

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 443

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 21/16 (2006.01)

B01J 37/025 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-301**
(22) Přihlášeno: **07.05.2012**
(40) Zveřejněno: **20.11.2013**
(Věstník č. 47/2013)
(47) Uděleno: **26.03.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **07.05.2014**
(Věstník č. 19/2014)

(56) Relevantní dokumenty:
Bioresource Technology 102, rok 2011, str. 2151-2161; Catal Surv Asia, rok 2009, 13, str. 63-77; tetrahedron, 64, rok 2008, str. 2178-2183; journal of catalysis, 43, rok 1976, str. 264-272.
EP 0 783 012 A; 66982; 66983.

(73) Majitel patentu:
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc., Zlín, CZ
Ing. Jiří Pecha, Zlín, CZ
Mgr. Michaela Bařinová, Zlín, CZ
prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc., Zlín, CZ

(74) Zástupce:
UTB ve Zlíně, Univerzitní institut, Ing. Jan Görig,
Nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín

(54) Název vynálezu:
**Katalyzátor bazicky katalyzovaných reakcí
a jeho použití**

(57) Anotace:
Katalyzátor bazicky katalyzovaných reakcí je připravitelný chemisorpcí organické báze na tuhém kyselém nosiči, při čemž chemisorpce probíhá impregnací tuhého kyselého nosiče alkoholickým roztokem organické báze po dobu 1 až 10 hodin při teplotě do 30 °C. Organickou bází je s výhodou alespoň jedna látka ze skupiny alkalických aminů s teplotou varu do 200 °C a/nebo kvartérních amoniových hydroxidů. Kyselým nosičem katalyzátoru pak s výhodou silikagel, křemelina, kyselé prané anorganické oxidy a kyselý katexy. Katalyzátoru je použitelný ke katalýze transesterifikace substrátu na bázi triglyceridů, zejména pak tuků a olejů.

CZ 304443 B6

Katalyzátor bazicky katalyzovaných reakcí a jeho použití

Oblast techniky

5

Vynález se týká katalyzátoru bazicky katalyzovaných reakcí a jeho použití. Hlavní aplikační oblastí vynálezu je příprava alkylesterů transesterifikací tuků a olejů. Získané alkylestery slouží buď jako palivo (bionafta) nebo jsou použity jako důležité vstupní suroviny v oleochemickém průmyslu (výroba mastných alkoholů, amidů vyšších mastných kyselin apod.).

10

Dosavadní stav techniky

Ve většině případů se bionafta vyrábí transesterifikací triglyceridů vyšších mastných kyselin – převážně nenasyčených – tj. olejů, či převážně nasycených – tj. tuků. Reesterifikační reakce je většinou katalyzována metanoláty nebo hydroxidy alkalických kovů. Hlavní nevýhodou jmenovaných katalyzátorů je vznik vedlejších produktů, hlavně alkalických mýdel, které jednak snižují výtěžnost reakce a jednak komplikují separaci glycerinu od vzniklých alkyl esterů. Zásadité katalyzátory pak přecházejí do glycerinu a zde jsou neutralizovány. Vznikající soli pak zvyšují anorganický podíl v glycerinu a tím značně snižují cenu při jeho potenciálním prodeji a zároveň zvyšují náklady na rafinaci takového glycerinu. Posledně jmenovanou nevýhodu lze odstranit použitím směsi kvartérní amoniové organické zásady s alkylaminy, jak je uvedeno v patentu ČR 303 070. Produkce jakostního glycerinu za použití organického katalyzátoru je však komplikována jeho vyšší cenou. Částečné řešení popsané v patentu 303 070 spočívá v recyklaci organického katalyzátoru, který může tvořit např. směs tetramethylamonium hydroxidu s izopropylaminem. Izopropylamin (IPA) se při destilaci glycerinu snadno oddestiluje, v důsledku svého nízkého bodu varu (32 °C). Tetramethylamonium hydroxid (TMAH) je možno separovat elektrodialýzou nebo neutralizovat organickou kyselinou za vzniku organického mýdla, které se při vyšších teplotách (zpravidla nad 180 °C) rozkládá na metylester dané organické kyseliny a trimetylamin, který je možno alkylací převést zpět na výchozí TMAH. Popsaný způsob recyklace TMAH však vyžaduje náročné investice a proto z ekonomického hlediska je uvedený postup sporný.

Výše uvedené důvody vedly ke značnému úsilí vynaloženému pro vývoj pevného bazického katalyzátoru, který by byl snadno separovatelný z reakční směsi – zejména z glycerinové fáze a zajišťoval by rychlé provedení transesterifikace a to opakovaně, což by umožnilo jeho praktické použití, neboť jeho pořizovací cena je zpravidla vyšší než cena odpovídajících homogenních bazických katalyzátorů.

Patent US 7 563 915 podrobně popisuje využití a přípravu pevných katalyzátorů, které jsou založeny na alkalických kovových oxidech (např. oxid vápenatý, oxid zinečnatý apod.). Problémem těchto katalyzátorů je však jejich nízká účinnost, což vyžaduje použití vysokých tlaků a teplot, aby bylo dosaženo vysoké konverze reakce v technologicky i ekonomicky přijatelném čase. Další problém představuje částečná rozpustnost některých oxidů (např. oxid vápenatého) a následná tvorba mýdel, které musí být odstraněny z finální směsi alkylesterů.

Publikace (Fuel Processing Technology, 2010, roč. 91, s. 322–328) popisuje využití křemičitanu sodného pro heterogenní katalýzu transesterifikace triglyceridů. Tato poměrně levná vstupní surovina však dosahuje dostatečné účinnosti pouze po energeticky náročné kalcinaci a i potom je dostatečná účinnost zachována pouze po pět cyklů.

45

Zveřejněná patentová přihláška US 2009/0119979 zase popisuje využití homogenních roztoků kvartérních amoniových hydroxidů pro katalýzu transesterifikace, avšak zároveň naznačuje možnost použití heterogenního anexu, který obsahuje kvartérní amoniový hydroxid navázaný na polymerní matici pro tento účel. Tento typ katalyzátoru je však účinný při vyšších koncentracích a značném přebytku alkoholu (Catalysis Surveys from Asia, 2009, roč. 13, s. 63–77). Pro dosažení

55

dostatečné účinnosti musí být před každým opětovným použitím znovu promyt alkoholem (Journal of Catalysis, 2007, roč. 246, s. 482–433).

5 Podobně je možno použít také oxid křemičitý (resp. silikagel), funkcionalizovaný kvartérní amoniovou bází. Výchozí složky obvykle tvoří 3–trimethoxysilylpropyl(trimethyl)amonium chlorid a silikagel. Avšak příprava takového katalyzátoru je náročná a účinnost je nízká, zejména při jeho opětovném použití (Journal of Catalysis, 2007, roč. 246, s. 428–433).

10 Jako levný katalyzátor je možno použít i prach z vápenné pece. Využití takového heterogenního katalyzátoru je podrobně rozvedeno v patentu US 7 906 665. Účinnost katalyzátoru je vysoká i při opětovném použití, avšak podobně jako u silných anexů je třeba před reakcí katalyzátor opětovně aktivovat extrakcí v prostředí alkoholu. Otázkou rovněž zůstává obsah vápenatých iontů, které se mohou extrahovat do reakčního prostředí a které musí být následně odstraněny z finálních produktů, tj. alkyl esterů vyšších mastných kyselin a glycerinu. Zejména obsah vápenatých iontů je pak jedním z ukazatelů kvality alkylesterů, např. při výrobě bionafty (methylesterů).

15 V souladu s výše uvedeným bylo tedy cílem tohoto vynálezu vyvinout katalyzátor, jehož příprava bude snadná a levná při zachování jeho dostatečné účinnosti při katalýze transesterifikace triglyceridů, zejména za mírných podmínek, tj. atmosférického tlaku a teplot v rozmezí 40 až 70 °C (v závislosti na bodu varu příslušného alkoholu).

Podstata vynálezu

25 Výše uvedené problémy do značné míry řeší katalyzátor bazicky katalyzovaných reakcí podle vynálezu, připravitelný chemisorpcí organické báze na tuhém kyselém nosiči, při čemž chemisorpce probíhá impregnací tuhého kyselého nosiče alkoholickým roztokem organické báze po dobu 1 až 10 hodin při teplotě do 30 °C.

30 Organickou bází je s výhodou alespoň jedna látka ze skupiny alkalických aminů s teplotou varu do 200 °C a/nebo kvartérních amoniových hydroxidů.

Kyselým nosičem katalyzátoru je pak s výhodou silikagel, křemelina, kyselě prané anorganické oxidy a kyselé katexy.

35 Příprava katalyzátoru je relativně jednoduchá, hlavní náklady procesu tvoří pořizovací cena použité alkálie. I z tohoto důvodu je výsledný získaný katalyzátor vhodný pro komerční průmyslové použití.

40 Katalyzátoru podle vynálezu se s výhodou použije ke katalýze transesterifikace substrátu na bázi triglyceridů, zejména pak tuků a olejů.

Po skončení transesterifikační reakce se reakční směs zfiltruje, filtrát se nechá vychladnout a při tom dojde k oddělení esterové vrstvy od spodní glycerinové vrstvy. Odfiltrovaný tuhý katalyzátor 45 lze minimálně 10x použít, přičemž obsah alkalických sloučenin (převážně organických mýdel) v jednotlivých opakovacích cyklech je velmi malý a tím i měrná spotřeba relativně drahého katalyzátoru je velmi nízká. Tato skutečnost dále usnadňuje následnou separaci glycerinové a esterové fáze a také podstatně snižuje (či přímo eliminuje) další rafinační procesy. Výsledkem jsou vysoce kvalitní alkylestery (např. methylestery neboli bionafta), glycerin a dosažení mnohem 50 nižších provozních nákladů než u dosavadních známých technologií. Další nespornou výhodou je velká sorpční kapacita připraveného katalyzátoru pro vodu, která v případě, že proces probíhá v homogenní fázi, způsobí pokles výtěžnosti příslušných alkyl esterů vyšších mastných kyselin (např. bionafty). Konečnou výhodou je snadná regenerace zejména silikátového tetramethylamoniového komplexu, kdy zahřátím na 120 až 130 °C dojde k desorpci vody a vzhledem k tomu, že

rozklad komplexu probíhá až při teplotě nad 180 °C, nedojde při regeneraci uvedeného katalyzátoru ke ztrátám drahého tetramethylamoniového kationtu z připraveného komplexu.

5 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1a – Příprava silikátového katalytického komplexu

10 25% roztok tetramethylamonium hydroxidu (TMAH) v methanolu (komerční produkt), byl zředěn methylalkoholem na 1% roztok. Do 100 g 1% roztoku bylo přidáno 5 g čistého práškového silikagelu a takto vzniklá heterogenní směs byla míchána při pokojové teplotě 20 °C po dobu jedné hodiny. Po té byla odfiltrována metanolová fáze a silikátový katalytický komplex byl na filtru třikrát promyt 20 ml čistého metylalkoholu.

15 Filtrát byl doplněn vodou na 100 ml a byl v něm stanoven obsah TMAH potenciometrickou titrací. Z rozdílu byl pak vypočítán obsah TMAH v silikátovém komplexu, který činil 6% hm. Tento produkt byl následně použit jako katalyzátor pro přípravu bionafty.

20 Příklad 1b – Příprava bionafty (metyl esterů)

100 g rostlinného oleje, 20 g metanolu a 6 g vlhkého silikátového katalyzátoru bylo mícháno po dobu 2 hodin při teplotě varu. Počáteční teplota transesterifikace byla 69 °C a během transesterifikační reakce se teplota zvýšila na 73 °C. Po 2 hodinách byla horká reakční směs zfiltrována a po vychladnutí došlo k separaci horní esterové a spodní glycerinové vrstvy.

Plynovou chromatografií byly analyzovány obě vrstvy s následujícím výsledkem:

Složka	Horní, esterová vrstva [% hmotn.]	Spodní, glycerinová vrstva [% hmotn.]
Methyl estery mastných kyselin (FAME)	80,6	6,6
Glycerin	0,2	28,1
Monoglyceridy (MG)	0,7	<0,05
Diglyceridy (DG)	1,6	<0,05
Triglyceridy (TG)	8,3	<0,05
Methanol	8,6	65,3

30

Příklad 2 – Příprava bionafty

35 100 g rostlinného oleje, 20 g metanolu a 6 g vlhkého silikátového katalyzátoru (připraveného podle příkladu 1a), po trojnásobném použití, bylo mícháno po dobu 4 hodin při teplotě bodu varu 69 °C až 73 °C. Reakční doba byla prodloužena na dvojnásobek z důvodu snížení obsahu triglyceridů (TG) ve výsledné bionaftě. Dále bylo postupováno jako v příkladu 1b.

40 Plynovou chromatografií byly analyzovány obě separované vrstvy s následujícím výsledkem:

Složka	Horní, esterová vrstva	Spodní, glycerinová vrstva
	[% hmotn.]	[% hmotn.]
FAME	87,7	10,7
Glycerin	0,2	40,5
MG	1,1	0,3
DG	0,6	<0,05
TG	2,9	<0,05
Methanol	7,5	48,5

Příklad 3 – Příprava bionafty

100 g rostlinného oleje, 20 g metanolu a 6 g vlhkého silikátového katalyzátoru (připraveného podle příkladu 1a), po jedenáctinásobném použití, bylo mícháno po dobu 10 hodin při teplotě bodu varu 69 °C až 73 °C. Reakční doba byla prodloužena z důvodu snížení obsahu triglyceridů (TG) ve výsledné bionaftě. Dále bylo postupováno jako v příkladu 1b.

Plynovou chromatografií byly analyzovány obě separované vrstvy s následujícím výsledkem:

Složka	Horní, esterová vrstva	Spodní, glycerinová vrstva
	[% hmotn.]	[% hmotn.]
FAME	84,6	40,2
Glycerin	0,7	13,6
MG	0,7	1,1
DG	0,1	<0,05
TG	0,5	<0,05
Methanol	13,4	45,1

Příklad 4a – Příprava silikátového katalytického komplexu

Do 100 g 3,5% metanolickeho roztoku hydroxidu draselneho bylo pridano 20 g kuliček čistého bezvodého silikagelu a takto vzniklá heterogenní směs byla míchána při pokojové teplotě 20 °C po dobu 10 hodin. Poté byla odfiltrována metanolová fáze, silikátový katalytický komplex byl na filtru třikrát promyt 50 ml čistého metylalkoholu. Uvedený čas byl odhadnut z hodnoty efektivního difuzního koeficientu, vypočteného z Nernstovy rovnice (Nernst, W., H. Z. Physik Chem. 1888, roč. 2, s. 613) a Fourierova difuzního kritéria. Sorpční konstanta byla odhadnuta na hodnotu 4. Filtrát byl doplněn vodou na 250 ml a byl v něm stanoven obsah KOH potenciometrickou titrací. Diferenčně stanovený obsah hydroxidu draselneho v silikagelu byl 11 % hmotn.

Příklad 4b – Příprava bionafty

100 g rostlinného oleje, 20 g metanolu a 22 g vlhkého silikátového katalyzátoru, připraveného podle příkladu 4a, bylo mícháno po dobu 3 hodin při teplotě bodu varu 69 °C až 73 °C. Dále bylo postupováno jako v příkladu 1b.

Plynovou chromatografií byly analyzovány obě separované vrstvy s následujícím výsledkem:

Složka	Horní, esterová vrstva [% hmotn.]	Spodní, glycerinová vrstva [% hmotn.]
FAME	85,7	13,3
Glycerin	0,1	43,3
MG	0,3	0,7
DG	1,3	<0,05
TG	7,9	<0,05
Methanol	6,0	42,7

5

Příklad 5 – Příprava křemelinového katalytického komplexu

25% roztok tetramethylamonium hydroxidu (TMAH) v ethanolu (komerční produkt), byl zředěn ethylalkoholem a takto vzniklá heterogenní směs byla míchána při pokojové teplotě 20 °C po dobu jedné hodiny. Poté byla odfiltrována etanolová fáze a křemelinový katalytický komplex byl na filtru třikrát promyt 20 ml čistého ethylalkoholu.

Filtrát byl doplněn vodou na 100 ml a byl v něm stanoven obsah TMAH potenciometrickou titrací. Z rozdílu byl pak vypočítán obsah TMAH v křemelinovém komplexu, který činil 14 % hmotn. Tento produkt byl následně použit jako katalyzátor pro přípravu bionafty.

20

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalyzátor bazicky katalyzovaných reakcí připravitelný chemisorpcí organické báze na tuhém kyselém nosiči, přičemž chemisorpce probíhá impregnací tuhého kyselého nosiče alkoholickým roztokem organické báze po dobu 1 až 10 hodin při teplotě do 30 °C.

2. Katalyzátor podle nároku 1, kde organickou bází je alespoň jedna látka ze skupiny alkalic-
kých aminů s teplotou varu do 200 °C a/nebo kvartérních amoniových hydroxidů.

3. Katalyzátor podle nároku 1, kde tuhým kyselým nosičem katalyzátoru je silikagel, křemeli-
na, kyselé prané anorganické oxidy a kyselá katexy.

4. Použití katalyzátoru podle nároku 1 ke katalýze transesterifikace substrátu na bázi triglyceri-
dů, zejména pak tuků a olejů.

40

Konec dokumentu