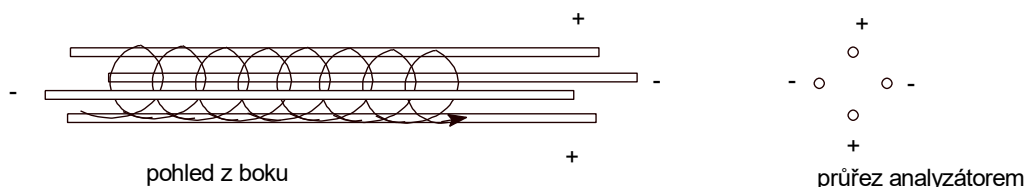
Vlivem magnetického pole jsou všechny neutrální částice (například fotony) vychýleny z trajektorie vzorku a tím odstraněny ze systému, aby nevykazovali falešné signály (Obrázek 12).

### 6 – kolizní cela

Z důvodu, že ionty nemusí být pouze analytem nebo z porovnávacího standardu, ale mohou obsahovat i ionizované organické nečistoty se stejnou nebo podobnou hmotností, což by vykazovalo na detektoru falešnou pozitivitu, je do konstrukce zařazena i kolizní cela. Do této části zařízení je přiváděno helium pod velmi vysokým

tlakem. Dochází ke srážkám přiváděných iontu směsi a jejich vychýlení z původní trajektorie. Tyto vychýlené ionty do analyzátoru nepokračují. Z důvodu, že organické nečistoty mají mnohem větší rozměry, jsou srážky těchto nečistot s heliem mnohem četnější.

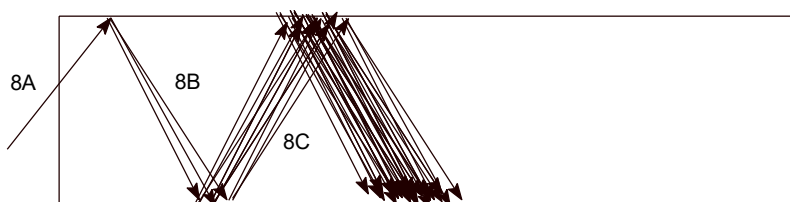
### 7 – kvadrupólový analyzátor



Obrázek 13: Schéma kvadrupólového analyzátoru

Skládá se ze 4 tyčí umístěných do vrcholů čtverce. Protilehlé tyče mají stejnou polaritu. Přiváděné ionty se pohybují po šroubovici. Analyzátor propouští pouze ionty s daným poměrem hmotnost/náboj (Obrázek 13).

### 8 – detektor - fotonásobič



8A - každý iont uvolní z detektoru daný počet elektronů  
 8B - každý uvolněný elektron z 8A uvolní z detektoru daný počet elektronů  
 8C - každý uvolněný elektron z 8B uvolní z detektoru daný počet elektronů

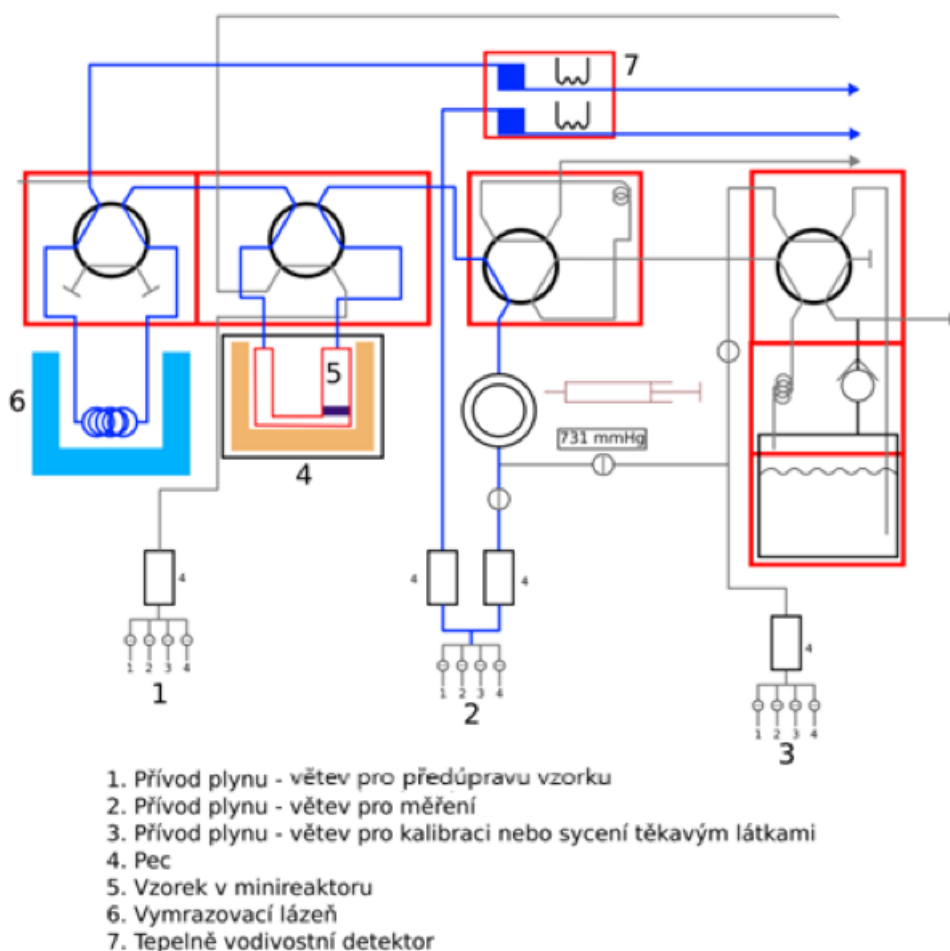
Obrázek 14: Schéma fotonásobiče

Tímto mechanismem dochází k násobení vodivosti iontu na měřitelnou úroveň (obrázek 14).

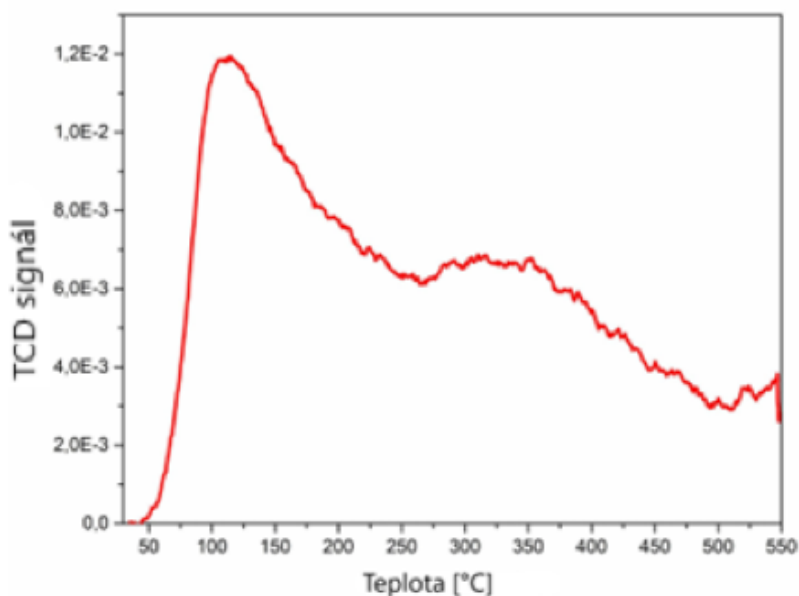
### **2.4.3 TPD – teplotně programovaná desorpce**

TPD je metoda, kterou lze stanovit množství a síla katalytických center na povrchu pevného katalyzátoru. Tyto centra mohou být kyselé i bazické. Principem této metody je sycení čistého katalyzátoru plynem a sledování následné desorpce tohoto plynu v závislosti na lineárně rostoucí teplotě. Desorpce se provádí v inertní atmosféře nejčastěji tvořené heliem. Jako plyn, kterým se katalyzátor sytí se nejčastěji při stanovování bazických center používá CO<sub>2</sub>, při stanovování kyselých center se využívá

$\text{NH}_3$  (Obrázek 15). Závislost intenzity signálu detektoru na teplotě lze vynést jako TPD profil (Obrázek 16), z jehož plochy pod křivkou lze pomocí vhodné kalibrace stanovit množství daných center. Síla těchto center lze určit na základě teploty, při které dochází k rozkladu povrchového komplexu a desorpci molekuly, protože silnější centra umožňují desorpci při vyšší teplotě než centra slabší. Z tvaru křivky TPD profilu lze usuzovat na kinetiku desorpce a přítomnost více druhů desorpčních center. Koncentrace desorbovaného plynu lze sledovat mimo základní detektor, obvykle tepelně vodivostní (TCD), také hmotnostním spektrometrem (MS), což vykazuje spolehlivější výsledky, protože na hmotnostním spektrometru lze určit množství čistého desorbovaného plynu mimo vliv případných desorbovaných nečistot. MS detektor může detekovat i případnou reakci adsorbovaných molekul s povrchem katalyzátoru, která je v případě TPD charakterizace nežádoucím jevem.



Obrázek 15: Schéma TPD

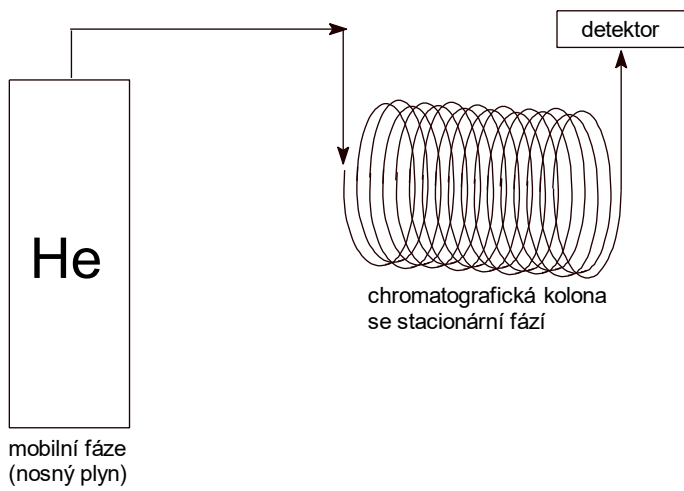


Obrázek 16: Vzorový TPD profil [26]

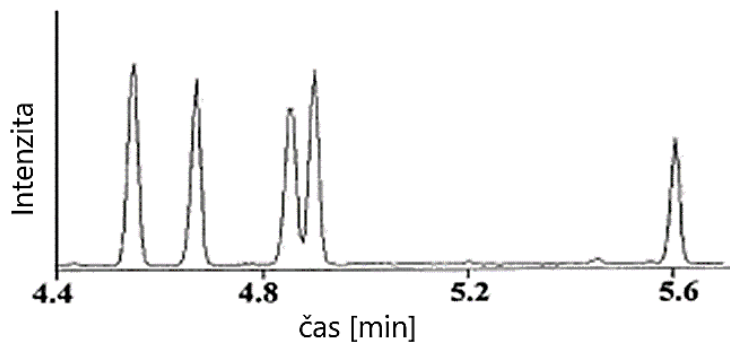
#### 2.4.4 GC – plynová chromatografie

Plynová chromatografie je analytická metoda založená na separaci látek. V GC koloně je umístěna stacionární fáze, která může být pevná nebo kapalná. Skrz tuto stacionární fázi proudí plynná mobilní fáze, která obsahuje plynný vzorek (Obrázek 17). Stacionární fáze má různou afinitu k různým analytům, a tedy různé analyty jsou schopny ve stacionární fázi zůstat různou dobu. Tato doba se nazývá retenční čas. Složky v mobilní fázi po opuštění stacionární fáze jsou snímány detektorem. Závislost intenzity získané z tohoto detektoru na čase se nazývá chromatogram (Obrázek 18). Při znalosti retenčního času analytu lze z plochy pod píkem v chromatogramu stanovit koncentrace analytu ve vzorku, protože poměr plochy pod píkem vzorku a plochy pod píkem standardu je roven poměru koncentrace vzorku ku koncentraci standardu. Jako mobilní fáze je používán plyn, který má nulovou afinitu vůči mobilní fázi. Vhodným plynem pro mobilní fázi je například helium, dusík nebo vodík.





Obrázek 17: Schéma GC



Obrázek 18: Vzorový GC chromatogram [27]

### 3 Experimentální část

Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Čistota	Výrobce
močovina	>99,5 %	Penta, Česká republika
dusičnan hlinitý nonahydrát	>98,0 %	Penta, Česká republika
dusičnan hořečnatý hexahydrát	>99,0 %	Penta, Česká republika
dusičnan lithný	>99,5 %	Carl Roth, Německo

#### 3.1 Syntéza Mg–Al hydrotalcitů

Byl připraven roztok z 21,6 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , 45,0 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a 130 ml redestilované vody (Tabulka 1), toto množství bylo vypočítáno pro docílení molárního poměru Mg:Al 3:1. Do vsádkového reaktoru byl čerpán tento roztok pomocí čerpadla nastaveného na 8 ml/min. Otáčky míchadla v reaktoru byly nastaveny na 350 ot/min. Do reaktoru byla zavedena elektroda měřící pH a z automatické byrety byl přiváděn roztok hydroxidu sodného tak, aby pH bylo udržováno na hodnotě 10. Při této hodnotě pH podle experimentálního zjištění vzniká katalyzátor s nejvyšším možným výtěžkem. [28] Celý reaktor byl prohříván termostatem nastaveným na 60 °C. Tato reakce probíhala 16 h. Po této době byla vzniklá sraženina přefiltrována na kalolisu a promyta 3,5 l redestilované vody. Filtrační koláč byl vysušen a po kalcinaci stanovena jeho katalytická aktivita jako referentního katalyzátoru.

#### 3.2 Syntéza Li–Al hydrotalcitů

Byly připraveny roztoky z množství předem vypočítaného k vytvoření požadovaných poměrů  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3$  a redestilované vody tak, aby výsledná koncentrace Li+Al byla 1 mol/l (Tabulka 1 a 2). Tento roztok byl míchán při 350 ot/min a přiveden na teplotu 90 °C. Při této teplotě bylo do reaktoru přidáno stanovené množství močoviny a reakce byla probíhala následujících 24 h. Po ukončení reakce byl produkt přefiltrován vakuově přefiltrován a promyt do pH = 7. Filtrační koláč byl vysušen při teplotě 60 °C a po kalcinaci byla stanovována jeho katalytická aktivita vzhledem

k referentnímu Mg-Al LDH a referentní alumině, syntetizované stejným postupem. Všechny vyrobené katalyzátory byly kalcinovány v muflové peci s pomalým lineárním teplotním nárůstem 5 °C/min až na teplotu 550 °C, při které byla teplota udržována 4 h.

Tabulka 2: Množství látek použitých pro syntézu katalyzátorů

Označení katalyzátoru	$\frac{m_{LiNO_3}}{g}$	$\frac{m_{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O}}{g}$	$\frac{m_{močovina}}{g}$	$\frac{V_{H_2O}}{ml}$
0,25:1	11,0	240,1	374,8	696
0,5:1	18,4	200,1	336,3	714
1:1	27,6	150,1	288,2	635
2:1	36,7	100,0	240,2	759
3:1	41,4	75,0	216,2	768

### 3.3 Transesterifikace

Do tlakového reaktoru (4560 Mini bench top reactor, Parr, USA) bylo naváženo 25 g  $\pm$  0,01 g řepkového oleje, 24,6 g  $\pm$  0,01 g metanolu a 1 g  $\pm$  0,001 g. Molární poměr metanolu : řepkovému oleji je při této navážce více než 25 : 1. Do reaktoru bylo umístěno lopatkové míchadlo nastavené na 350 ot/min a teplota v reaktoru byla udržována při 120 °C. Po 6 h byla reakce ukončena nepřímým zchlazením na 50 °C studenou vodou a výsledný produkt byl vakuově přefiltrován, při kterém byl zároveň odstraněn metanol. Výsledný produkt obsahoval glycerol, monoestery glycerolu, diestery glycerolu, řepkový olej a MEŘO. Všechny tyto látky z reakční směsi byly stanoveny pomocí GC. [29]

## **3.4 Analytické metody**

### **3.4.1 ICP-MS**

Bylo naváženo asi přesně 50 mg každého MO a za tepla rozpuštěno v 7 ml koncentrované kyseliny dusičné. Po rozpuštění byl tento roztok převeden do 10ml odměrné baňky a doplněn po rysku. Obsah odměrné baňky byl analyzován pomocí ICP-MS za účelem zjištění obsahu kovů a výpočtu skutečného molárního poměru kovů ve vzorku katalyzátoru (Mg:Al nebo Li:Al).

### **3.4.2 TPD – stanovení bazických center**

Diferenčně bylo naváženo asi přesně 100 mg každého MO do reaktoru. Reaktor byl i s katalyzátorem umístěn do TPD zařízení. Vzorek byl čištěn v proudu helia při lineárně rostoucí teplotě 10 °C/min až do teploty 550 °C a dalších 5 minut tato teplota byla udržována. Po vychlazení na teplotu 35 °C byl vzorek při této teplotě 30 minut sycen oxidem uhličitým, který se na bazických centrech adsorboval. Následně byl vzorek propláchnut heliem při 35 °C pro odstranění slabě interagujících (fyzisorbovaných) molekul. Po ukončení proplachu byl vzorek znovu zahříván a chemisorbovaný oxid uhličitý byl desorbován v proudu helia při lineárně rostoucí teplotě 10 °C/min až do teploty 550 °C a dalších 5 minut tato teplota byla udržována. Záznam desorbovaného oxidu uhličitého na čase, a tudíž i na teplotě byl zaznamenáván do TPD profilu tepelně vodivostním detektorem. Průtok plynu byl v každém kroku 25 ml/min.

### **3.4.3 TPD – stanovení kyselých center**

Diferenčně bylo naváženo asi přesně 100 mg každého MO do reaktoru. Reaktor byl i s katalyzátorem umístěn do TPD zařízení. Vzorek byl čištěn v proudu helia při lineárně rostoucí teplotě 10 °C/min až do teploty 550 °C a dalších 5 minut tato teplota byla udržována. Po vychlazení na teplotu 70 °C byl vzorek při této teplotě 30 minut sycen amoniakem, který se na kyselých centrech adsorboval. Následně byl vzorek propláchnut heliem při 70 °C pro odstranění slabě interagujících (fyzisorbovaných) molekul. Po ukončení proplachu byl vzorek znovu zahříván a chemisorbovaný amoniak

byl desorbován v proudu helia při lineárně rostoucí teplotě 10 °C/min až do teploty 550 °C. Záznam desorbovaného amoniaku na čase, a tudíž i na teplotě byl zaznamenáván do TPD profilu teplotně vodivostním detektorem. Průtok plynu byl v každém kroku 25 ml/min. Při měření byly použity plyny: Helium (Tlaková láhev, čistota 99,999 %, Linde Gas, a.s.), 10 % CO<sub>2</sub> v He (Tlaková láhev, nosný plyn, čistota CO<sub>2</sub> 99,995 %, He 99,999 %, Linde Gas, a.s.), 5 % NH<sub>3</sub> v He (Tlaková láhev, nosný plyn, čistota NH<sub>3</sub> 99,98 %, He 99,999 %, Linde Gas, a.s.)

#### **3.4.4 GC**

Bylo naváženo asi přesně 35 mg produktu transesterifikace, k čemuž bylo přidáno 100 µl N-Methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamidu, jakožto derivačního činidla (snižuje bod varu glycerolu) a 20 minut protřepáno. Ke vzniklé směsi bylo přidáno 8 ml hexanu a vzniklý roztok byl analyzován pomocí GC 2010 (Shimadzu, Japonsko) s vodíkovým plamenem (FID detektor) a heliem, jakožto nosným plynem. Množství analyzované látky bylo určeno na základě plochy příslušného píku na chromatogramu a kalibrační křivky.

## 4 Výsledky a diskuze

Všechny připravené vzorky oxidických Li-Al katalyzátorů a referentů Mg-Al a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byly podrobeny katalytickým testům v transesterifikaci řepkového oleje. Charakterizace LDH a oxidických forem byla vzhledem k časovému omezení na analytických aparaturách provedena pouze na vybraných materiálech, příslušné kapitoly proto obsahují omezená data. Zejména u metod ICP-MS a XRD byly změřeny pouze některé vzorky. Na kompletní charakterizaci katalyzátorů se v budoucnu bude s největší pravděpodobností dále pracovat.

### 4.1 Výsledky ICP-MS

Metodou ICP-MS byl měřen obsah kovů ve vzorku katalyzátoru s přesností desítek mg/kg (Tabulka 3). Z výsledků ICP-MS v tabulce 3 lze vidět, že u katalyzátoru Li-Al při různém poměru výchozích surovin při nadbytku lithia je v LDH skutečný poměr Li:Al přibližně 1:2. U Mg-Al LDH byl vstupní poměr volen tak, aby výsledný poměr byl přibližně 3:1, čehož skutečně bylo dosaženo.

Tabulka 3: Skutečné poměry kovů v LDH

Označení katalyzátoru	$\frac{w'_{Li}}{mg \cdot kg^{-1}}$	$\frac{w'_{Mg}}{mg \cdot kg^{-1}}$	$\frac{w'_{Al}}{mg \cdot kg^{-1}}$	Skutečný poměr	
				$n'_{Li} : n'_{Al}$	$n'_{Mg} : n'_{Al}$
Mg:Al	0	227011	89088	0	2,82:1
2:1	27376	0	228040	0,47:1	0
3:1	33507	0	252859	0,51:1	0

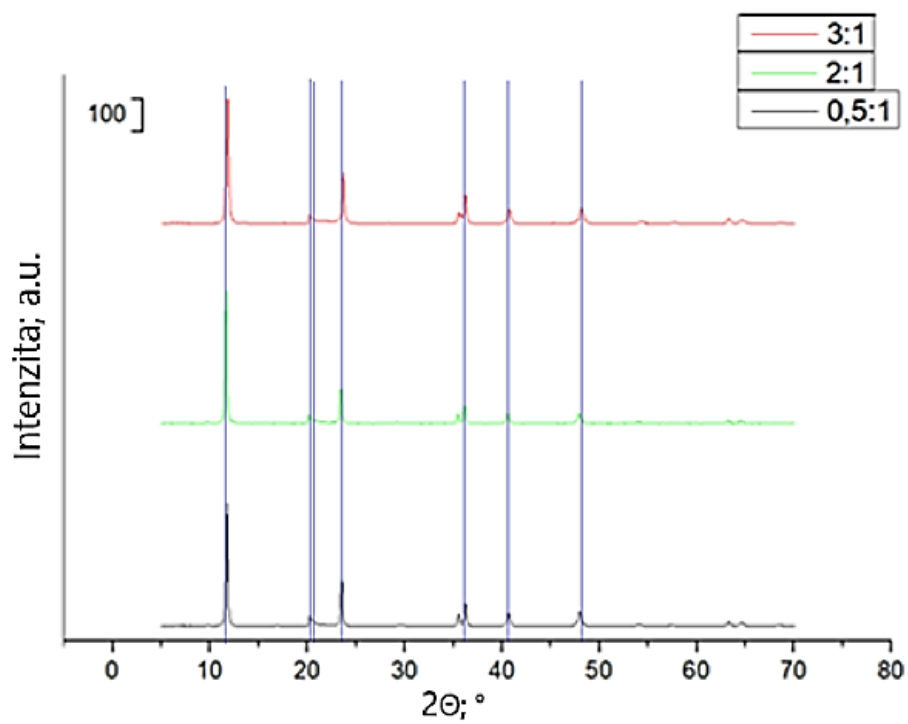
### 4.2 Výsledky XRD

Pomocí XRD byla stanovována krystalická forma, struktura a heterogenita jednotlivých katalyzátorů a jejich směsných oxidů. Změřené XRD difraktogramy připravených vzorků LDH a příslušných MO pro syntézní molární Li:Al poměry 0,5:1, 2:1 a 3:1 jsou předloženy na difraktogramech (Obrázky 19 a 20). Do difraktogramu LDH (obrázek 19) byly doplněny difrakční linie podle souboru PDF 00-037-0728 pracovníkem ORLEN UNICRE. Modré difrakční linie odpovídají typickým difrakčním liniím Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>12</sub>·3H<sub>2</sub>O (Li-Al LDH). Do difraktogramu MO (obrázek 20) byly doplněny

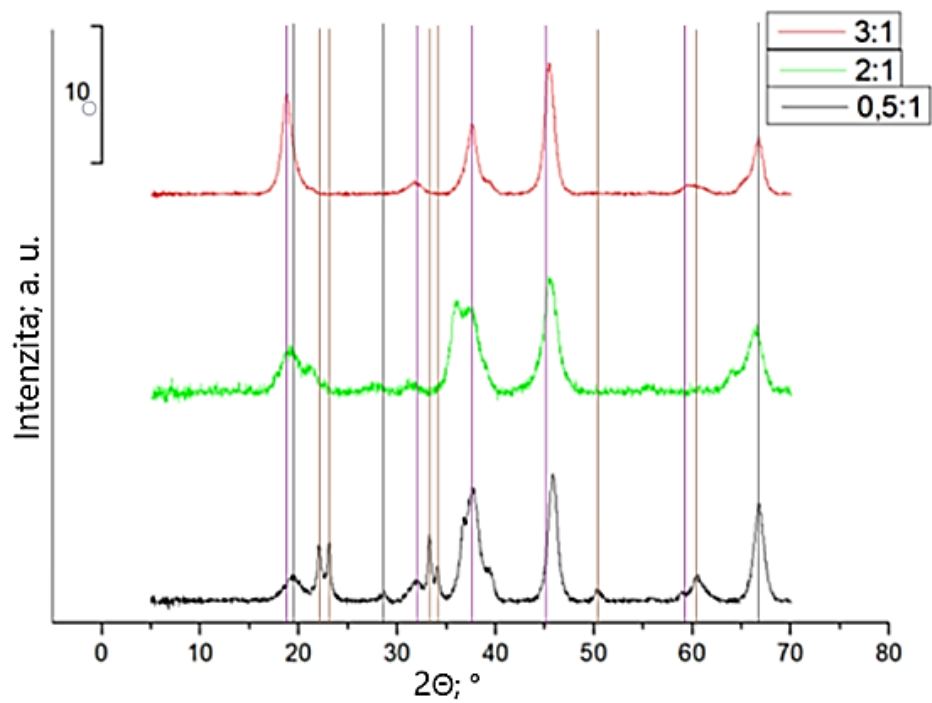
pracovníkem ORLEN UNICRE difrakční linie podle souboru PDF 04-002-8215 fialové difrakční linie, které odpovídají typickým difrakčním liniím  $\text{LiAlO}_2$ , podle souboru PDF 00-033-0785 hnědé difrakční linie, které odpovídají typickým difrakčním liniím  $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$  a podle souboru PDF 00-029-0063 šedé difrakční linie, které odpovídají typickým difrakčním liniím  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Podle typických difrakčních linií (Obrázek 19) je patrné, že LDH Li-Al skutečně syntézou vznikl.

Počet difrakčních linií (Obrázek 20) se snižuje s rostoucím poměrem Li:Al ve vstupních surovinách při syntéze. Nejvyšší množství difrakčních linií u katalyzátoru 0,5:1 značí, že tento katalyzátor je nejvíce heterogenní, čemuž odpovídá i nejvyšší intenzita linií, odpovídající oxidu hlinitému a také jako u jediného katalyzátoru jsou výrazné difrakční linie odpovídající  $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$ . Tato příměs pravděpodobně vznikla v důsledku nedostatečného množství lithia, zabudovaného do struktury LDH při syntéze.

Při provedení XRD analýzy reprezentativních vzorků MO bylo zjištěno, že se ani v jednom případě nejedná o čistý MO, ale že požadovaný MO obsahuje příměs oxidu hlinitého. Nejvíce homogenní zkoumaný katalyzátor je katalyzátor 3:1 podle intenzity typických difrakčních linií.



Obrázek 19: XRD difraktogram LDH

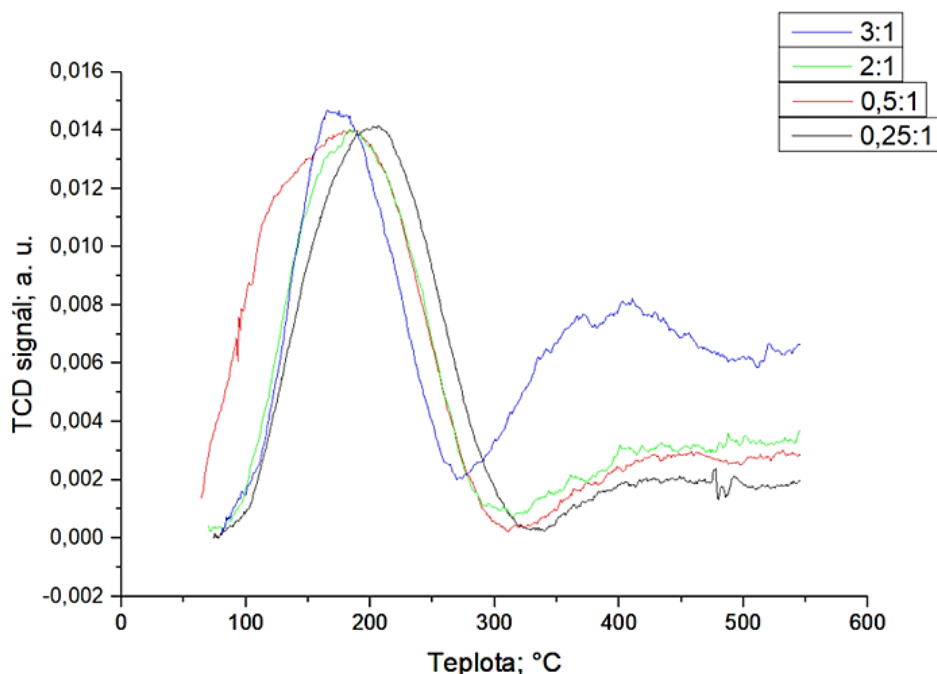


Obrázek 20: XRD difraktogram MO

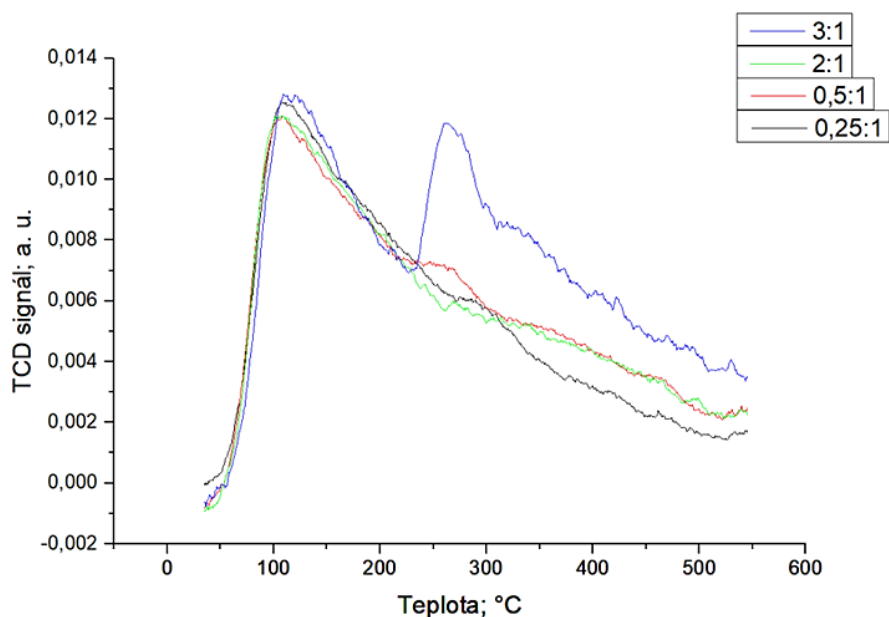


### 4.3 Výsledky TDP

Pomocí TPD byly vykresleny TPD profily (Obrázky 21 a 22), z nichž bylo stanovováno množství kyselých a bazických center v katalyzátorech a jejich síla. Experimentální chyba měření je přibližně 5 %. Z dat získaných pomocí TPD (Tabulka 4) vyplývá, že všechny katalyzátory na bázi Li-Al mají na povrchu větší množství bazických katalytických center než center kyselých. Ze všech katalyzátorů má nejvíce povrchových bazických katalytických center katalyzátor 3:1, na jehož povrchu se chemisorbovalo 354  $\mu\text{mol/g}$  oxidu uhličitého. Katalyzátor 3:1 má také největší množství povrchových kyselých center, protože se na jeho povrchu chemisorbovalo 329  $\mu\text{mol/g}$  amoniaku. Tyto hodnoty odpovídají nejvyšším dosaženým hodnotám u zkoumaných katalyzátorů. Katalyzátor 3:1 má těchto center nejvíce, protože plocha pod křivkou v TPD profilu je nejvyšší. U katalyzátoru 3:1 se na obou profilech  $\text{CO}_2$ -TPD i  $\text{NH}_3$ -TPD vyskytuje i jasně separovaný druhý pík, který se vyskytuje při vyšší teplotě než pík první. Proto se dá předpokládat, že katalyzátor 3:1 obsahuje i vyšší množství silnějších katalytických center.



Obrázek 21: TPD profil po sycení amoniakem



Obrázek 22: TPD profil po sycení oxidem uhličitým

Tabulka 4: Adsorbované množství plynů na gram jednotlivých katalyzátorů

Katalyzátor	<i>adsorbovaný amoniak</i>	<i>adsorbovaný oxid uhličitý</i>
	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/g}$
0,25:1	253	341
0,5:1	271	328
2:1	184	316
3:1	329	354

#### 4.4 Výsledky transesterifikace

Produkty transesterifikace byly změřeny pomocí GC, kde byly stanovovány všechny produkty transesterifikace a triglyceridy, jakožto výchozí látky (Tabulka 5). Z tabulky je patrné, že alumina, jakožto katalyzátor pro transesterifikaci je zcela nevhodný, protože výsledných methylesterů vzniklo pouze 0,03 hm. %, což je na hranici chyby analýzy. Výtěžek za přítomnosti aluminu, jakožto katalyzátoru, je prakticky nulový.

Katalyzátory na bázi Li-Al přispěly k vysoké konverzi na methylestery, kterých bylo ve všech případech více než 85 hm. %, což je přibližně o 20 hm. % více než běžně používaný katalyzátor na bázi Mg-Al. Nejvyšších konverzí u Li-Al katalyzátorů bylo dosahováno u poměrů mezi Li:Al 0,5:1, 1:1 a 2:1 mezi nimiž jsou pouze mírné rozdíly, které odhaduji v rámci experimentální chyby, proto není možné mezi těmito katalyzátory možné jednoznačně posoudit, který katalyzátor vede k nejvyšší aktivitě. Katalyzátor 0,5:1, který vykazuje nejvyšší konverzi na methylestery, při TPD analýze nevykazoval nejvyšší množství katalytických center, proto mezi těmito daty není na první pohled patrná žádná korelace. Nižší konverze na methylestery u katalyzátoru 3:1, přestože má vyšší množství katalytických center, je z největší pravděpodobnosti způsobena horší distribucí katalytických center na povrchu katalyzátoru. Dalším důvodem lepší katalytické aktivity může být příměs  $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_4$  v katalyzátoru 0,5:1, která má v této práci blíže neprozkoumané katalytické účinky. Důvodem může být i fakt, že katalyzátor 3:1, mající vyšší množství katalytických center, než katalyzátor 0,5:1 může tyto centra mít zanesena produkty, případně aktivovanými komplexy, které byly ze vzorku odstraněny spolu s katalyzátorem.

Tabulka 5: Stanovení jednotlivých složek v produktech po transesterifikaci

<b>katalyzátor</b>	<b><math>W_{\text{Glycerol}}</math></b> %	<b><math>W_{\text{Monoglyceridy}}</math></b> %	<b><math>W_{\text{Diglyceridy}}</math></b> %	<b><math>W_{\text{Triglyceridy}}</math></b> %	<b><math>W_{\text{Methylestery}}</math></b> %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,02	0,10	3,59	96,25	<b>0,03</b>
0,25:1	0,09	5,02	1,97	4,19	<b>88,72</b>
0,5:1	0,04	2,41	0,24	0,44	<b>96,87</b>
1:1	0,13	3,85	1,06	1,33	<b>93,64</b>
2:1	0,07	2,84	0,44	0,90	<b>95,75</b>
3:1	0,20	7,86	4,37	1,38	<b>86,18</b>
Mg-Al	0,21	4,95	15,59	21,63	<b>57,62</b>

## 5 Závěr

Byla studována katalytická aktivita směsných oxidů na bázi Li-Al v transesterifikaci řepkového oleje a tato aktivita byla porovnána s katalytickou aktivitou směsných oxidů na bázi Mg-Al, jakožto nejběžněji používaných bazických katalyzátorů na bázi směsných oxidů. Katalyzátory Li-Al byly připravovány ve formě LDH, které byly následnou kalcinací přeměněny na směsné oxidy, při různých vstupních syntézních poměrech lithia a hliníku. Výstupní poměr lithia a hliníku byl nejvýše do 0,5:1, což je způsobováno maximálním možným množstvím zabudovaného lithia do struktury LHD.

Směsné oxidy na bázi Li-Al se jeví jako perspektivní bazické katalyzátory, protože na povrchu mají bazická katalytická centra, která jsou nezbytná k bazické katalýze, a také protože mají vyšší konverzi v transesterifikaci, přibližně o 30 – 40%, než doposud používané směsné oxidy na bázi Mg-Al. Nejvyšší konverzi vykazovaly katalyzátory se vstupními syntetickými poměry Li:Al 0,5:1, 1:1 a 2:1. Syntetický poměr Li:Al ovlivňuje strukturní vlastnosti LDH a odvozeného směsného oxidu včetně jeho povrchových vlastností a katalytických účinků.

Před zavedením do průmyslu Li-Al oxidického katalyzátoru je nutné provést další experimenty zaměřené např. na možné snížení katalytické aktivity zanášením katalytických center opakovaným používáním katalyzátoru a jeho celkovou stabilitu a životnost, což představuje další prostor pro výzkum.

## 6 Seznam použité literatury

- [1] - YIN, Zhen-Ming et al. Layered double hydroxide (LDH) catalysts for organic reactions: Recent advances and perspectives. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 173, p. 35-47. ISSN 0169-1317. doi: 10.1016/j.clay.2019.03.020.
- [2] - RODIONOVA, Margarita V., et al. Biofuel production: challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42.12: 8450-8461.
- [3] - HÁJEK, Martin, et al. The catalysed transformation of vegetable oils or animal fats to biofuels and bio-lubricants: a review. *Catalysts*, 2021, 11.9: 1118.
- [4] - KRUMPOLC, Jaromír. Biopaliva. 2010.
- [5] - ČAPEK, Libor. Heterogenní katalýza. *Univerzita Pardubice*, 2015, 179-185.
- [6] - SIKANDER, U.; SUFIAN, S.; SALAM, M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42.31: 19851-19868.
- [7] - RACKLEY, S. A. 7-Adsorption capture systems. *Carbon Capture and Storage, 2nd ed.; Rackley, SA, Ed*, 2017, 151-185.
- [8] - GENNEQUIN, C., et al. Use and observation of the hydrotalcite "memory effect" for VOC oxidation. *Catalysis Today*, 2010, 157.1-4: 191-197.
- [9] - SIKANDER, U.; SUFIAN, S.; SALAM, M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42.31: 19851-19868.
- [10] - VAN DIJK, H. A. J., et al. Testing of hydrotalcite-based sorbents for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S capture for use in sorption enhanced water gas shift. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5.3: 505-511.
- [11] - PIETA, Izabela S., et al. Bio-dee synthesis and dehydrogenation coupling of bio-ethanol to bio-butanol over multicomponent mixed metal oxide catalysts. *Catalysts*, 2021, 11.6: 660.
- [12] - ROZOV, Konstantin, et al. Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite–pyroaurite solid-solution series. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40.8: 1248-1254.
- [13] - KLOPROGGEA, J. Theo; KRISTÓFB, János; FROSTA, Ray L. Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TGA-MS) of hydrotalcites containing CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> or ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. *Clay Odyssey*, 2001, 1: 451.
- [14] - CHINCHEN, Godfrey C., et al. Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of <sup>14</sup>C-labelled reactants. *Applied Catalysis*, 1987, 30.2: 333-338.
- [15] - DAI, Wei-Li, et al. Synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide using Zn-Mg-Al composite oxide as high-efficiency catalyst. *Catalysis letters*, 2010, 136: 35-44.
- [16] - GONZÁLEZ, Albert R., et al. Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 876-887.
- [17] - HÁJEK, Martin, et al. Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161: 1423-1431.
- [18] - LI, Eugena; XU, Zhi Ping; RUDOLPH, Victor. MgCoAl–LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88.1-2: 42-49.

- [19] - JACQUEL, Nicolas, et al. Synthesis and properties of poly (butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49.24: 5301-5312.
- [20] - KOCIÁN, David. Vliv zbytkových alkálií po syntéze směsných oxidů na transesterifikaci rostlinných olejů. 2021.
- [21] - GEORGOGIANNI, K. G., et al. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel processing technology*, 2009, 90.7-8: 1016-1022.
- [22] - KACHER, Josh, et al. Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis. *Ultramicroscopy*, 2009, 109.9: 1148-1156.
- [23] – REICHL J. Braggův zákon, Encyklopedie fyziky 2019
- [24] - KHAN, Hayat, et al. Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian journal of chemical engineering*, 2020, 98.6: 1255-1266.
- [25] - YEH, Jien-Wei, et al. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements. *Materials chemistry and physics*, 2007, 103.1: 41-46.
- [26] - CHEN, Ching-Shiun; CHENG, Wu-Hsun; LIN, Shou-Shiun. Study of reverse water gas shift reaction by TPD, TPR and CO<sub>2</sub> hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 238.1: 55-67.
- [27] - LEHOTAY, Steven J.; HAJŠLOVÁ, Jana. Application of gas chromatography in food analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21.9-10: 686-697.
- [28] - WANG, Qiang, et al. High temperature adsorption of CO<sub>2</sub> on Mg–Al hydrotalcite: effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. *Catalysis Today*, 2011, 164.1: 198-203.
- [29] - HÁJEK, Martin, et al. 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.