

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

33 408

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B01J 29/40 (2006.01)

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-36764**

(22) Přihlášeno: **17.10.2019**

(47) Zapsáno: **19.11.2019**

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

(72) Původce:
Ing. Pavla Vondrová, Chomutov, CZ
Ing. Zdeněk Tišler, Měděnec, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Žatecká
2470/13, 434 01 Most

(54) Název užitého vzoru:
Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu

CZ 33408 U1

Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu

Oblast techniky

5

Technické řešení se týká katalyzátoru pro dehydrataci ethanolu, který patří do skupiny Ti modifikovaných zeolitů umožňujících výrobu ethylenu z ethanolu.

Dosavadní stav techniky

Ethylen je klíčovou složkou chemického průmyslu. Využívá se k výrobě ethylenoxidu, ethylendichloridu, ethylbenzenu, polyethylenu a dalších polymerů a chemikálií. Dosavadní průmyslové způsoby výroby ethylenu z ethanolu vycházejí ze zpracování ropných uhlovodíků. Vzhledem k potřebě omezit závislost na fosilních palivech jsou vyvíjeny technologie výroby ethylenu z obnovitelných surovin např. dehydrataci ethanolu biologického původu, tzv. bioethanolu. Bioethanol se využívá např. jako přídavek pohonných hmot pro spalovací motory, v chemickém průmyslu jako surovina pro výrobu dalších organických sloučenin, v lékařství, farmacii a v oblasti kosmetiky. Zpracování bioethanolu na petrochemikálie je nyní velmi intenzivně podporovaný trend výroby uhlovodíků s využitím obnovitelných surovin. Základní technologií výroby je alkoholové kvašení z biomasy - obilovin např. kukuřice nebo řepných a třtinových melas.

K výrobě ethylenu z bioethanolu jsou využívány katalyzátory na bázi Al_2O_3 případně dalších oxidů nebo zeolitů. Al_2O_3 katalyzátor dopovaný titanem studoval G. Chen a kol. (Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors. *Catalysis Today*, 125(1-2), 111–119 (2007)). Katalyzátor vykazoval téměř 100% konverzi ethanolu na ethylen při teplotě 360 až 500 °C. Podobných výsledků bylo dosaženo při použití čistého Al_2O_3 katalyzátoru (patent US 4302357), sodíkem dopovaného katalyzátoru $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Doheim, M., Hanafy, S., El-Shobaky, G. Catalytic conversion of ethanol and isopropanol over the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system doped with Na_2O . *Materials Letters*, 55(5), 304–311 (2002)) a vápníkem dopovaného katalyzátoru $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Masiran, N., Vo, D.-V. N., Salam, M. A., & Abdullah, B. (2016). Improvement on Coke Formation of $\text{CaO-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts in Ethylene Production via Dehydration of Ethanol. *Procedia Engineering*, 148, (2016)). Nevýhodou těchto katalyzátorů je, že pro jejich použití jsou k reakci potřebné vysoké teploty, typicky nad 350 °C.

Mimo oxidických katalyzátorů byly studovány katalyzátory na bázi na nosiči zakotvené kyseliny fosforečné (patent US 4423270), dále na bázi hydroxyapatitů (Tsuchida, T., Kubo, J., Yoshioka, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., Ueda, W. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. *Journal of Catalysis*, 259(2), 183–189 (2008)), křemičitanů dopovaných wolframem (Gallo, J. M. R., Bueno, J. M. C., Schuchardt, U. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries. *Journal of the Brazilian Chemical Society* (2014)) nebo katalyzátorů na bázi silikon-fosfátových molekulových sít SAPO (patent US 20060149109) a kyseliny fosfowolframové ukotvené na mezoporézním nosiči MCM-41 (Ciftci, A., Varisli, D., Cem Tokay, K., Aslı Sezgi, N., & Dogu, T. Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 85–93 (2012)). Nevýhodou použití těchto katalyzátorů je nutnost provádět reakci při teplotách nad 350 °C.

Zeolitické katalyzátory jsou schopné dehydratovat ethanol při mírnějších podmínkách (teploty 200 až 300 °C). N. Zhan a kol. (Lanthanum–phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis. *Catalysis Communications*, 11(7), 633–637 (2010)) a J. Cho a kol. (patent US 9931619) studovali ZSM-5 katalyzátory modifikované lanthanem a fosforem při téměř 100% konverzi ethanolu a se selektivitou na ethylen nad 96 %. Podobné výsledky byly dosaženy při použití samotných zeolitů ZSM-5

(Sheng, Q., Ling, K., Li, Z., & Zhao, L. Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene. Fuel Processing Technology, 110, 73–78 (2013)), případně zeolitů ZSM-5 s různým Si/Al poměrem (Wu, C.-Y., & Wu, H.-S. Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst. ACS Omega, 2(8), 4287–4296 (2017)). Nevýhodou použití těchto katalyzátorů je dosažení těchto parametrů jen při menším zatížení (WHSV - Weight Hourly Space velocity).

ZSM-5 katalyzátory dopované Mo_2C , Ga_2O_3 , ZnO a Re byly studovány pro přípravu aromátů z ethanolu (Barthos, R., Széchenyi, A., & Solymosi, F. Decomposition and Aromatization of Ethanol on ZSM-Based Catalysts. The Journal of Physical Chemistry B, 110(43), 21816–21825 (2006)) kde je ethylen vedlejším produktem. Nevýhodou těchto katalyzátorů jsou nižší výtěžky ethylenu a práce při teplotách 500 až 600 °C.

Uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje katalyzátor pro dehydrataci ethanolu podle technického řešení.

Podstata technického řešení

Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu je charakterizován tím, že obsahuje 0,1 až 5 % hmotn. Ti v mřížce zeolitu, přičemž molární poměr Si : Al je 5 až 220 : 1.

Výhodný katalyzátor pro dehydrataci ethanolu je charakterizován tím, že zeolitem je alespoň jeden zeolit vybraný ze skupiny zahrnující zeolity ZSM-5 (MFI) a ferrierit (FER).

Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu podle technického řešení je charakterizován tím, že obsahuje katalytické centrum obsahující titan, které vzniklo post-syntézní modifikací zeolitu a obsažený titan je umístěn v mřížce zeolitu jako izomorfní náhrada hliníku. Celkový obsah titanu v katalyzátoru podle technického řešení je 0,1 až 5 % hmotn. Ti, přičemž molární poměr Si/Al je 5 až 220 : 1.

Příklady uskutečnění technického řešení

Příklad 1

Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu na bázi titanem post-syntézně modifikovaného zeolitu ZSM-5 (MFI) (Zeolist CBV2314) obsahuje 0,27 % hmotn. Ti, přičemž molární poměr Si/Al je 12,8 : 1 (Tabulka 1).

Další katalyzátor pro dehydrataci ethanolu na bázi titanem post-syntézně modifikovaného zeolitu ZSM-5 (MFI) (Zeolist CBV2314) obsahuje 2,26 % hmotn. Ti, přičemž molární poměr Si/Al je 14,1 : 1 (Tabulka 1).

Tabulka 1 – Charakteristika původního zeolitu a katalyzátoru pro dehydrataci ethanolu

| Katalyzátor | Molární poměr Si/Al (vstupní zeolit) | Molární poměr Si/Al (katalyzátor pro dehydrataci ethanolu) | Obsah Ti (% hmotn.) |
|-----------------------|--------------------------------------|--|---------------------|
| Ti-ZSM-5 (6 h) - HCl | 11,5 | 12,8 | 0,27 |
| Ti-ZSM-5 (24 h) - HCl | 11,5 | 14,1 | 2,26 |

Pro testování aktivity katalyzátoru při dehydrataci ethanolu na ethylen byla použita průtoková aparatura s kontrolou teploty v katalyzátorovém loži. Surovina před nástřikem do reaktoru byla

přehřívána na teplotu 220 °C pro teplotu reakce 250 °C a na 250 °C pro teplotu reakce 280 °C. Vzniklé látky na výstupu z reaktoru a separátor byly chlazeny na teplotu 2 °C pro oddělení kapalných fází (především ethanol, voda, diethylether) a plynné fáze (ethylen).

- 5 Před zahájením reakce byl do reaktoru umístěn 1 g katalyzátoru, který byl následně aktivován při teplotě 450 °C po dobu 1 h v N₂ atmosféře. Po aktivaci byla teplota snížena na 250 °C (resp. 280 °C) a byl zahájen nástřik přehřáté suroviny (8 g/h, WHSV = 8 h⁻¹). Ethanol byl dávkován do proudu inertního plynu (N₂, 40 l/h, 0,3 Mpa). Plynné produkty byly analyzovány metodou analýzy rafinérského plynu (RGA), kapalných plynovou chromatografií. Výsledky katalytických testů při zvolených podmínkách jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2 – Výsledky katalytických testů katalyzátoru pro dehydrataci ethanolu

| Katalyzátor | X _{250 °C} (%) | S _{250 °C} (%) | X _{280 °C} (%) | S _{280 °C} (%) |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Ti-ZSM-5 (24 h) – HCl | 94 | 98 | 99 | 98 |

Pozn: X = konverze ethanolu, S = selektivita na ethylen

Příklad 2

Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu na bázi titanem post-syntézně modifikovaného zeolitu ZSM-5 (MFI) (Zeolist CBV2314) obsahuje 0,15 % hmotn. Ti, přičemž molární poměr Si/Al je 12,4 : 1 (Tabulka 3).

Další katalyzátor pro dehydrataci ethanolu na bázi titanem post-syntézně modifikovaného zeolitu ZSM-5 (MFI) (Zeolist CBV2314) obsahuje 1,44 % hmotn. Ti, přičemž molární poměr Si/Al je 12,7 : 1 (Tabulka 3).

Tabulka 3 – Charakteristika původního zeolitu a katalyzátoru pro dehydrataci ethanolu

| Katalyzátor | Molární poměr Si/Al (vstupní zeolit) | Molární poměr Si/Al (modifikovaný zeolit) | Obsah Ti (% hm.) |
|------------------------|---|--|---------------------|
| Ti-ZSM-5 (6 h) - OXAL | 11,5 | 12,4 | 0,15 |
| Ti-ZSM-5 (24 h) - OXAL | 11,5 | 12,7 | 1,44 |

Pro testování aktivity katalyzátoru pro dehydrataci ethanolu byla použita průtoková aparatura popsaná v příkladu 1. Výsledky katalytických testů jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4 – Výsledky katalytických testů katalyzátoru pro dehydrataci ethanolu

| Katalyzátor | X _{250 °C} (%) | S _{250 °C} (%) | X _{280 °C} (%) | S _{280 °C} (%) |
|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Ti-ZSM-5 (24 h) - OXAL | 96 | 98 | 99 | 98 |

Pozn: X = konverze ethanolu, S = selektivita na ethylen

5 Příklad 3

Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu na bázi titanem post-syntézně modifikovaného zeolitu ferrierit (FER) (Zeolist CP914C) obsahuje 0,15 % hmotn. Ti, přičemž molární poměr Si/Al je 11,55 : 1 (Tabulka 5).

10

Tabulka 5 – Charakteristika původního zeolitu a katalyzátoru pro dehydrataci ethanolu

| Katalyzátor | Molární poměr Si/Al (vstupní zeolit) | Molární poměr Si/Al (modifikovaný zeolit) | Obsah Ti (% hm.) |
|-------------|---|--|---------------------|
| Ti-FER-HCl | 10,00 | 11,55 | 0,15 |

15

Příklad 4

Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu na bázi titanem post-syntézně modifikovaného zeolitu ferrierit (FER) (Zeolist CP914C) obsahuje 0,11 % hmotn. Ti, přičemž molární poměr Si/Al je 10,44 : 1 (Tabulka 6).

20

Tabulka 6 – Charakteristika původního zeolitu a katalyzátoru pro dehydrataci ethanolu

| Katalyzátor | Molární poměr Si/Al (vstupní zeolit) | Molární poměr Si/Al (modifikovaný zeolit) | Obsah Ti (% hm.) |
|-------------|---|--|---------------------|
| Ti-FER-OXAL | 10,00 | 10,44 | 0,11 |

25

Průmyslová využitelnost

Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu a způsob jeho výroby podle technického řešení je průmyslově využitelný pro výrobu heterogenních katalyzátorů na bázi zeolitů dopovaných titanem.

30

NÁROKY NA OCHRANU

35

1. Katalyzátor pro dehydrataci ethanolu, **vyznačující se tím**, že obsahuje 0,1 až 5 % hmotn. Ti v mřížce zeolitu, přičemž molární poměr Si : Al je 5 až 220 : 1.
2. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolitem je alespoň jeden zeolit vybraný ze skupiny zahrnující zeolity ZSM-5 (MFI) a ferrierit (FER).

40