

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 084

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-512**
(22) Přihlášeno: **22.07.2015**
(40) Zveřejněno: **27.07.2016**
(Věstník č. 30/2016)
(47) Uděleno: **15.06.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **27.07.2016**
(Věstník č. 30/2016)

C01G 23/07 (2006.01)
C01G 23/08 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
C10L 1/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

CN 101837285 A; CN 1686608 A; CN 104001489 A; EP 2071016 A; WO 2014115356 A; US 200871125 A; WO 0005327 A.

(73) Majitel patentu:
Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a. s., Ústí
nad Labem, CZ

(72) Původce:
Dong Nguyen Than, Ph.D., Třešť, CZ
David Kubička, Ph.D., Litvínov, CZ
Oleg Kikhtyanin, Ph.D., Teplice, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Budovatelů
2407, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:
**Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv,
způsob jeho výroby a použití**

(57) Anotace:
Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv obsahuje 95 až 99,3 % hmotn. krystalického oxidu titaničitého o velikosti částic 15 až 70 nm, přičemž specifický povrch nanokatalyzátoru je 70 až 220 m²/g, průměrná velikost pórů 1,5 až 5 nm a objem pórů 0,19 až 0,7 cm³/g. Způsob výroby nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv spočívá v tom, že se roztok soli titanu (Ti⁴⁺) zahřívá po dobu 1 hodiny na teplotu 90 až 100 °C, pak se za míchání přidá 110 až 195 g močoviny, pak se reakční směs uvede k varu a při této teplotě se udržuje za míchání do pH 3 až 8,2, pak se reakční směs míchá po dobu 30 minut, pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě, a pak se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 až 120 °C a pak se může kalcinovat. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv je použitelný pro aldolovou kondenzační reakci furfuralu s acetonem.

CZ 306084 B6

Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv, způsob jeho výroby a použitíOblast techniky

5

Vynález se týká nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv, způsobu jeho přípravy a použití v chemické technologii, zejména aldolové kondenzační reakci acetonu s furfurem.

10

Dosavadní stav techniky

Klíčovou reakcí při výrobě syntetických paliv je aldolová kondenzační reakce furfuralu s acetonem (Kubička, D.; Kikhtyanin, O. *Catalysis Today*, 2015, 243, 10-22), která probíhá v přítomnosti buď zásaditých, nebo kyselých katalyzátorů. Nejúčinnější průmyslově dostupné metody používají jako katalyzátorů roztoky zásad (NaOH nebo KOH) nebo minerální kyseliny (H_2SO_4). Nevýhodou těchto katalyzátorů je, že představují velkou ekologickou hrozbu kvůli produkci odpadní vody a korozi zařízení (Kikhtyanin, O.; Kubička, D.; Čejka, J., *Catalysis Today*, 2015, 243, 158-162).

Pevné katalyzátory acidobazického charakteru jsou považovány za slibnou alternativu k homogenním katalyzátorům pro aldolovou kondenzační reakci furfuralu a acetonu. Pevné katalyzátory na bázi sloučenin Al-Mg, hydrotalcitů, oxidů kovů nebo směsných oxidů zásaditého charakteru jsou považovány za nejslibnější. Nevýhodou takovýchto katalyzátorů je jejich vysoká citlivost na okolní CO_2 , který je transformuje do katalyticky neaktivní formy, a nedostatek spolehlivých metod pro obnovení jejich katalytických vlastností po regeneraci.

Zeolity jako katalyzátory pro aldolovou kondenzační reakci acetonu a furfuralu mají nižší citlivost na CO_2 , ale obtížně se regenerují a jejich aktivita v aldolové kondenzační reakci acetonu a furfuralu je nižší než aktivita hydrotalcitů. Jejich nevýhodou je též skutečnost, že jsou rychle deaktivovány v důsledku tvorby koksu v průběhu reakce.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv, charakterizovaný tím, že obsahuje 95 až 99,3 % hmotn. krystalického oxidu titaničitého o velikosti částic 15 až 70 nm, přičemž specifický povrch nanokatalyzátoru je 70 až 220 m^2/g , průměrná velikost pórů 1,5 až 5 nm a objem pórů 0,19 až 0,7 cm^3/g .

Způsob výroby nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv je charakterizován tím, že se roztok soli titanu (Ti^{4+}) zahřívá po dobu 1 hodiny na teplotu 90 až 100 $^{\circ}C$, pak se za míchání přidá 110 až 195 g močoviny, přičemž hmotnostní poměr titanu obsaženého v soli titanu k močovině je 0,08 až 0,12 : 1, pak se reakční směs uvede k varu a při této teplotě se udržuje za míchání do pH 3 až 8,2, pak se reakční směs míchá po dobu 30 minut, pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě, pak se suspenze odvodní, zfiltruje a alespoň suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 až 120 $^{\circ}C$.

Výhodný způsob výroby nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv je charakterizován tím, že se usušená suspenze kalcinuje při teplotě 150 až 550 $^{\circ}C$.

50

Použití nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv pro aldolovou kondenzační reakci furfuralu s acetonem.

Základní složkou nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv podle vynálezu je krystalický oxid titaničitý.

55

K přípravě roztoku soli titanu (Ti^{4+}) se používají titaničité soli, např. $TiCl_4$, $Ti_2(SO_4)_3$, $TiOSO_4 \cdot xH_2SO_4 \cdot xH_2O$, $TiO[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_2$, $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ a $Ti(OC_3H_7)_4$.

- 5 Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv podle vynálezu je bílý, velice jemný, kyprý prášek.

Způsob výroby nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv podle vynálezu může být realizován v dosavadních chemických reaktorech či zařízeních.

- 10 Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv podle vynálezu může být použit pro aldolovou kondenzační reakci furfuralu s acetonem při výrobě biopaliv.

Použitý nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv lze recyklovat kalcinací za teploty $450\text{ }^\circ\text{C}$, nasycením vodní párou a vysušením při teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$.

15

Příklady uskutečnění vynálezu

- 20 Příklad 1

V rotačním reaktoru se připraví 300 ml roztoku obsahujícího 60 g $TiOSO_4$. Roztok se zahřívá po dobu 1 hodiny na teplotu 90 až $100\text{ }^\circ\text{C}$, což usnadňuje hydrolyzu soli titanu. Poté, v počáteční fázi intenzivního míchání roztoku, se rychle přidá 150 g močoviny a reakční směs se pak uvede k varu a při této teplotě se udržuje za stálého míchání do pH asi 3. Následně se směs míchá po dobu 30 minut a pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 až $120\text{ }^\circ\text{C}$. Získaný nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv je bílý, velice jemný, kyprý prášek.

30

Tab. 1. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv - vzorek 1

Ukazatel	Hodnota
Obsah TiO_2 (% hmotn.)	95,8
Specifický povrch (m^2/g)	216
Průměrná velikost pórů (nm)	2
Objem pórů (cm^3/g)	0,438
Velikost částic (nm)	14,8

- 35 Příklad 2

Příprava nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv byla provedena podle příkladu 1, avšak reakční směs 71,9 g $Ti_2(SO_4)_3$ a 110 g močoviny byla udržována při teplotě varu do pH cca 7. Získaný nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv je opět bílý, velice jemný, kyprý prášek.

40

Tab. 2. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv - vzorek 2

Ukazatel	Hodnota
Obsah TiO ₂ (% hmotn.)	95,6
Specifický povrch (m ² /g)	180
Průměrná velikost pórů (nm)	3,8
Objem pórů (cm ³ /g)	0,61
Velikost částic (nm)	16,5

5

Příklad 3

Příprava nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv byla opět provedena podle příkladu 1, avšak reakční směs 71,3 g TiCl₄ a 195 g močoviny byla udržována při teplotě varu do pH cca 8,2. Získaný nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv je opět bílý, velice jemný, kyprý prášek.

10

Tab. 3. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv - vzorek 3

Ukazatel	Hodnota
Obsah TiO ₂ (% hmotn.)	95,1
Specifický povrch (m ² /g)	158
Průměrná velikost pórů (nm)	3
Objem pórů (cm ³ /g)	0,35
Velikost částic (nm)	19,2

15

Příklad 4

Příprava nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv byla opět provedena podle příkladu 1, avšak získaný prášek byl kalcinován při teplotě 150 °C po dobu 2 hodin. Kalcinovaný nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv je opět bílý, velice jemný, kyprý prášek.

20

Tab. 4. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv - vzorek 1/150

25

Ukazatel	Hodnota
Obsah TiO ₂ (% hmotn.)	97,6
Specifický povrch (m ² /g)	210
Průměrná velikost pórů (nm)	3,5
Objem pórů (cm ³ /g)	0,358
Velikost částic (nm)	14,8

Příklad 5

5 Příprava nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv byla opět provedena podle příkladu 1, avšak získaný prášek byl kalcinován při teplotě 250 °C po dobu 2 hodin. Kalcinovaný nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv je opět bílý, velice jemný, kyprý prášek.

Tab. 5. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv - vzorek 1/250

Ukazatel	Hodnota
Obsah TiO ₂ (% hmotn.)	98,2
Specifický povrch (m ² /g)	187
Průměrná velikost pórů (nm)	3,6
Objem pórů (cm ³ /g)	0,528
Velikost částic (nm)	20,7

10

Příklad 6

15 Příprava nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv byla opět provedena podle příkladu 1, avšak získaný prášek byl kalcinován při teplotě 350 °C po dobu 2 hodin.

Tab. 6. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv - vzorek 1/350

Ukazatel	Hodnota
Obsah TiO ₂ (% hmotn.)	98,8
Specifický povrch (m ² /g)	175
Průměrná velikost pórů (nm)	4,9
Objem pórů (cm ³ /g)	0,688
Velikost částic (nm)	17,2

20

Příklad 7

25 Příprava nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv byla opět provedena podle příkladu 1, avšak získaný prášek byl kalcinován při teplotě 450 °C po dobu 2 hodin.

Tab. 7. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv - vzorek 1/450

Ukazatel	Hodnota
Obsah TiO ₂ (% hmotn.)	99,0
Specifický povrch (m ² /g)	120
Průměrná velikost pórů (nm)	1,9
Objem pórů (cm ³ /g)	0,327
Velikost částic (nm)	51,6

Příklad 8

- 5 Příprava nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv byla opět provedena podle příkladu 1, avšak získaný prášek byl kalcinován při teplotě 550 °C po dobu 2 hodin.

Tab. 8. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv - vzorek 1/550

10

Ukazatel	Hodnota
Obsah TiO ₂ (% hmotn.)	99,3
Specifický povrch (m ² /g)	74
Průměrná velikost pórů (nm)	1,6
Objem pórů (cm ³ /g)	0,194
Velikost částic (nm)	68,4

Příklad 9

- 15 Použití nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv pro aldolovou kondenzaci furfuralu a acetonu bylo prováděno ve 200 ml míchaném vsádkovém reaktoru (Parrův autokláv) při teplotě 100 °C.

- 1,0 g práškového nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv se smísí se směsí 19,75 g acetonu a 3,25 g furfuralu (tj. molární poměr acetonu : furfuralu = 10 : 1) a pak se vloží do autoklávu.
20 Po zahájení ohřevu byla požadovaná teplota 100 °C dosažena asi za 60 min. Tato teplota se pak v autoklávu udržuje po dobu dalších 2 h.

- 25 Tab. 9. Katalytické vlastnosti nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv v aldolové kondenzační reakci furfuralu a acetonu

Vzorek	Konverze furfuralu, %
1	93,1
2	90,5
3	90,0
1/150	94,4
1/250	92,7
1/350	93,5
1/450	91,7
1/550	84,3

- 30 Použitý nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv lze recyklovat kalcinací za teploty 500 °C, nasycením vodní párou a sušením při teplotě 100 °C. Recyklovaný nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv má účinnost konverze při aldolové kondenzační reakci furfuralu s acetonem 90 %.

Průmyslová využitelnost

- 5 Způsob výroby nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv podle vynálezu je průmyslově využitelný při výrobě katalyzátorů. Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv je průmyslově využitelný pro aldolovou kondenzační reakci furfuralu s acetonem, což je klíčová reakce při výrobě biopaliv.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

- 15 **1.** Nanokatalyzátor pro výrobu biopaliv, **vyznačující se tím**, že obsahuje 95 až 99,3 % hmotn. krystalického oxidu titaničitého o velikosti částic 15 až 70 nm, přičemž specifický povrch nanokatalyzátoru je 70 až 220 m²/g, průměrná velikost pórů 1,5 až 5 nm a objem pórů 0,19 až 0,7 cm³/g.
- 20 **2.** Způsob výroby nanokatalyzátoru podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že roztok soli titanu (Ti⁴⁺) se zahřívá po dobu 1 hodiny na teplotu 90 až 100 °C, pak se za míchání přidá 110 až 195 g močoviny, přičemž hmotnostní poměr titanu obsaženého v soli titanu k močovině je 0,08 až 0,12 : 1, pak se reakční směs uvede k varu a při této teplotě se udržuje za míchání do pH 3 až 8,2, pak se reakční směs míchá po dobu 30 minut, pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě a, pak se suspenze odvodní, zfiltruje a alespoň suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 až 120 °C.
- 25 **3.** Způsob výroby nanokatalyzátoru podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že se usušená suspenze kalcinuje při teplotě 150 až 550 °C.
- 30 **4.** Použití nanokatalyzátoru pro výrobu biopaliv podle nároku 1 pro aldolovou kondenzační reakci furfuralu s acetonem.

35

Konec dokumentu
