

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2016-387

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B01J 23/88 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01)
C07C 1/12 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.06.2016**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **10.01.2018**
(Věstník č. 2/2018)

(71) Přihlašovatel:
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, Dejvice, CZ

(72) Původce:
Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D., Stráž pod Ralskem, CZ
Ing. Viktor Tekáč, Ph.D., Praha 8, CZ
Ing. Veronika Šnajdrová, Žacléř, CZ
Ing. Erlisa Baraj, Praha 4, CZ
doc. Ing. Karel Ciahotný, CSc., Praha 8 - Dolní
Chabry, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob přípravy katalyzátoru na bázi
molybden - nikl pro katalytickou
hydrogenaci oxidu uhličitého vodíkem na
methan**

(57) Anotace:
Řešení se týká katalyzátoru tvořeného vypáleným boehmitem na 500 °C v muflové peci obsahující 7 % hmotnosti molybdenu a 4 % hmotnosti niklu, jehož příprava spočívá v tom, že katalyzátor se impregnuje 20 % hmotn. roztoky tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného a hexahydrátu dusičnanu nikelnatého, který se nanáší na nosič s dobou zdržení maximálně deset minut, a následném vypalování při teplotě 500 °C s teplotním gradientem 10 °C/minutu.

CZ 2016 - 387 A3

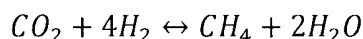
Způsob přípravy katalyzátoru na bázi molybden - nikl pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého vodíkem na methan

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu přípravy katalyzátoru na bázi nikl – molybden pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého vodíkem na methan a vodu.

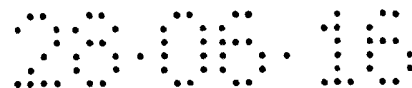
Dosavadní stav techniky:

Katalytická hydrogenace oxidu uhličitého vodíkem na methan a vodu bývá také označován jako methanizace nebo Sabatierova reakce. Tato reakce je vyjádřena rovnicí:



Reakční teplota se pohybuje od 190 °C až do 800 °C v závislosti na použitém katalyzátoru. Pro reakci se používají katalyzátory, jejichž aktivita klesá: Ru>Ni>Co>Os>Pt>Fe>Mo>Pd>Ag. Z těchto kovů jsou nejvíce využívány ruthenium, nikl, kobalt, železo a molybden. Mechanismus katalytické hydrogenace oxidu uhličitého vodíkem je poměrně složitý. Reakce probíhá na povrchu katalyzátoru, takže její mechanismus je výrazně ovlivněn konkrétním katalyzátorem. Existují rozdílné názory na to, jaké meziprodukty se během tvorby methanu objevují. Zjednodušením lze možné mechanismy rozdělit na dva základní typy. První představa předpokládá přeměnu oxidu uhličitého na oxid uhelnatý a následnou methanizaci oxidu uhelnatého. Druhou možností je přímá hydrogenace oxidu uhličitého bez vzniku oxidu uhelnatého jako meziprojektu.

Jednou z možností využití katalytické hydrogenace oxidu uhličitého na methan je v procesu známého jako „Power – to – Gas“. V tomto konceptu výroby syntetického zemního plynu se využívá přebytek elektrické energie vyrobené z obnovitelných zdrojů energie. Pomocí této elektrické energie lze vyrobit vodík pomocí elektrolýzy. Oxid uhličitý by se následně separoval ze spalín z fosilních elektráren. Pomocí oxidu uhličitého a vodíku lze pomocí katalytické hydrogenace oxidu uhličitého vyrobit methan a vodu. Ve zmiňovaném případě ovšem spaliny obsahují nemalé množství sirných látek, které působí jako katalytický jed. Jedním z katalyzátorů, který má resistenci oproti síře je molybden. Použití směsného katalyzátoru na bázi molybden-nikl umožní použití pro katalytické reakce v širokém rozmezí teplot s vysokou konverzí.



Podstata vynálezu

Podstatou předkládaného vynálezu je způsob mžikového nanesení katalyzátoru na bázi molybden - nikl použitelného pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého vodíkem na methan a vodu, kroky zahrnující impregnaci porézního povrchu nosiče roztoky tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a hexahydrátu dusičnanu nikelnatého $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na porézní povrch vypáleného boehmitu. Použití takového katalyzátoru umožní použití spalín (jako zdroje oxidu uhličitého pro methanizaci) s minimálním obsahem oxidu siřičitého, který působí na niklový katalyzátor jako katalytický jed. Takto připravený katalyzátor je aktivní v širokém rozmezí teplot, protože nikl patří mezi nízkoteplotní katalyzátory a molybden mezi vysokoteplotní katalyzátory.

Při vložení nosiče do roztoků (20 % hm.) musí být dodržena doba zdržení maximálně deset minut, impregnace nosiče tedy musí probíhat relativně rychle. Je to z důvodu stability tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného. Z 20% hm. roztoku této látky se stáním na vzduchu nebo zahřátím začne uvolňovat amoniak a vylučovat sloučenina ve formě pevné látky - pentahydrátu dihydrogenhexamolybdenan tetraamonného $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{Mo}_6\text{O}_{21}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Tato látka je také známá jako polymolybdenan amonný a zamezuje nanesení katalyzátoru na bázi molybden na povrch nosiče.

Příklad provedení vynálezu

Tento příklad popisuje mžikovou přípravu katalyzátoru podle předkládaného vynálezu obsahujícího molybden a nikl.

Jako nosič katalyzátoru byl použit boehmit vypálený v muflové peci při 500 °C (minimálně po dobu 6 hodin). Při této teplotě přechází boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$ na γ -aluminu Al_2O_3 . V tomto případě byl použit boehmit mající a tvar kroužků o rozměrem 8 x 5 mm s celkovou plochou vnitřního povrchu 250 až 256 m²/g a objemem pórů 0,45 ml/g, přičemž 78 % pórů mělo velikost pod 6 nm.

Pro impregnaci byly připraveny 20% hm. vodné roztoky tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a hexahydrátu dusičnanu nikelnatého $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Roztoky byly smíchány a 400 ml tohoto roztoku bylo použito pro následnou impregnaci. Do roztoku byl přidán předem vypálený nosič při teplotě 500 °C (γ -alumina). Doba zdržení nosiče v roztoku byla maximálně deset minut. Následně byl nosič s katalyzátorem oddělen od roztoku pomocí Büchnerovy nálevky při atmosférickém tlaku. Nanesený katalyzátor s nosičem byl poté umístěn do sušárny vyhřáté na 110 °C, kde byl ponechán 16 hodin. Po uplynutí této doby byl vysušený katalyzátor s nosičem umístěn do muflové pece, kde probíhalo jeho zahřívání na konečnou teplotu 500 °C s teplotním gradientem 10 °C/minutu. Po vyhřátí muflové pece na 500 °C byla tato teplota udržována 6 hodin. V průběhu vypalování katalyzátoru docházelo k oxidaci tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného a hexahydrátu dusičnanu nikelnatého na příslušné oxidy kovů. Takto lze impregnací dosáhnout obsahu 7 % hm. molybdenu a 4 % hm. niklu

v katalyzátoru. Před použitím katalyzátoru je nutné oxidy zmíněných prvků zredukovat vodíkem. Tato redukce se provádí při teplotách přibližně 450 °C po dobu 5 hodin.

Průmyslová využitelnost

Způsob podle vynálezu lze použít pro mžikovou přípravu katalyzátoru na bázi molybden –nikl pro katalytickou methanizaci oxidu uhličitého vodíkem. Tento katalyzátor zajišťuje vyšší odolnost vůči sirným sloučeninám, v případě využití oxidu uhličitého ze spalin pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého vodíkem se jedná o oxid siřičitý. V procesu methanizace lze využít široké rozmezí teplot z důvodu použití katalytických prvků na bázi směsi molybden-nikl, přičemž konverze reagujících látek na methan je v celém rozmezí teplot vysoká.

Patentové nároky

1. Způsob mžikové přípravy katalyzátoru na bázi molybden – nikl pro methanizaci oxidu uhličitého vodíkem, **vyznačující se tím**, že vypálený boehmit na 500°C se impregnuje 20 % hm. roztoky tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného a hexahydrátu dusičnanu nikelnatého při době zdržení nosiče v roztoku maximálně deset minut při laboratorní teplotě, po odstranění roztoku se následně suší při teplotě 110 °C po dobu 16 h a následně se v muflové peci zahřívá na teplotu 500 °C s teplotním gradientem 10 °C/minutu,
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že po zahřátí v muflové na peci na teplotu 500 °C jsou molybden a nikl přítomny ve formě oxidů.