

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2019-210

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.04.2019**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.10.2020**
(Věstník č. 42/2020)

C07C 29/48 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01)
B01J 29/68 (2006.01)
B01J 29/69 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 29/78 (2006.01)

- (71) Přihlašovatel:
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.
v. i., Praha 8, Libeň, CZ
- (72) Původce:
Mgr. Jiří Dědeček, CSc.DSc., Praha 8, Kobylisy,
CZ
Mgr. Edyta Tabor, Ph.D., Praha 9, Vysočany, CZ
doc. Ing. Zdeněk Sobalík, CSc., Praha 6, Vokovice,
CZ
RNDr. Štěpán Sklenák, Ph.D., Praha 8, Libeň, CZ
Mgr. Kinga Mlekodaj, Ph.D., 34-700 Rabka-Zdroj,
PL
- (74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

- (54) Název přihlášky vynálezu:
**Použití katalyzátoru pro výrobu metanolu z
metanu, způsob výroby metanolu z metanu,
katalyzátor a způsob jeho přípravy**

- (57) Anotace:
Řešení se týká použití katalyzátoru pro výrobu
metanolu z metanu, přičemž katalyzátor obsahuje
zeolit s obsahem párových Al ve skeletu alespoň
10 % a s obsahem kationtu přechodného kovu
koordinovaného v beta-kationtových polohách,
vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni,
přičemž poměr přechodného kovu ku Al je v
rozmezí od 0,01 do 0,5 a přičemž zeolitem není
ZSM-5 a mordenit. Dále se řešení týká způsobu
výroby metanolu, katalyzátoru pro výrobu metanolu
přímou oxidací metanu a způsobu výroby tohoto
katalyzátoru.

Použití katalyzátoru pro výrobu metanolu z metanu, způsob výroby metanolu z metanu, katalyzátor a způsob jeho přípravy

5 Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká katalyzátoru na bázi zeolitu pro výrobu metanolu z metanu, způsobu jeho přípravy, způsobu výroby metanolu z metanu a jeho použití při výrobě metanolu bez nutnosti následné extrakce metanolu ze zeolitu vodou nebo jinými činidly.

10

Dosavadní stav techniky

Přímá přeměna metanu na metanol je potenciální cestou jak snadno využít tento hojný zdroj energie. V literatuře jsou popsány Cu-zeolity, které mají potenciál rozštěpit vazbu C-H v metanu a přeměnit ho pomocí hydrolýzy na metanol. Tato přeměna je však stále vzdálena komerčnímu využití, protože používané materiály jsou málo účinné a ke konverzi je potřeba velmi vysoká aktivační teplota (nad 400 °C). Navíc je následně nutné extrahovat metanol ze zeolitu vodní parou. Příklady těchto zeolitů jsou Cu-MOR, Cu-ZSM-5 nebo Cu-SSZ-13.

20

WO 2016/177542 popisuje způsob přípravy metanolu z metanu při teplotě do 280 °C za pomoci katalyzátoru na bázi zeolitu, zejména Cu-MOR, Cu-ZSM-5 nebo zeolitu Y nebo omega. Patentová přihláška navrhuje postup transformace metanu na metanol při teplotách pod 280 °C a s využitím molekulárního kyslíku jako oxidovadla, přitom je charakterizována tím, že primární produkt oxidace metanu je pevně vázán na katalyzátor a k desorpci metanolu dojde až v samostatném kroku v proudě plynu s obsahem vody, popřípadě jiného reaktivního plynu, jmenovitě je uveden CO. Jako katalyzátor slouží Cu-MOR, je ale uváděn i zeolit Y nebo omega. Výhodou postupu je skutečnost, že celý proces může být veden isotermně při teplotě do 280 °C. Uváděný výtěžek jednoho pracovního cyklu je velmi nízký, může být ale zvýšen použitím vyššího pracovního tlaku, takže při 37 bar je dosaženo cca 56,2 umol metanolu/g katalyzátoru, nevylučuje se ale použití i vyšších tlaků. Hlavní nevýhodou uvedeného postupu je skutečnost, že bez použití vyšších tlaků nelze dosáhnout uspokojivých výtěžků, přitom je samozřejmě limitní hodnota konverze metanu vždy omezena potenciální koncentrací aktivního centra, které je přímo vázáno na aktuální koncentraci aktivního kovu a nepřímo i na limity dané hodnotou Si/Al použitého zeolitu.

35

WO 2011/046621 se zabývá konverzí metanu na metanol pomocí Cu-zeolitu. Popisuje nízkoteplotní oxidaci metanu na specifické struktuře Cu-zeolitu strukturně detailně charakterizovanou jako mono-(u-oxo)dicuproc core. Tato struktura potom zajišťuje oxidaci metanu přímo na metanol. Použitý katalyzátor lze po každém oxidačním cyklu regenerovat na původní aktivní stav. Hlavní nevýhodou uvedeného postupu je citlivost aktivní struktury již ke stopám vlhkosti, takže nejen aktivovaný katalyzátor ale i celý oxidační proces musí probíhat v dokonale suchém prostředí.

40

S ohledem na omezenou koncentraci přesně definované aktivní složky v navrhovaném Cu-zeolitu je také výtěžek v jednom reakčním cyklu nízký. S ohledem na požadovaný extrémně nízký obsah vodní páry lze očekávat, že dosažení tohoto stavu bude klást nároky na potřebnou dobu regenerace katalyzátoru, zvláště v případě vzniku určitého množství molekul vody v důsledku nižší než 100% selektivity při oxidaci metanu.

45

US 2017/267616 A1 navrhuje kontinuální katalytický proces pro oxidaci metanu využívající molekulární kyslík a stabilně transformující metan na metanol za relativně nízkých teplot v reakční směsi sestávající ze směsi metanu, vodní páry a kyslíku. Jako katalyzátor navrhuje metallo zeolity, specificky Cu-ZSM-5 a Cu-MOR, i když připouští i použití dalších zeolitů, jmenovitě FER a BEA, a nevylučuje ani použití dalších kationtů. Přes toto široké vymezení

50

55

potenciálně aktivních struktur, patentová přihláška při strukturní specifikaci procesu velmi pomalé tvorby unikátních aktivních center vychází z migrace Cu iontů, jejich redukci na Cu(I) a tvorby Cu-dimerů. Jako optimální pro pozvolnou tvorbu aktivní struktury, která ale takto jen neúplně specifikována, patentová přihláška uvádí zásadní preferenci pro ZSM-5 jako optimální pro vznik tohoto typu aktivních center.

Jako preferované oxidovadlo uvádí molekulární kyslík, ale nevylučuje i další oxidovadla, jmenovitě ozon, NO, N₂O a nebo H₂O₂, popřípadě jejich kombinace.

Mezi možné oxidované substráty uvádí kromě metanu i další lineární i nelineární uhlovodíky jakékoli struktury (C1-C12 lineární, pro nelineární C3-C12), v příkladech je ale nespecifikuje.

Kromě vody, jako protického rozpouštědla, bez kterého nedojde k extrakci metanolu z povrchu katalyzátoru a tak podle patentu zajišťující tvorbu metanolu, uvádí možné použití dalších protických rozpouštědel, která mohou tento reakční krok zajistit, jmenovitě etanol, kyselinu mravenčí, popřípadě anorganické kyseliny, jmenovitě HCl a HNO₃.

Hlavní nevýhodou uvedeného postupu je především velmi nízká konverze metanu, která zpravidla nedosahuje 0,02 %, a při pokusu o její zvýšení pouze vede k podstatnému snížení selektivity na tvorbu metanolu, která ani při nízkých konverzích není uspokojivá a dosahuje hodnot kolem 70 %. V důsledku toho je předpokládaná produkce metanolu na g katalyzátoru malá a nedosahuje technologicky uspokojivých hodnot.

Pappas et al. (*ChemCatChem* 2019, 11, 621–627) popisuje Cu-FER zeolity a jejich použití pro konverzi CH₄ na metanol. Zeolit byl připraven iontovou výměnou a jeho katalytická aktivita silně závisí na Cu/Al poměru. Zatímco u nízkého zastoupení Cu je katalyzátor téměř neaktivní, se zvyšujícím se poměrem Cu/Al se jeho aktivita zvyšuje. Publikace uvádí poměr Cu/Al v rozmezí 0,11 až 0,20. Jako optimální aktivační teplota zeolitu je zde uvedeno 500 °C. Nejvyšší výtěžek uvádí pro Cu/Al 0,20, kdy je výtěžek metanolu 88 μmol/g. Další použité typy zeolitů jsou Cu-MOR a Cu-ZSM. Přetrvávající nevýhodou tohoto uspořádání jsou nízké výtěžky a vysoká aktivační teplota katalyzátoru.

CN 101875016 A popisuje katalyzátor pro přípravu metanu nízkoteplotní oxidací. Katalyzátor sestává z molekulového síta jako nosiče, obsahujícího aktivní složku, která obsahuje oxidy mědi a ušlechtilý kov. Zmíněný je Cu-ZSM-5, dopovaný platinou. Metanol je vyráběn v autoklávu za tlaku 1,5 MPa a 150 °C po dobu 3 hodin.

Různé způsoby přípravy metanolu z metanu jsou shrnuty v review Kulkarni, A. R. et al: Cation-exchanged zeolites for the selective oxidation of methane to methanol. *Catalysis Science & Technology* 2018, 8 (1), 114-123. Pro výrobu metanolu lze použít kontinuální nebo periodický proces. Při kontinuálním procesu je konverze v systému metan/metanol při reakci s oxidačním centrem omezena na hodnoty kolem ~ 0,01 %, což podstatně omezuje možnou aplikaci kontinuálního procesu.

V periodickém procesu je naopak výtěžek jednoho oxidačního cyklu přímo omezen jen koncentrací aktivovaného centra a z toho vyplývající hodinová konverze metanu potom délkou kompletního pracovního cyklu. S ohledem na to, že dosavadní hodnoty výtěžku metanolu na jeden cyklus dosahují zpravidla hodnot do 160 μmol metanolu na g katalyzátoru (Grundner, S., M. A. C. Markovits, et al. (2015). "Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol." *Nature Communications* 6.; Wulfers, M. J., S. Teketel, et al. (2015). "Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes." *Chemical Communications* 51(21): 4447-4450), a díky skutečnosti, že obvyklá délka celého cyklu je hodinu nebo více, nedosahuje průměrná hodinová produkce metanolu uspokojivých hodnot.

Podstata vynálezu

Cílem předkládaného vynálezu je poskytnout způsob výroby metanolu z metanu, který by zvýšil dosavadní hodinové výtěžky metanolu zmíněné ve stavu techniky (vyjádřené zpravidla jako množství metanolu na gram katalyzátoru za hodinu) za nízké aktivační teploty katalyzátoru a bez nutnosti extrakce metanolu vodou.

Tohoto cíle je dosaženo poskytnutím katalyzátoru podle předkládaného vynálezu, který umožňuje výrobu metanolu z metanu přímou oxidací, tedy bez nutnosti následné extrakce metanolu z katalyzátoru (vodní parou nebo jinými činidly, což dále prodlužuje dobu potřebou pro celý cyklus, popřípadě neumožňuje vedení procesu za isotermních podmínek). Jsou tak dosahovány podstatně vyšší hodinové výtěžky metanolu (vztaženo na gram katalyzátoru) než v dosavadním stavu techniky, a to díky optimální volbě aktivní struktury, která zajišťuje vysokou koncentraci specifického aktivního centra a realizaci oxidačního i produkčního cyklu za stejné teploty, která nepřesahuje 300 °C. Toho je dosaženo katalyzátorem na bázi zeolitu s vysokou koncentrací lokální párové kationtové struktury, kde jako aktivní kation mohou sloužit kationty Fe, Co, Mn nebo Ni. Katalyzátor podle předkládaného vynálezu tedy obsahuje vysokou hustotu aktivních center.

Způsob výroby metanolu z metanu podle předkládaného vynálezu má navíc kratší celkovou dobu trvání celého reakčního cyklu, protože celý proces probíhá isotermně, což vede ke zvýšení hodinového výtěžku metanolu. Katalyzátor obsahuje vysokou koncentraci aktivního centra jako hlavního produktu interakce mezi kationtem kovu a zeolitem, což zajišťuje snadnou aktivaci molekulárního kyslíku již za nízkých teplot. Po oxidaci tak vzniká aktivní materiál s vysokou koncentrací oxidovaného aktivního centra pro snadnou aktivaci metanu a pro jeho desorpci ve formě metanolu.

Předmětem předkládaného vynálezu je použití katalyzátoru pro výrobu metanolu z metanu, přičemž katalyzátor obsahuje zeolit s obsahem párových Al ve skeletu alespoň 10 % a s obsahem kationtu přechodného kovu koordinovaného v beta-kationtových polohách, vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni, přičemž poměr přechodného kovu ku Al je v rozmezí 0,01 až 0,5, s výhodou v rozmezí 0,25 až 0,4. Párová struktura odpovídá dvěma dvojmocným kationtům přechodného kovu koordinovaným ve dvou sousedních kationtových polohách umožňujících fungování dvou kationtů jako jednoho binukleárního centra, přičemž vzdálenost těchto dvou kationtů přechodných kovů je v rozmezí od 5 do 10 Å, s výhodou od 7 Å do 8 Å, výhodněji 7,4 Å. Každý kationt je kompenzovaný dvěma atomy hliníku v kruhu tvořící kationtovou polohu. Jako zeolit lze použít kterýkoliv zeolit, který umožňuje vznik binukleárních center složených ze dvou kationtů koordinovaných ve dvou takových kationtových polohách, které umožňují fungování binukleárních center, například zeolity typu ferrieirit (FER) nebo zeolit beta (BEA). Příkladem zeolitů, u kterých toto uspořádání NENÍ možné, jsou zeolity ZSM-5 (MFI) a popřípadě mordenit (MOR).

V jednom výhodném provedení je zeolitem dle Nickel-Strunzovy klasifikace zeolit typu FER nebo BEA, s výhodou je zeolitem zeolit typu FER.

Výše uvedené použití ve srovnání s katalyzátorem Cu-FER ze stavu techniky (Pappas et al. *ChemCatChem* 2019, 11, 621–627) vykazuje 2 až 2,25-krát vyšší výtěžek (vztaženo na gram katalyzátoru). Navíc díky výhodnějšímu teplotnímu režimu v průběhu reakčního cyklu dle předkládaného vynálezu je možné provádět až 4 cykly za hodinu místo jednoho, což výrazně zvyšuje hodinový výtěžek metanolu.

Předmětem předkládaného vynálezu je rovněž způsob výroby metanolu, který zahrnuje následující kroky:

(i) katalyzátor pro výrobu metanolu z metanu se oxiduje kyslíkem při teplotě nejvýše 300 °C;

příčemž katalyzátor obsahuje zeolit s obsahem párových Al ve skeletu alespoň 10 % a s obsahem kationtu přechodného kovu koordinovaného v beta-kationtových polohách, vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni, přičemž poměr přechodného kovu ku Al je v rozmezí 0,01 až 0,5, s výhodou v rozmezí 0,25 až 0,4. Párová struktura odpovídá dvěma dvojmocným kationtům přechodného kovu koordinovaným ve dvou sousedních kationtových polohách umožňujících fungování dvou kationtů jako jednoho binukleárního centra, přičemž vzdálenost těchto dvou kationtů přechodných kovů je v rozmezí od 5 do 10 Å, s výhodou od 7 Å do 8 Å, výhodněji 7,4 Å. Každý kationt je kompenzovaný dvěma atomy hliníku v kruhu tvořící kationtovou polohu. Jako zeolit lze použít kterýkoliv zeolit, který umožňuje vznik binukleárních center složených ze dvou kationtů koordinovaných ve dvou takových kationtových polohách, které umožňují fungování binukleárních center, například zeolity typu FER nebo BEA;

(ii) oxidovaný katalyzátor se uvede do kontaktu s metanem, se kterým interaguje za vzniku metanolu při stejné teplotě jako v kroku (i).

S výhodou je teplota v obou krocích 200 °C.

S výhodou se katalyzátor před krokem (i) aktivuje v průtoku kyslíku (s výhodou 25 ml/min při po dobu alespoň 1 h), a následně helia (s výhodou 25 ml /min po dobu dalších 2 hodin) při teplotě nejméně 450 °C.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále katalyzátor pro výrobu metanolu z metanu, který obsahuje zeolit s obsahem párových Al ve skeletu alespoň 10 % a s obsahem kationtu přechodného kovu koordinovaného v beta-kationtových polohách, vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni, přičemž poměr přechodného kovu ku Al je v rozmezí 0,01 až 0,5, s výhodou v rozmezí 0,25 až 0,4, a přičemž katalyzátorem není Fe-FER a Fe-BEA.

Párová struktura odpovídá dvěma dvojmocným kationtům přechodného kovu koordinovaným ve dvou sousedních kationtových polohách umožňujících fungování dvou kationtů jako jednoho binukleárního centra, přičemž vzdálenost těchto dvou kationtů přechodných kovů je v rozmezí od 5 do 10 Å, s výhodou od 7 Å do 8 Å, výhodněji 7,4 Å. Každý kationt je kompenzovaný dvěma atomy hliníku v kruhu tvořící kationtovou polohu. Jako zeolit lze použít kterýkoliv zeolit, který umožňuje vznik binukleárních center složených ze dvou kationtů koordinovaných ve dvou takových kationtových polohách, které umožňují fungování binukleárních center, například zeolity typu FER nebo BEA. Příkladem zeolitů, u kterých toto uspořádání NENÍ možné, jsou zeolity ZSM-5 (MFI) a popřípadě MOR.

V jednom výhodném provedení je zeolitem dle Nickel-Strunzovy klasifikace zeolit typu FER nebo BEA, s výhodou je zeolitem zeolit typu FER.

Předmětem předkládaného vynálezu je dále způsob přípravy katalyzátoru podle předkládaného vynálezu, který obsahuje následující kroky:

a) vysušený zeolit se impregnuje roztokem kationtu přechodného kovu, vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni;

b) odstraní se impregnační roztok a výsledný katalyzátor se vysuší.

S výhodou se jako roztok kationtu přechodného kovu použije vodný nebo acetylacetonový roztok FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoAc_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ nebo $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Impregnace probíhá za laboratorní nebo zvýšené teploty, s výhodou při teplotě 60 °C.

S výhodou se krok a) opakuje s čerstvým impregnačním roztokem, výhodněji se krok a) opakuje alespoň dvakrát po dobu 24 hodin, výhodněji třikrát po dobu 24 hodin.

- 5 Sušení katalyzátoru v kroku b) může probíhat na vzduchu nebo v inertní atmosféře (např. N_2) při atmosferickém tlaku. Průměrná doba sušení je alespoň 4 hodiny. Sušení probíhá za laboratorní teploty nebo může probíhat i za zvýšené teploty, např. při 350 °C.

S výhodou je zeolitem ferrierit (FER).

- 10 Popřípadě může po kroku b) následovat krok c), při kterém se výsledný katalyzátor kalcinuje za přístupu vzduchu a teplotě alespoň 400 °C, s výhodou alespoň 420 °C, výhodněji při teplotě 450 °C.

15 Příklady uskutečnění vynálezu

Materiály

- 20 Jako výchozí zeolit pro syntézu katalyzátorů podle předkládaného vynálezu byl použit komerčně dostupný ferrierit od firmy TOSOH nebo byl ferrierit připraven následujícím postupem:

- 25 3,0 g hlinitanu sodného, 80 g vody a 0,4 g NaOH byly smíšeny a ke vzniklému roztoku bylo po 15 minutách přidáno 17 g pyrrolidinu a směs byla dále míchána dalších 15 minut. Poté bylo přidáno 90 g LUDOX-30 a směs byla míchána až do homogenizace. Takto připravený syntézní gel byl umístěn do autoklávu z nerezové oceli s teflonovou vložkou a zahříván na 145 °C po dobu 15 dnů. Získaný zeolit byl důkladně promyt vodou a vysušen. K odstranění zbytků organických templátů byl vzniklý ferrierit kalcinován při 450 °C po dobu 5 hodin v proudu vzduchu.

- 30 *Pokud byl použit zeolit BEA, byl syntetizován následovně*

- 35 10 g $NaAlO_2$ bylo rozpuštěno v 1000 ml deionizované vody, následovalo přidání 42 g NaOH, a míchání po dobu 40 minut, přidání 96 g mikronizovaného oxidu křemičitého (Cabosil), míchání po dobu 10 minut a přidání 5 g zárodků beta zeolitu. Poté byla směs homogenizována po dobu 5 minut. Syntéza byla provedena v nemíchaném autoklávu o objemu 2500 ml při 120 °C po dobu 125 hodin za autogenního tlaku. Zeolitový produkt byl promyt deionizovanou vodou a sušen 6 hodin při 80 °C. Sušený syntetizovaný zeolit byl kalcinován po dobu 8 hodin v proudu vzduchu při 540 °C.

- 40 *Příklad 1: Katalytický test (pro všechny vzorky stejný)*

- 45 Produkty katalytické reakce byly sledovány za použití hmotnostní spektrometrie. Rovnoměrné rozdělení částic katalyzátoru v rozmezí 600 až 300 μm bylo dosaženo lisováním, rozdrcením a proséváním prášků. V křemenném reaktoru bylo pro test použito 0,25 až 0,50 g vzorku. Pro reakci byla použita trubková pec teplotně regulovaná termočlánkem. Vzorek katalyzátoru byl před prvním reakčním cyklem vyhříván v průtoku kyslíku (25 ml/min) při 450 °C po dobu 1 h, a následně v proudu helia (25 ml /min) po další 2 hodiny při stejné teplotě. Poté byla teplota snížena v proudu inertního plynu (rampa 10 °C / min) na 200 °C

- 50 Následně byly provedeny katalytické cykly oxidace metanu. Vzorek byl vystaven proudu kyslíku (25 ml / min) po dobu 10 minut, propláchnut argonem (25 ml / min) po dobu 1 min. Interakce s CH_4 (25 ml / min) probíhala po dobu 5 minut a následně byl reaktor propláchnut v proudu inertního plynu po dobu 1 minuty. Byly detekovány signály pro $m/z = 31$ pro metanol, $m/z = 29$ pro další možné oxidační produkty, jako je formaldehyd, kyselina mravenčí, dimethylether a $m/z = 44$ pro CO_2 . Signál $m/z = 31$ byl integrován a porovnán s kalibračními údaji pro metanol
- 55

za účelem kvantifikace výtěžku metanolu. Cykly byly pětikrát zopakovány bez pozorovaného poklesu výtěžku metanolu.

Příklad 2: *Fe-FER katalyzátor (Fe/Al 0,03)*

5 Fe-FER zeolit, Si/Al 8,5, Fe/Al 0,03 byl připraven impregnací roztokem FeCl_3 v acetyl acetonátu (AcAc). Za tímto účelem byl granulovaný vzorek $\text{NH}_4\text{-FER}$ (částice o rozměru 600 až 300 μm) dehydratován po dobu 4 hodin při 120 °C v proudě vzduchu (25 ml/min). K 1 g dehydratovaného zeolitu byl přidán impregnační roztok složený z 0,10 FeCl_3 a 1,70 g AcAc a ponechán přes noc
10 při teplotě místnosti. Následující den byl přebytek impregnačního roztoku odstraněn filtrací. Takto připravený vzorek byl zahříván v dynamickém vakuu následujícím způsobem: 1 h při 100 °C a pak 3 h při 350 °C (rychlost zahřívání 4 °C / min). Po ochlazení na teplotu místnosti byl vzorek odfiltrován a promyt destilovanou vodou, sušen při teplotě místnosti.

15 Takto připravený materiál byl kalcinován 24 hodin na vzduchu při teplotě 450 °C.

V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 170 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu, a současně 20 μmol formaldehyd l/g katalyzátoru za hodinu.

20 Příklad 3: *Fe-FER katalyzátor (Fe/Al 0,25)*

Fe-ferrierit, Fe/Al 0,25 připraven impregnací pomocí roztoku FeCl_3 v acetyl acetonátu (AcAc). Za tímto účelem byl granulovaný vzorek $\text{NH}_4\text{-FER}$ (částice o rozměru 600 až 300 μm) dehydratován po dobu 4 hodin při 120 °C v proudě vzduchu (25 ml/min). K 1 g dehydratovaného
25 zeolitu byl přidán impregnační roztok složený z 0,82 FeCl_3 a 14,20 g AcAc a ponechán přes noc při teplotě místnosti. Následující den byl přebytek impregnačního roztoku odstraněn filtrací. Takto připravený vzorek byl zahříván v dynamickém vakuu následujícím způsobem: 1 h při 100 °C a pak 3 h při 350 °C (rychlost růstu teploty 4 °C / min). Po ochlazení na teplotu místnosti byl vzorek odfiltrován a promyt destilovanou vodou, a následně sušen se při teplotě místnosti. Takto
30 připravený materiál byl kalcinován 24 hodin na vzduchu při teplotě 450 °C.

V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 1600 μmol metanolu/g katalyzátoru za hodinu, a současně 400 μmol formaldehydu/g katalyzátoru za hodinu.

35 Příklad 4: *Fe-FER katalyzátor (Fe/Al 0,30)*

Fe-ferrierit, Fe/Al 0,30 byl připraven iontovou výměnou s vodným roztokem FeSO_4 . 1 g vzorku byl dvakrát vyměněn po dobu 12 h se 100 ml 0,05 M roztoku FeSO_4 . Před přípravu roztoku byl z použité destilované vody odstraněn kyslík probubláváním proudem dusíku po dobu 1 h. Iontová
40 výměna probíhala v uzavřené nádobě a v dusíkové atmosféře. Vzorek byl následně v dusíkové atmosféře odstředěn a usušen v průtoku dusíku za laboratorní teploty.

V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 1800 μmol metanolu/g katalyzátoru za hodinu, 500 μmol formaldehydu/g katalyzátoru za hodinu.

45

Příklad 5: *Fe-FER katalyzátor (Fe/Al 0,45)*

Fe-FER zeolit, Si/Al 8,5, Fe/Al 0,45 připraven impregnací roztokem FeCl_3 v acetyl acetonátu. Za tímto účelem byl granulovaný vzorek $\text{NH}_4\text{-FER}$ (částice o rozměru 600 až 300 μm) dehydratován
50 po dobu 4 hodin při 120 °C v proudě vzduchu (25 ml/min). K 1 g dehydratovaného zeolitu byl přidán impregnační roztok složený z 1,48 FeCl_3 a 25,56 g AcAc a ponechán přes noc při teplotě místnosti. Následující den byl přebytek impregnačního roztoku odstraněn filtrací. Takto připravený vzorek byl zahříván v dynamickém vakuu následujícím způsobem: 1 h při 100 °C a pak 3 h při 350 °C (rychlost zahřívání 4 °C / min). Po ochlazení na teplotu místnosti se vzorek

důkladně přefiltruje a promyje destilovanou vodou, suší se při teplotě místnosti a kalcinuje se 24 hodin ve vzduchu při teplotě 450 °C.

5 V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 680 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu, 90 μmol formaldehyd l/g katalyzátoru za hodinu.

Příklad 6: *Co-FER katalyzátor (Co/Al 0,15)*

10 Co-FER zeolit, Si/Al 8,5, Co/Al 0,15 byl připraven iontovou výměnou práškového vzorku NH₄-FER s 0,05 M roztokem Co(NO₃)₂·6H₂O při 60 °C (1 x 12 h, 50 ml roztoku / 1 g zeolitu). Po výměně iontů byl zeolit důkladně promyt a sušen na vzduchu při pokojové teplotě.

V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 150 μmol metanolu/g katalyzátoru za hodinu.

15 Příklad 7: *Co-FER katalyzátor Co/Al 0,30*

Co-FER zeolit, Si/Al 8,5, Co/Al 0,15 byl připraven iontovou výměnou s 0,05 M roztokem octanu kobaltnatého při 60 °C (3 x 24 h, 100 ml roztoku / 1 g zeolitu). Poté byl vzorek důkladně promyt a sušen na vzduchu při pokojové teplotě.

20 V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 900 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu.

Příklad 8: *Co-FER katalyzátor (Co/Al 0,35)*

25 Co-FER zeolit, Si/Al 8,5, Co/Al 0,35 připraven iontovou výměnou s CoAc₂. 1,0 g NH₄-FER bylo přidáno ke 100 ml 0,05 M vodného roztoku CoAc₂ a mícháno při 70 °C po dobu 12 hodin. Tento postup byl opakován třikrát. Následně byl získaný materiál zfiltrován a důkladně promyt destilovanou vodou a sušen při pokojové teplotě. Vysušený vzorek byl zahříván na 450 °C v proudu vzduchu po dobu 24 hodin.

30 V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 1900 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu, a současně 200 μmol formaldehyd l/g katalyzátoru za hodinu.

Příklad 9: *Co-FER katalyzátor (Co/Al 0,44)*

35 Co-FER zeolit, Si/Al 8,5, Co/Al 0,44 byl připraven iontovou výměnou s 0,05 M roztokem Co(NO₃)₂ při 60 °C (3 x 12 h, 50 ml roztoku / 1 g zeolitu). Po výměně iontů byl zeolit důkladně promyt a sušen na vzduchu při pokojové teplotě.

40 V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 550 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu

Příklad 10: *Ni-FER katalyzátor (Ni/Al 0,18)*

45 Ni-FER zeolit, Si/Al 8,5, Ni/Al 0,18 byl připraven iontovou výměnou s 0,05 M roztokem Ni(NO₃)₂·6H₂O při 30 °C (1 x 12 h, 50 ml roztoku / 1 g zeolitu). Po výměně iontů byl zeolit důkladně promyt a sušen na vzduchu při pokojové teplotě.

V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 100 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu.

50 Příklad 11: *Ni-FER katalyzátoru (Ni/Al 0,32)*

Ni-FER zeolit, Si/Al 8,5, Ni/Al 0,32 byl připraven impregnací vodným roztokem Ni(NO₃)₂. Granulovaný vzorek NH₄-FER (částice o rozměru 600 až 300 μm) byl dehydratován po dobu 4 hodin při 120 °C v proudu vzduchu (25 ml/min). 1 ml roztoku Ni(NO₃)₂·6H₂O o koncentraci

2,0 wt. % byl přidán po kapkách k zeolitu. Vzorek byl následně sušen na vzduchu po dobu 24 hodin při pokojové teplotě místnosti a poté kalcinován na vzduchu při 450 °C po dobu 4 hodin.

- 5 V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 1700 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu, a současně 550 μmol formaldehyd/g katalyzátoru za hodinu.

Příklad 12: Ni-FER katalyzátor (Ni/Al 0,45)

- 10 Ni-FER zeolit, Si/Al 8,5, Ni/Al 0,45 byl připraven impregnací granulovaného a po dobu 4 hodiny při 120 °C v proudu vzduchu (25 ml/min) dehydratovaného $\text{NH}_4\text{-FER}$ (částice o rozměru 600 až 300 μm). Roztok 0,28 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 1 ml vody přidán po kapkách k zeolitu. Vzorek byl následně sušen na vzduchu po dobu 24 hodin při pokojové teplotě místnosti a poté kalcinován na vzduchu při 450 °C po dobu 4 hodin.

- 15 V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 570 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu.

Příklad 13: Mn-FER katalyzátor (Mn/Al 0,16)

- 20 Mn-FER zeolit, Si/Al 8,5, Mn/Al 0,16 byl připraven iontovou výměnou s 0,05 M roztokem $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ při 60 °C (1 x 12 h, 50 ml roztoku / 1 g zeolitu). Po iontové výměně byl vzorek důkladně promyt a sušen na vzduchu při pokojové teplotě.

V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 80 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu

- 25 Příklad 14: Mn-FER katalyzátor (Mn/Al 0,28)

- 30 Mn-FER zeolit, Si/Al 8,5, Mn/Al 0,28, připraven iontovou výměnou s vodným roztokem $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. 1,0 g $\text{NH}_4\text{-FER}$ bylo přidáno ke 100 ml 0,05 M roztoku $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ a mícháno při 70 °C po dobu 12 hodin. Tento postup byl opakován třikrát. Po iontové výměně byl získaný materiál zfiltrován a důkladně promyt destilovanou vodou a sušen při pokojové teplotě.

V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 1500 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu, a současně 350 μmol formaldehyd/g katalyzátoru za hodinu.

- 35 Příklad 15: Mn-FER katalyzátor (Mn/Al 0,35)

- 40 Mn-FER zeolit, Si/Al 8,5, Mn/Al 0,35, připraven impregnací vodným roztokem $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Granulovaný vzorek $\text{NH}_4\text{-FER}$ (částice o rozměru 600 až 300 μm) byl dehydratován po dobu 4 hodin při 120 °C v proudu vzduchu (25 ml/min).

Roztok s obsahem 2,0 wt. % $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v množství 1 ml na g zeolitu byl přidán po kapkách k vysušenému zeolitu. Vzorek byl následně sušen na vzduchu po dobu 24 hodin při pokojové teplotě místnosti a poté kalcinován na vzduchu při 450 °C po dobu 4 hodin.

- 45 V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 1800 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu, a současně 600 μmol formaldehyd/g katalyzátoru za hodinu.

Příklad 16: Co-*BEA katalyzátoru (Co/Al 0,30)

- 50 1,0 g zeolitu $\text{NH}_4\text{-beta}$ s Si/Al 4,5 byl přidán ke 100 ml 0,05 M roztoku $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ a směs míchána při pokojové teplotě po dobu 12 hodin. Poté byl zeolit zfiltrován a důkladně promyt destilovanou vodou a sušen při pokojové teplotě.

- 55 V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 450 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu, a současně 40 μmol formaldehyd/g katalyzátoru za hodinu.

Příklad 17: Co-*BEA katalyzátoru (Co/Al 0,50)

- 5 1,0 g zeolitu NH₄-beta s Si/Al 4,5 byl přidán ke 100 ml 0,05 M roztoku CoAc₂ a směs míchána při pokojové teplotě po dobu 12 hodin. Tento postup byl opakován třikrát. Poté byl zeolit zfiltrován a důkladně promyt destilovanou vodou a sušen při pokojové teplotě.

Následně byl materiál zahříván na 450 °C v proudu vzduchu po dobu 24 hodin.

- 10 V reakčním testu dle Příkladu 1 bylo získáno 550 μmol metanol/g katalyzátoru za hodinu, a současně 40 μmol formaldehyd l/g katalyzátoru za hodinu.

Příklad 18: *Porovnání katalyzátorů podle předkládaného vynálezu s katalyzátorem Cu-FER dle publikace Pappas et al., ChemCatChem 2019, 11, 621–627*

- 15 Katalyzátory připravené dle Příkladů 8 a 11 předkládaného vynálezu byly porovnány s Cu-FER katalyzátorem dle výše uvedené publikace. Produkce metanolu na jeden cyklus byla pro katalyzátory dle předkládaného vynálezu cca 10-krát vyšší a s ohledem na možnost opakovat produkční cyklus v případě předkládaného vynálezu až 4x za hodinu, dává, s ohledem na velmi
20 dlouhý cyklus u zmiňované publikace (cca 18 hodin), postup dle předkládaného vynálezu nesrovnatelně vyšší průměrnou hodinovou produkci metanolu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití katalyzátoru pro výrobu metanolu z metanu, přičemž katalyzátor obsahuje zeolit s obsahem párových Al ve skeletu alespoň 10 % a s obsahem kationtu přechodného kovu koordinovaného v beta-kationtových polohách, vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni, přičemž poměr přechodného kovu ku Al je v rozmezí od 0,01 do 0,5; a přičemž zeolitem není ZSM-5 a mordenit.
2. Použití podle nároku 1, **vyznačené tím**, že zeolitem je dle Nickel-Strunzovy klasifikace ferrierit nebo zeolit beta.
3. Způsob výroby metanolu, **vyznačený tím**, že zahrnuje následující kroky:
 - (i) atalyzátor pro výrobu metanolu z metanu se oxiduje kyslíkem při teplotě nejvýše 300 °C; přičemž katalyzátor obsahuje zeolit s obsahem párových Al ve skeletu alespoň 10 % a s obsahem kationtu přechodného kovu koordinovaného v beta-kationtových polohách, vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni, přičemž poměr přechodného kovu ku Al je v rozmezí 0,01 až 0,5; přičemž zeolitem není ZSM-5 a mordenit;
 - (ii) oxidovaný katalyzátor se uvede do kontaktu s metanem, se kterým interaguje za vzniku metanolu při stejné teplotě jako v kroku (i).
4. Způsob výroby metanolu podle nároku 3, **vyznačený tím**, že se katalyzátor před krokem (i) aktivuje v průtoku kyslíku a následně helia při teplotě nejméně 450 °C.
5. Katalyzátor pro výrobu metanolu z metanu, **vyznačený tím**, že obsahuje zeolit s obsahem párových Al ve skeletu alespoň 10 % a s obsahem kationtu přechodného kovu koordinovaného v beta-kationtových polohách, vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni, přičemž poměr přechodného kovu ku Al je v rozmezí 0,01 až 0,5; přičemž zeolitem není ZSM-5 a mordenit a přičemž katalyzátorem není Fe-FER a Fe-BEA.
6. Katalyzátor podle nároku 5, **vyznačený tím**, že zeolitem je dle Nickel-Strunzovy klasifikace ferrierit nebo zeolit beta.
7. Způsob přípravy katalyzátoru podle kteréhokoliv z nároků 5 nebo 6, **vyznačený tím**, že obsahuje následující kroky:
 - a) vysušený zeolit se impregnuje roztokem kationtu přechodného kovu, vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni;
 - b) odstraní se impregnační roztok a výsledný katalyzátor se vysuší.
8. Způsob přípravy podle nároku 7, **vyznačený tím**, že po kroku b) následuje krok c), při kterém se výsledný katalyzátor kalcinuje za přístupu vzduchu a teplotě alespoň 400 °C.
9. Způsob přípravy podle nároku 7 nebo 8, **vyznačený tím**, že se krok a) alespoň jednou opakuje s čerstvým impregnačním roztokem kationtu přechodného kovu, vybraného ze skupiny sestávající z Fe, Co, Mn a Ni.
10. Způsob přípravy podle kteréhokoliv z nároků 7 až 9, **vyznačený tím**, že se jako roztok kationtu přechodného kovu použije vodný nebo acetylacetonový roztok FeCl₃, FeSO₄, Co(NO₃)₂, CoAc₂, Ni(NO₃)₂ nebo Mn(NO₃)₂.