

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

37 798

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C07C 29/34 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2024-41821**
(22) Přihlášeno: **07.03.2024**
(47) Zapsáno: **26.03.2024**

- (73) Majitel:
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 6,
Lysolaje, CZ
ORLEN UniCRE a.s., Ústí nad Labem, Ústí nad
Labem-centrum, CZ
- (72) Původce:
Mgr. Luděk Kaluža, Ph.D., Praha 9, Prosek, CZ
Ing. Daniela Gulková, CSc., Praha 6, Lysolaje, CZ
Ing. Karel Soukup, Ph.D., Třeboň, Třeboň I, CZ
Ing. Jaroslav Kocík, Ph.D., Litvínov, Chudečín, CZ
- (74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

- (54) Název užitého vzoru:
**Katalyzátor na bázi oxidů Mg, La, Sm nebo
Cu pro Guerbetovu reakci, aldolovou
kondenzaci a ketonizaci primárních
alkoholů**

Katalyzátor na bázi oxidů Mg, La, Sm nebo Cu pro Guerbetovu reakci, aldolovou kondenzaci a ketonizaci primárních alkoholů

5 Oblast techniky

Technické řešení se týká katalyzátoru ve formě pevných částic obsahujícího aktivní uhlí, na kterém jsou dále nanoseny oxidy kovů, vybrané ze skupiny MgO, La₂O₃, Sm₂O₃ a CuO. Katalyzátor může být dále nanesen na nanovlákněném nosiči pro umístění do míchadla vsádkového reaktoru. Katalyzátor je určen pro valorizaci primárních alkoholů, zejména ethanolu a butanolu, spojenou s kondenzací nových vazeb uhlík-uhlík za vzniku uhlovodíků a derivátů uhlovodíků s uhlíkovým řetězcem delším než čtyři.

15 Dosavadní stav techniky

Ethanol a butanol jsou primární alkoholy, které lze vyrábět biochemickými procesy ze směsí obsahujících odpadní sacharidy biologického původu. Pod valorizací ethanolu a butanolu se rozumí zužitkování ethanolu a butanolu získaných z odpadních směsí jejich přeměnou na jiné látky pro následné aplikace. Ethanol a butanol tak představují trvale obnovitelné zdroje pro syntézu dalších chemikálií a surovin pro mísení kapalných paliv, tzv. bio-paliv.

Ethanol a butanol lze na porézních katalyzátorech dehydratovat úplně za vzniku ethylenu a butylenů nebo je lze dehydratovat částečně za vzniku příslušných etherů. Příklady takovýchto katalyzátorů jsou shrnuty v A. Mohsenzadeh, A. Zamani, M. J. Taherzadeh, ChemBioEng Rev. 4 (2017) 75–91; <https://doi.org/10.1002/cben.201600025>.

Ethanol a butanol při své částečné dehydrataci však podléhají Guerbetově reakci a reakcím blízkým aldolovým kondenzacím či ketonizačním reakcím spojeným s kondenzací nových vazeb uhlík-uhlík za vzniku uhlovodíků a kyslíkových derivátů uhlovodíků (alkoholy, aldehydy a ketony), jejichž uhlíkový řetězec má čtyři nebo více atomů uhlíku. Ethanol vytváří 1-butanol tak, že v první fázi dochází k dehydrogenaci ethanolu na acetaldehyd. V druhé fázi probíhá aldolová kondenzace acetaldehydu na dimerní beta-hydroxy-butyraldehyd, který dehydratací poskytuje alfa,beta nenasycený butyraldehyd (butanal). V třetí fázi se tento alfa,beta nenasycený butyraldehyd hydrogenuje za vzniku beta-alkylovaného dimerního alkoholu (1-butanolu). Obdobnými reakcemi butanol vytváří 2-ethylhexanol tak, že v první fázi dochází k dehydrogenaci 1-butanolu na butanal. V druhé fázi probíhá aldolová kondenzace butanalu na dimerní beta-hydroxy-2-ethyl-hexanal, který dehydratací poskytuje alfa,beta nenasycený 2-ethylhexanal. V třetí fázi se tento alfa,beta nenasycený 2-ethyl-hexanal hydrogenuje za vzniku beta-alkylovaného dimerního alkoholu (2-ethylhexanolu). 1-butanol se také reakcí příbuznou ketonizačním reakcím částečně dehydratuje za úbytku jednoho uhlíku (dehydratační dekarboxylace) a vytváří symetrický keton, 4-heptanon.

Všechny meziprodukty reakcí pro valorizaci ethanolu a/nebo butanolu a navazujících reakcí uvedených v předchozím odstavci, tj. nasycené i nenasycené aldehydy, ketony a alkoholy, pak podléhají následným reakcím, které probíhají dle stejných mechanismů, spojených s kondenzací nových vazeb uhlík-uhlík za vzniku uhlovodíků a derivátů uhlovodíků, jejichž uhlíkový řetězec má čtyři nebo více atomů uhlíku. Produkty těchto reakcí jsou alkany, alkeny, ketony, estery karboxylových kyselin a alkoholů a ethery alkoholů.

Příklady porézních katalyzátorů na bázi MgO vedoucích ke Guerbetově reakci primárních alkoholů jsou uvedeny v užitém vzoru CZ 35611. Specifický povrch takového porézního katalyzátoru na bázi MgO, stanovený metodou Brunauer-Emmett-Teller, je v rozmezí 100 až 350 m²g⁻¹ a uvedený katalyzátor je ve formě pevných částic o velikosti 0,1 až 30 mm.

55

Komplexní charakter výše popsaných katalyzovaných reakcí vyžaduje, aby měl pevný katalyzátor rozvinutou porézní strukturu umožňující přístup reaktantů k aktivním centrům katalyzátoru a odvod produktů reakce z porézní struktury katalyzátoru do objemové fáze. Pevný porézní katalyzátor musí mít takové vlastnosti, aby jej bylo možné po reakci snadno separovat od zbytku reakční směsi.

Podstata technického řešení

Předmětem technického řešení je katalyzátor pro valorizaci (Guerbetovu reakci, aldolovou kondenzaci a ketonizaci) primárních alkoholů, zejména ethanolu a/nebo butanolu, který je ve formě pevných částic o velikosti v rozmezí od 5 nm do 30 nm, má specifický povrch stanovený metodou Brunauer-Emmett-Teller v rozmezí od 500 do 1200 m²g⁻¹, přičemž uvedený katalyzátor obsahuje aktivní uhlí, na kterém je adsorbovaný oxid kovu, vybraný ze skupiny zahrnující MgO, La₂O₃, Sm₂O₃ a CuO. Množství oxidu kovu v katalyzátoru je v rozmezí od 5 do 40 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

Velikost pevných částic katalyzátoru byla stanovena metodou skenovací elektronové mikroskopie s energeticky disperzní rentgenovou spektroskopií (SEM-EDX) v rozmezí od 5 nm do 100 μm a přesítováním na sítích o dané velikosti mezer v rozmezí od 0,1 mm do 5 mm. Velikost pevných částic katalyzátoru v rozmezí 1 mm až 30 mm byla stanovena měřením částice posuvným měřítkem.

Specifický povrch katalyzátoru je vyšší než u doposud používaných katalyzátorů, např. katalyzátorů na bázi MgO, s povrchy do přibližně 300 m²g⁻¹, tedy umožňuje vyšší interakci reaktantů s povrchem porézního katalyzátoru, což zlepšuje aktivitu a selektivitu katalyzátoru.

Ve výhodném provedení obsahuje katalyzátor oxid kovu v rozmezí od 10 do 35 % hmotn., výhodněji v rozmezí od 15 do 30 % hmotn., ještě výhodněji od 20 do 25 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

Částicemi katalyzátoru mohou být například zrna o velikosti v rozmezí od 0,1 do 5 mm, extrudáty s největším rozměrem v rozmezí od 3 do 30 mm. V tomto provedení je poloměr průměrného transportního póru katalyzátoru v rozmezí od 80 do 300 nm, stanoveno metodou inverzní plynové chromatografie. S výhodou v tomto provedení katalyzátor obsahuje adsorbovaný MgO, La₂O₃ nebo Sm₂O₃, který je na aktivním uhlí adsorbován v množství od 5 do 40 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru. Pojmem „průměrný transportní pór“ je míněn prostor uvnitř pevné částice katalyzátoru (zrna či extrudátu), ve kterém dochází k největšímu toku výchozích látek z vnějšího prostředí k vlastnímu katalyticky aktivnímu povrchu katalyzátoru a také k největšímu toku produktů reakce od vlastního katalyticky aktivního povrchu katalyzátoru do vnějšího prostředí (plynná či kapalná fáze vně pevné částice katalyzátoru). Poloměr průměrného transportního póru se stanoví pomocí metody inverzní chromatografie.

Vlastní katalytická reakce potom probíhá v mezopórech a mikropórech, definovaných níže.

V jiném provedení mohou být částicemi katalyzátoru nanočástice o velikosti v rozmezí od 5 do 50 nm. V tomto provedení katalyzátor s výhodou obsahuje adsorbovaný CuO, který je na aktivním uhlí adsorbován v množství od 5 do 40 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

Ve výhodném provedení má katalyzátor velikost povrchu mezopórů v rozmezí od 400 do 600 m²g⁻¹, stanoveno metodou t-plotu, přičemž pojmem mezopóry jsou míněny póry o velikosti od 2 nm do 50 nm.

Ve výhodném provedení má katalyzátor objem mikropórů v rozmezí od 200 do 400 mm³g⁻¹, stanoveno metodou t-plotu, přičemž pojmem mikropóry jsou míněny póry o velikosti menší než 2 nm.

- 5 Ve výhodném provedení má katalyzátor héliovou hustotu v rozmezí od 2 do 2,5 gcm⁻³, stanoveno pyknometricky, přičemž héliovou hustotou se rozumí hmotnost 1 cm³ skeletu katalyzátoru, tedy katalyzátoru bez započítání objemu všech pórů.

- 10 Ve výhodném provedení má katalyzátor rtuťovou hustotu v rozmezí od 0,5 do 0,8 gcm⁻³, stanoveno metodou rtuťové poromezitrie, přičemž rtuťovou hustotou se rozumí hmotnost 1 cm³ zrna katalyzátoru včetně všech pórů.

Objemem všech pórů se rozumí rozdíl převrácené hodnoty héliové hustoty a hodnoty rtuťové hustoty.

- 15 V jednom provedení katalyzátor obsahuje aktivní uhlí ve formě částic o velikosti v rozmezí od 0,1 do 30 mm, přičemž aktivní uhlí má specifický povrch stanovený metodou Brunauer-Emmett-Teller v rozmezí od 500 do 1200 m²g⁻¹, povrch mezopórů stanovený metodou t-plot v rozmezí od 400 do 600 m²g⁻¹, objem mikropórů stanovený metodou t-plot v rozmezí od 200 do 400 mm³g⁻¹, héliovou
20 hustotu v rozmezí od 2 do 2,5 gcm⁻³, rtuťovou hustotu v rozmezí od 0,5 do 0,8 gcm⁻³, a poloměr průměrného transportního póru $\langle r \rangle$ stanovený metodou inverzní plynové chromatografie v rozmezí od 80 do 300 nm, přičemž katalyzátor dále obsahuje MgO, La₂O₃ nebo Sm₂O₃, který je na aktivním uhlí adsorbován v množství od 5 do 40 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

- 25 Tento katalyzátor je zejména vhodný pro valorizaci ethanolu a/nebo butanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím či ketonizačním reakcím při teplotě v rozmezí 300 až 400 °C.

- 30 Připraví se impregnační částic aktivního uhlí (zrn o velikosti v rozmezí od 0,1 do 5 mm či extrudátů s největším rozměrem v rozmezí od 3 do 30 mm) roztoky solí dusičnanů hořečnatého, lanthanitého nebo samaritého ve vakuové rotační odparce. Po vysušení katalyzátoru na 95 °C se katalyzátory zahřívají v proudu inertního plynu, s výhodou při rychlosti nárůstu teploty 15 °Cmin⁻¹ do 400 °C. Vznikne tak katalyzátor MgO/C, La₂O₃/C nebo Sm₂O₃/C s obsahem MgO, La₂O₃ nebo Sm₂O₃ v rozmezí od 5 do 40 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

- 35 V jednom provedení, kdy katalyzátor obsahuje aktivní uhlí ve formě nanočástic o velikosti v rozmezí od 5 do 50 nm, přičemž katalyzátor dále obsahuje CuO, který je na aktivním uhlí adsorbován v množství od 5 do 40 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru, je tento katalyzátor nanosený na nanovlákněném nosiči (například netkané textilii), s výhodou o průměru
40 vláken v rozmezí od 200 do 500 nm a velikostí makropórů v rozmezí od 1 do 10 μm. Pojmem makropóry se rozumí volné prostory mezi jednotlivými vlákny nanovlákněného nosiče, které jsou bez vnitřní porozity a jejichž velikost byla stanovena metodou SEM-EDX. V tomto provedení plní makropóry funkci transportních pórů katalyzátoru.

- 45 Katalyzátor nanosený na nanovlákněném nosiči je vhodný pro umístění do míchadla vsádkového reaktoru.

Materiálem nanovlákněného nosiče může být například polybenzimidazol.

- 50 S výhodou je nanovlákněný nosič ve formě stříže o délce v rozmezí od 10 do 500 mm.

V jednom provedení je průměr vláken nanovlákněného nosiče v rozmezí od 250 do 450 nm, s výhodou v rozmezí od 300 do 440 nm.

V jednom provedení obsahuje katalyzátor aktivní uhlí ve formě pevných částic o velikosti v rozmezí od 5 do 50 nm, přičemž aktivní uhlí má specifický povrch stanovený metodou Brunauer-Emmett-Teller v rozmezí od 500 do 1200 m²g⁻¹, přičemž na částicích aktivního uhlí je adsorbovaný CuO v množství od 5 do 40 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost aktivního uhlí a CuO, a přičemž uvedený katalyzátor je nanosený spolu s oxid-hydroxidem hlinitým na nanovláknenný nosič. V tomto provedení je hmotnost katalyzátoru v rozmezí od 1 do 5 % hmotn., hmotnost AlO(OH) je v rozmezí od 0,5 do 1 % hmotn. a hmotnost nanovláknenného nosiče je v rozmezí od 95 do 98 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost produktu (aktivní uhlí s CuO + AlO(OH) + nanovláknenný nosič). AlO(OH) má funkci tmelu mezi nanovláknny nosiče a katalyzátoru.

S výhodou má nanovláknenný nosič tloušťku vlákna v rozmezí od 400 do 450 nm a velikost makropórů v rozmezí od 1 do 10 μm.

Tento katalyzátor je zejména vhodný pro katalýzu následné valorizace produktů kondenzačních reakcí ethanolu nebo butanolu, jako jsou nasycené a nenasycené aldehydy a estery, a to zejména hexenaly, hexanoly, ethyl-butanoát, 2-ethyl-hexanoly, 2-ethyl-hexanoly, butyl-butanoát, při teplotách v rozmezí 200 až 300 °C.

S výhodou jsou nanovláknenným nosičem polybenzimidazolová netkaná nanovláknna s průměrnou tloušťkou vlákna 440 nm a s makropóry o velikosti 1 až 10 μm.

Katalyzátor nanosený na nanovláknenný nosič se připraví například elektrostatickým zvlákněním materiálu nosiče (například zvlákněním polybenzimidazolu v roztoku N,N-dimethylacetamidu). Z katalyzátoru obsahujícího nanočástice aktivního uhlí se specifickým povrchem 500 až 1200 m²g⁻¹ a velikostí částic v rozmezí od 5 do 50 nm, obsahujícího od 5 do 40 hmotn. % CuO, se připraví suspenze, dále obsahující oxid-hydroxid hlinitý v destilované vodě. Hmotnostní poměr katalyzátoru ku AlO(OH) v suspenzi je v rozmezí od 1:1 do 10:1 a hmotnostní koncentrace AlO(OH) v suspenzi je nejvýše 1 % hmotn. Nanovláknna nosiče se dispergují v připravené suspenzi katalyzátoru a AlO(OH) a výsledná směs se vysuší v plynotěsné sušárně vysušením v proudu vzduchu, s výhodou při 120 °C. Následně se směs dále zahřívá v plynotěsné sušárně v proudu dusíku při teplotě do 350 °C.

Katalyzátor pro přípravu suspenze se získá impregnací nanočástic aktivního uhlí o velikosti v rozmezí od 5 do 50 nm ve vodném roztoku dusičnanu měďnatého, s výhodou o koncentraci v rozmezí od 5 do 150 g l⁻¹, ve vakuové rotační odparce. Po vysušení na 95 °C se Cu/C prekurzor zahřívá v proudu inertního plynu v plynotěsné sušárně, s výhodou při rychlosti nárůstu teploty 15 °C min⁻¹ do 400 °C. Vznikne tak katalyzátor CuO/C s obsahem CuO v rozmezí od 5 do 40 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

Metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET) a t-plot se provádí s dusíkem jako adsorpčním plynem při -196 °C. Metoda inverzní plynové chromatografie se provádí proudem inertních plynů dusík, argon a helium za laboratorních podmínek.

Příklady uskutečnění technického řešení

Příklad 1

Připraví se pravý vodný roztok dusičnanu hořečnatého tak, že se příslušná sůl rozpustí v destilované vodě. Množství destilované vody je takové, aby se na 1 gram aktivního uhlí o specifickém povrchu 500 m²g⁻¹ a poloměru průměrného transportního póru $\langle r \rangle$ 80 nm použilo 5 až 10 ml vody. Množství dusičnanu se rozpouští takové, aby byl výsledný obsah MgO v kalcinovaném katalyzátoru 5 hmotn. %. Pravý roztok se smísí se zrny aktivního uhlí o velikosti částic 0,1 až 5 mm, či extrudáty aktivního uhlí s největším rozměrem v rozmezí 3 až 30 mm. Směs

- se míchá 30 minut za pokojové teploty a poté se směs vysuší na vakuové rotační odparce při 95 °C po dobu 3 hodin. Vysušená zrna či extrudáty se zahřívají v plynotěsné trubkové peci v proudu dusíku nebo jiného inertního plynu s teplotním programem 15 °Cmin⁻¹ při 400 °C po dobu 1 hodiny. Katalyzátor se ochladí na pokojovou teplotu a propláchne dusíkem nebo jiným inertním plynem po dobu 1 hodiny. Pod inertním plynem se katalyzátor přemístí do plynotěsných ampulí. Katalyzátor pak má obsah MgO 5 hmotn. %, aktivní uhlí se specifickým povrchem stanoveným metodou Brunauer-Emmett-Teller 500 m²g⁻¹ a poloměrem průměrného transportního póru <r> stanoveným metodou inverzní plynové chromatografie 80 nm.
- 10 Tento katalyzátor je využitelný pro valorizaci ethanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím za vzniku 1-butanolu, butanalů, butanu, butenu, 2-ethylbutanolu nebo acetonu v plynné fázi při teplotě 300 až 400 °C. Tento katalyzátor je dále využitelný pro valorizaci 1-butanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím za vzniku 2-ethylhexanolu,
- 15 2-ethylhexanalů, 4-heptanolů, methylhexenu, methylhexanu, methylheptenu, methylheptanu nebo 4-heptanonu. Příklady složení směsí po katalytických reakcích jsou uvedeny v Tabulce 1.

Příklad 2

- 20 Připraví se pravý vodný roztok dusičnanu hořečnatého tak, že se příslušná sůl rozpustí v destilované vodě. Množství destilované vody je takové, aby se na 1 gram aktivního uhlí o specifickém povrchu 1200 m²g⁻¹ a poloměru průměrného transportního póru <r> 300 nm použilo 10 ml vody. Množství dusičnanu se rozpouští takové, aby byl výsledný obsah MgO v kalcinovaném katalyzátoru 40 hmotn. %. Pravý roztok se smísí se zrny aktivního uhlí o velikosti
- 25 částic 0,1 až 5 mm, či extrudáty aktivního uhlí s největším rozměrem v rozmezí 3 až 30 mm. Směs se míchá 30 minut za pokojové teploty a poté se směs vysuší na vakuové rotační odparce při 95 °C po dobu 3 hodin. Vysušená zrna či extrudáty se zahřívají v plynotěsné trubkové peci v proudu dusíku nebo jiného inertního plynu s teplotním programem 15 °Cmin⁻¹ při 400 °C po dobu 1 hodiny. Katalyzátor se ochladí na pokojovou teplotu a propláchne dusíkem nebo jiným inertním plynem po dobu 1 hodiny. Pod inertním plynem se katalyzátor přemístí do plynotěsných ampulí. Katalyzátor pak má obsah MgO 40 hmotn. %, aktivní uhlí se specifickým povrchem stanoveným metodou Brunauer-Emmett-Teller 1200 m²g⁻¹ a poloměrem průměrného transportního póru <r> stanoveným metodou inverzní plynové chromatografie 300 nm.
- 30 Tento katalyzátor je využitelný pro valorizaci ethanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím za vzniku 1-butanolu, butanalů, butanu, butenu, 2-ethylbutanolu nebo acetonu v plynné fázi při teplotě 300 až 400 °C. Tento katalyzátor je také využitelný pro valorizaci 1-butanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím za vzniku 2-ethylhexanolu,
- 35 2-ethylhexanalů, 4-heptanolů, methylhexenu, methylhexanu, methylheptenu, methylheptanu nebo 4-heptanonu v plynné fázi při teplotě 300 až 400 °C. Příklady složení směsí po katalytických reakcích jsou uvedeny v Tabulce 1.
- 40

Příklad 3

- 45 Připraví se pravý vodný roztok dusičnanu lanthanitého tak, že se příslušná sůl rozpustí v destilované vodě. Množství destilované vody je takové, aby se na 1 gram aktivního uhlí o specifickém povrchu 1000 m²g⁻¹ a poloměru průměrného transportního póru <r> 250 nm použilo 10 ml vody. Množství dusičnanu se rozpouští takové, aby byl výsledný obsah La₂O₃
- 50 v kalcinovaném katalyzátoru 40 hmotn. %. Pravý roztok se smísí se zrny aktivního uhlí o velikosti částic 0,1 až 5 mm, či extrudáty aktivního uhlí s největším rozměrem v rozmezí 3 až 30 mm. Směs se míchá 30 minut za pokojové teploty a poté se směs vysuší na vakuové rotační odparce při 95 °C po dobu 3 hodin. Vysušená zrna či extrudáty se zahřívají v plynotěsné trubkové peci v proudu dusíku nebo jiného inertního plynu s teplotním programem 15 °Cmin⁻¹ při 400 °C po dobu
- 55 1 hodiny. Katalyzátor se ochladí na pokojovou teplotu a propláchne dusíkem nebo jiným inertním

plynem po dobu 1 hodiny. Pod inertním plynem se katalyzátor přemístí do plynotěsných ampulí. Katalyzátor pak má obsah La_2O_3 40 hmotn. %, aktivní uhlí se specifickým povrchem stanoveným metodou Brunauer-Emmett-Teller $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a poloměrem průměrného transportního póru $\langle r \rangle$ stanoveným metodou inverzní chromatografie 250 nm.

5

Tento katalyzátor je využitelný pro valorizaci ethanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím za vzniku 1-butanolu, butanalů, butanu, butenu, 2-ethylbutanolu nebo acetonu v plynné fázi při teplotě 300 až 400 °C. Tento katalyzátor je dále využitelný pro valorizaci 1-butanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím za vzniku 2-ethylhexanolu, 2-ethylhexanalů, 4-heptanolu, methylhexenu, methylhexanu, methylheptenu, methylheptanu nebo 4-heptanonu v plynné fázi při teplotě 300 až 400 °C. Příklady složení směsí po katalytických reakcích jsou uvedeny v Tabulce 1.

15 **Příklad 4**

Připraví se pravý vodný roztok dusičnanu samaritého tak, že se příslušná sůl rozpustí v destilované vodě. Množství destilované vody je takové, aby se na 1 gram aktivního uhlí o specifickém povrchu $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a poloměru průměrného transportního póru $\langle r \rangle$ 300 nm použilo 5 až 10 ml vody. Množství dusičnanu se rozpouští takové, aby byl výsledný obsah Sm_2O_3 v kalcinovaném katalyzátoru 40 hmotn. %. Pravý roztok se smísí se zrny aktivního uhlí o velikosti částic 0,1 až 5 mm, či extrudáty aktivního uhlí s největším rozměrem v rozmezí 3 až 30 mm. Směs se míchá 30 minut za pokojové teploty a poté se směs vysuší na vakuové rotační odparce při 95 °C po dobu 3 hodin. Vysušená zrna či extrudáty se zahřívají v plynotěsné trubkové peci v proudu dusíku nebo jiného inertního plynu s teplotním programem $15 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ při 400 °C po dobu 1 hodiny. Katalyzátor se ochladí na pokojovou teplotu a propláchne dusíkem nebo jiným inertním plynem po dobu 1 hodiny. Pod inertním plynem se katalyzátor přemístí do plynotěsných ampulí. Katalyzátor pak má obsah Sm_2O_3 40 hmotn. %, aktivní uhlí se specifickým povrchem stanoveným metodou Brunauer-Emmett-Teller $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a poloměrem průměrného transportního póru stanoveným metodou inverzní chromatografie $\langle r \rangle$ 300 nm.

Tento katalyzátor je využitelný pro valorizaci ethanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím za vzniku 1-butanolu, butanalů, butanu, butenu, 2-ethylbutanolu nebo acetonu v plynné fázi při teplotě 300 až 400 °C. Tento katalyzátor je také využitelný pro valorizaci 1-butanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím za vzniku 2-ethylhexanolu, 2-ethylhexanalů, 4-heptanolu, methylhexenu, methylhexanu, methylheptenu, methylheptanu nebo 4-heptanonu v plynné fázi při teplotě 300 až 400 °C. Příklady složení směsí po katalytických reakcích jsou uvedeny v Tabulce 1.

40

Příklad 5

Připraví se pravý roztok dusičnanu měďnatého v destilované vodě tak, aby množství dusičnanu odpovídalo výslednému obsahu CuO v kalcinovaném katalyzátoru CuO/C 40 hmotn. %. Množství destilované vody, ve kterém se dusičnan rozpouští, odpovídá 10 ml na 1 gram aktivního uhlí. Pravý roztok se smísí se zrny aktivního uhlí o specifickém povrchu $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a o velikosti částic 5 až 50 nm. Směs se míchá 30 minut za pokojové teploty a poté se směs suší na vakuové rotační odparce při 95 °C po dobu 3 hodin. Vysušená zrna se zahřívají v plynotěsné trubkové peci v proudu dusíku nebo jiného inertního plynu s teplotním programem $15 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ při 400 °C po dobu 1 hodiny. Zrna se ochladí na pokojovou teplotu a propláchnou dusíkem nebo jiným inertním plynem po dobu 1 hodiny. Zrna se přenesou do předem připravené suspenze, která vznikla rozmixováním oxidu-hydroxidu hlinitého v destilované vodě v poměru 1 gram AlO(OH) a 99 gramů destilované vody. Hmotnostní koncentrace AlO(OH) v suspenzi je 1 % hmotn. AlO(OH) má funkci tmelu mezi nanovláknými nosiče a katalyzátoru. Množství suspenze se volí tak, aby výsledný obsah AlO(OH) byl 1 hmotn. %, vztaheno na celkovou hmotnost produktu (aktivní uhlí s $\text{CuO} + \text{AlO(OH)}$) +

55

- nanovláknenný nosič). Množství zrna se volí tak, aby výsledný obsah CuO/C byl 2,5 hmotn. %, vztaženo na celkovou hmotnost produktu (aktivní uhlí s CuO + AlO(OH) + nanovláknenný nosič). Suspenzí AlO(OH) obsahující částice katalyzátoru CuO/C se nosič z polybenzimidazolových nanovláken převrství ve vhodné nádobě, například velké Petriho misce. Miska se vysuší v plynotěsné sušárně vysušením v proudu vzduchu při 120 °C a pak se dále zahřívá v plynotěsné sušárně v proudu dusíku do 350 °C. Katalyzátor se ochladí na pokojovou teplotu v proudu dusíku nebo v jiném inertním plynu po dobu 1 hodiny. Pod inertním plynem se katalyzátor přemístí do plynotěsných prachovnic. Katalyzátor pak má obsah polybenzimidazolových nanovláken 96,5 hmotn. % o průměrné tloušťce nanovláken 440 nm a s makropóry o velikosti 1 až 10 μm stanovenou metodou SEM-EDX, dále obsahuje AlO(OH) v množství 1 hmotn. % a 2,5 hmotn. % CuO/C o specifickém povrchu 1200 m²g⁻¹ a velikosti částic 5 až 50 nm, přičemž aktivní uhlí obsahuje 40 hmotn.% CuO. Hmotnostní procenta jsou vztažena na celkovou hmotnost produktu (aktivní uhlí s CuO + AlO(OH) + nanovláknenný nosič).
- 15 Tento katalyzátor je využitelný pro valorizaci ethanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím spojenými s kondenzačními reakcemi za vzniku 1-butanolu, butanal, butanu a butenu, 2-ethyl-butanolu nebo acetonu při teplotě 200 až 300 °C. Tento katalyzátor je dále využitelný pro valorizaci 1-butanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím a ketonizacím spojenými za vzniku 2-ethyl-hexanolu, 2-ethyl-hexanal, 4-heptanolu, methylhexenu, methylhexanu, methylheptenu, methylheptanu nebo 4-heptanonu. Tento katalyzátor s výhodou valorizuje zejména produkty kondenzačních reakcí ethanolu nebo butanolu, jako jsou nasycené a nenasycené aldehydy, alkoholy a estery, a to zejména hexenaly, hexanoly, ethyl-butanoát, 2-ethyl-hexanoly, 2-ethyl-hexanoly, butyl-butanoát, při teplotách v rozmezí 200 až 25 300 °C za vzniku uhlovodíků nebo kyslíkatých derivátů uhlovodíků s vyšším počtem uhlíku v řetězci než jedenáct.

Příklad 6

- 30 Katalyzátory z příkladů 1 až 4 byly testovány v laboratorních trubkových reaktorech s kontinuálním průtokem reakční směsi a katalyzátor z Příkladu 5 byl testován ve vsádkovém reaktoru, aby byla stanovena jejich účinnost. Katalyzátory z Příkladů 1 až 4 byly umístěny v nerezové trubce v pevném loži mezi vrstvami interních částic korundu, přičemž ethanol anebo butanol byl kontinuálně dávkován vysokotlakou pumpou do proudu dusíku nebo vodíku. Trubice reaktoru byla zahřívána na 300 až 400 °C. Proud reakční směsi se na výstupu reaktoru ochladil v chladiči na 3 až 10 °C, čímž se kapalná fáze oddělila od plynné fáze. Složení kapalné fáze se stanovilo metodou plynové chromatografie. Katalyzátor z Příkladu 5 se ukotvil na lopátkové míchadlo vsádkového autoklávu. Autokláv se naplnil ethanol, propláchnul dusíkem a za míchání se zahřál na teplotu 300 °C. Po 3 dnech reakce se autokláv vychladil na pokojovou teplotu, propláchnul dusíkem a získaná kapalná směs se analyzovala metodou plynové chromatografie. 40 Výsledky a příklady složení směsi po katalytických reakcích jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Katalyzátory z Příkladů 1 až 5 a jejich účinnosti při valorizaci ethanolu a butanolu.

	Katalyzátory				
	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3	Příklad 4	Příklad 5
Výchozí látka	Ethanol	1-Butanol	1-Butanol	1-Butanol	Ethanol
Teplota reakce	300 °C	400 °C	400 °C	400 °C	300 °C
Produkty reakce ^a	% hmotn.	% hmotn.	% hmotn.	% hmotn.	% hmotn.
Ethanol	60,0	-	-	-	30,0
Ethanal	10,0	-	-	-	4,0
1-Butanol	13,0	35,3	12,0	5,0	20,0
2-Butanoly ^b	0,7	-	-	-	0,3
Butanal	-	14,8	6,0	5,0	2,5
2-Ethyl-1-butanoly ^b	2,4	-	-	-	-
2-Ethyl-1-hexanoly ^b	4,0	2,5	1,8	1,0	-
1-Hexanol	4,0	-	-	-	6,6
1-Oktanol	1,0	-	-	-	-
2-Ethyl-1-hexeno(a)ly ^b	-	2,5	0,6	2,0	-
4-Heptanon	-	1,7	30,0	47,5	-
Methyl-hex(e)a(ny) ^b	-	3,4	7,0	12,0	-
Methyl-hept(e)a(ny) ^b	-	20,0	10,0	16,0	-

	Katalyzátory				
	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3	Příklad 4	Příklad 5
Výchozí látka	Ethanol	1-Butanol	1-Butanol	1-Butanol	Ethanol
Teplota reakce	300 °C	400 °C	400 °C	400 °C	300 °C
Produkty reakce ^a	% hmotn.	% hmotn.	% hmotn.	% hmotn.	% hmotn.
Diethylether	0,1	-	-	-	0,3
Dibutylether	0,1	0,5	0,3	0,6	-
Aceton	0,1	-	-	-	1,0
Butan+Buteny ^c	0,1	1,5	1,4	2,0	-
Ethyl-acetát	0,1	-	-	-	6,0
Butyl-acetát	0,1	-	-	-	4,0
Butyl-butyrát	-	-	0,1	0,1	3,0

^a zbytek do 100 % hmotn. tvoří nestanovené plyny, jako CH₄, CO, CO₂, ethan, ethylen, butany či buteny

^b geometrické nebo prostorové izomery nebyly rozlišeny

^c podíl rozpuštěný ve stanovených kapalných produktech

Z Tabulky 1 vyplývá, že katalyzátory z příkladů 1 až 5 jsou účinné při valorizaci ethanolu a/nebo butanolu prostřednictvím katalýzy Guerbetovy reakce a reakcí blízkých aldolovým kondenzacím či ketonizačním reakcím při teplotě v rozmezí 300 až 400 °C za vzniku uhlovodíků a derivátů uhlovodíků s uhlíkovým řetězcem delším než čtyři. V prvním katalyzovaném cyklu Guerbetovy reakce se počet uhlíků v uhlovodíkovém řetězci zdvojnásobí, přičemž druhý katalyzovaný cyklus Guerbetovy reakce je značně pomalejší. První katalyzovaný cyklus Guerbetovy reakce na katalyzátorech dle Příkladu 1, 2 a 5 je doprovázen velmi malým množstvím produktů ketonizační reakce, jako je aceton a 4-heptanon. Zatímco první katalyzovaný cyklus Guerbetovy reakce na katalyzátorech dle Příkladu 3 a 4 je doprovázen velmi vysokým množstvím produktů ketonizační reakce, tj. 4-heptanonem a produkty jeho deoxygenace (methyl-hex(e)a(ny)). Volbou katalyzátoru dle příkladů 1 až 5 tak lze měnit složení produktů.

20

Průmyslová využitelnost

5 Katalyzátor podle technického řešení valorizuje primární alkoholy, jako jsou ethanol a butanol, mechanismem Guerbetovy reakce, aldolové kondenzace a ketonizace za vzniku dimerních a vyšších sloučenin jako jsou butanoly, hexenoly, hexanoly, hexenaly, hexanal, 2-ethyl-hexanoly, 2-ethyl-hexanalů, 4-heptanol, methyl-hexeny, methyl-hexany, methyl-hepteny, methyl-heptany nebo 4-heptanon.

10 Využití pevného makroporézního katalyzátoru umožňuje snadnou výrobu uhlovodíků vyšších než C₄ a jejich oxidických derivátů, jako jsou alkoholy, aldehydy a ketony ve velkém měřítku, tedy měřítku přesahujícím výrobu chemických specialit. Výroba uhlovodíků vyšších než C₄ a jejich oxidických derivátů je využitelná pro náhradu paliv na základně fosilních zdrojů. Bio-ethanol lze s výhodou přeměnit na 1-butanol, sloučeninu s oktanovým číslem větším než 80, sloučeninu s vyšším spalným teplem než ethanol, a sloučeninu, která váže za normálních podmínek skladování méně vody než ethanol. Směs ethanolu a 1-butanolu je vhodná náhrada konvenčního motorového benzínu. Z bio-ethanolu a bio-butanolu lze s výhodou vyrobit vyšší alkoholy, jako jsou 2-ethyl-1-butanol, 1-hexanol, 2-ethyl-1-hexanol či 1-oktanol. Jejich převedením na ethery vzniká směs s cetanovým číslem vyšším než 50 vhodná jako náhrada konvenční motorové nafty nebo leteckého benzínu. Z bio-ethanolu a bio-butanolu lze s výhodou vyrobit vyšší uhlovodíky ve formě alkenů a alkanů a ty použít v bio-palivech. Aldehydy a ketony lze v následných reakcích hydrogenovat na alkoholy nebo až nasycené uhlovodíky a ty použít v biopalivech.

15

20

NÁROKY NA OCHRANU

- 5 1. Katalyzátor pro Guerbetovu reakci, aldolovou kondenzaci a ketonizaci primárních alkoholů, **vyznačující se tím**, že je ve formě pevných částic o velikosti v rozmezí od 5 nm do 30 nm, má specifický povrch stanovený metodou Brunauer-Emmett-Teller v rozmezí od 500 do 1200 m²·g⁻¹, přičemž uvedený katalyzátor obsahuje aktivní uhlí, na kterém je adsorbovaný oxid kovu, vybraný ze skupiny zahrnující MgO, La₂O₃, Sm₂O₃ a CuO,
- přičemž množství oxidu kovu v katalyzátoru je v rozmezí od 5 do 40 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru.
- 10 2. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pevnými částicemi katalyzátoru jsou zrna o velikosti v rozmezí od 0,1 do 5 mm a/nebo extrudáty s největším rozměrem v rozmezí od 3 do 30 mm.
3. Katalyzátor podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že poloměr průměrného transportního póru katalyzátoru je v rozmezí od 80 do 300 nm, stanoveno metodou inverzní plynové chromatografie.
- 15 4. Katalyzátor podle kteréhokoliv z předchozích nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že pevnými částicemi katalyzátoru jsou zrna o velikosti v rozmezí od 0,1 do 5 mm nebo extrudáty s největším rozměrem v rozmezí od 3 do 30 mm, a oxid kovu je vybraný ze skupiny zahrnující MgO, La₂O₃ a Sm₂O₃.
- 20 5. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pevnými částicemi katalyzátoru jsou nanočástice o velikosti v rozmezí od 5 do 50 nm.
6. Katalyzátor podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že oxidem kovu je CuO.
7. Katalyzátor podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že je nanosený na nanovlákněném nosiči za přítomnosti AlO(OH), s výhodou má nanovlákněný nosič průměr vláken v rozmezí od 200 do 500 nm a velikost makropórů v rozmezí od 1 do 10 μm, přičemž hmotnost CuO/C katalyzátoru je v rozmezí od 1 do 5 % hmotn., hmotnost AlO(OH) je v rozmezí od 0,5 do 1 % hmotn. a hmotnost nanovlákněného nosiče je v rozmezí od 95 do 98 % hmotn.
- 25 8. Katalyzátor podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že nanovlákněným nosičem jsou polybenzimidazolová nanovláknena, s výhodou ve formě stříže o rozměrech 10 až 500 mm.
- 30 9. Katalyzátor podle kteréhokoliv z předchozích nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že má povrch mezopórů v rozmezí od 400 do 600 m²·g⁻¹, stanoveno metodou t-plotu, a/nebo objem mikropórů v rozmezí od 200 do 400 mm³·g⁻¹, stanoveno metodou t-plotu, a/nebo héliovou hustotu v rozmezí od 2 do 2,5 gcm⁻³, stanoveno metodou pyknometricky, a/nebo rtuťovou hustotu v rozmezí od 0,5 do 0,8 gcm⁻³, stanoveno metodou rtuťové porozimetrie.