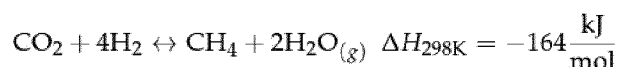


Katalizator niklowy i sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie w procesie metanizacji CO₂

Przedmiotem wynalazku jest katalizator niklowy i sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie w procesie metanizacji CO₂.

Rozwój technologii odnawialnych źródeł energii (OZE) generuje nowe wyzwania dotyczące jej magazynowania. Cechą charakterystyczną OZE jest to, że pochodząca z nich energia nie zawsze jest dostępna - jej dostępność zależy od warunków pogodowych (fotowoltaika, energia wiatrowa). Taki stan rzeczy powoduje trudności w utrzymaniu prawidłowego bilansu mocy dostarczanej i odbieranej z systemu energetycznego. W pewnych okresach mamy do czynienia z nadprodukcją energii elektrycznej, którą należy zmagazynować. Jednym z najskuteczniejszych sposobów jest wytwarzanie metanu syntetycznego z użyciem technologii Power to Gas (P2G). Technologia opiera się na wykorzystaniu nadmiaru energii elektrycznej do produkcji wodoru w procesie elektrolizy wody. Magazynowanie i przesyłanie wodoru jest jednak kosztowne i niebezpieczne. Ze względów technologicznych nie może on też być zatłaczany do istniejącej sieci gazowniczej w większych ilościach (maksymalnie kilka procent). Stąd lepiej jest przetworzyć wodór w bardziej przyjazny i bezpieczniejszy nośnik energii, jakim jest metan syntetyczny (syntetyczny gaz ziemny, SNG – synthetic natural gas), który może być wprowadzony do sieci gazowniczej i w razie potrzeby może być powtórnie wykorzystany do produkcji prądu elektrycznego. Aby przetworzyć wodór w metan można go poddać katalitycznej reakcji z CO₂. Dodatkową korzyścią jest tutaj utylizacja CO₂, który jest gazem cieplarnianym i jego emisja odpowiedzialna jest za efekt cieplarniany i niekorzystne zmiany klimatu.

Reakcja metanizacji CO₂ jest reakcją silnie egzotermiczną i zachodzi zgodnie z równaniem reakcji (reakcja Sabatiera):



W reakcji metanizacji stosowane są katalizatory oparte o metale przejściowe grupy VIII. Wysoką aktywność wykazują rod [1], pallad i ruten, zwykle osadzone na Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, SiO₂, MgO, węgla aktywnym, ZrO₂, zeolitach, mezoporowatych sitach molekularnych, hydrotalcytach, czy nośnikach bardzo złożonych, wymagających dużego nakładu pracy, jak Mn–Ce–Al₂O₃ [2]. Przegląd katalizatorów metanizacji CO₂ znajduje się w pracach [3, 4]. Rod, pallad i ruten są metalami szlachetnymi, stąd są drogie a ich zastosowania na skalę przemysłową jest ograniczone. Obecnie najczęściej stosowanymi katalizatorami do metanizacji CO₂ są katalizatory oparte na niklu osadzonym na nośniku. Takie katalizatory są opisane na przykład w patentach: CN103480375, CN102091629A, CN109833875A, WO2019069169A.

W petencie CN103480375 opisano katalizator metanizacji tlenku węgla(II) składający się z niklu w ilości 12-18 %, 0-5 % metalu przejściowego (jeden lub dwa spośród: Fe, Co, Mn), 0-20 % cyrkonu i 65-88 % tlenku glinu. Do wytwarzania tego katalizatora użyto złożoną

metodą strącania obejmującą wiele pracochłonnych i czasochłonnych etapów (rozpuszczanie, strącanie, starzenie osadu, przemywanie, suszenie, kalcynacja). Przed użyciem do reakcji metanizacji tlenku węgla(II), katalizator wymaga redukcji w wysokiej temperaturze 750 °C. Ponadto metoda wg wynalazku ogranicza zawartość niklu w katalizatorze do 18 % wagowych.

W patencie CN102091629A ujawniono sposób otrzymywania katalizatora składającego się z metali ziem rzadkich i innych metali o ogólnym składzie $A_xB_yO_z$ (A – metal ziem rzadkich, B – jeden lub dwa spośród metali grup IIB, IIIA, VIA, IVB, VB i VIB, $x = 0$ do 1, $y = 0$ do 2, a $z = 2$ do 4). Procedura otrzymywania jest wieloetapowa, i obejmuje otrzymywanie najpierw nośnika, jego suszenie, kalcynację a następnie wprowadzenie soli niklu na powierzchnię nośnika, suszenie, kalcynację, redukcję, co wydłuża czas i koszty produkcji katalizatora, a zawartość niklu stanowi maksymalnie 15 % całkowitej masy katalizatora.

W patencie CN109833875A ujawniono sposób wytwarzania silnie zdyspergowanego katalizatora niklowego dużo prostszą od wymienionych wyżej, metodą spaleniową. Katalizator zawierał 10-40 % wag. niklu, i 60-90 % wag. Al_2O_3 . Wynalazek polegał na zmieszaniu azotanów niklu i glinu z mocznikiem i z dodatkiem obojętnej soli (np. LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$) dla spalenia w palniku plazmowym celem uzyskania silnie zdyspergowanego opartego na nano-niklu katalizatora. Katalizator wg tego wynalazku charakteryzował się wysoką dyspersją niklu. Rola rozpuszczalnej, obojętnej soli polegała na pochłanianiu dużej ilości ciepła, co zmniejszało temperaturę płomienia w układzie, zapobiegało aglomeracji ziaren tlenku niklu. Autorzy nie ujawnili budowy katalizatora, należy jednak przypuszczać, że końcowa jego forma składała się z nanocząstek Ni rozproszonych w masie i na powierzchni Al_2O_3 . Metoda wg wynalazku wymaga użycia palnika plazmowego i dodatku soli obojętnej, a zawartość niklu ograniczona jest do 40 % wagowych.

W patencie WO2019069169A ujawniono sposób wytwarzania katalizatora zawierającego związku niklu i tlenek glinu. Nikiel występował w postaci $NiAl_2O_4$, Ni, NiO lub w postaci różnych kombinacji tych związków. Związki niklu były rozproszone na powierzchni i w masie tlenku glinu, przy czym różne formy niklu miały większe stężenie na powierzchni tlenku glinu niż w masie tlenku glinu. Katalizator otrzymano metodą spaleniową poprzez rozpuszczenie rozpuszczalnej w wodzie soli niklu, rozpuszczalnej w wodzie soli glinu i rozpuszczalnego w wodzie reduktora w wodzie dejonizowanej z wytworzeniem roztworu; ogrzewanie roztworu do momentu zainicjowania samoistnego spalania i otrzymania proszku. W kolejnym etapie proszek poddawano kalcynacji w powietrzu w około 800 °C przez około trzy godziny. Sposób wytwarzania katalizatora, choć dużo prostszy niż w patentach CN103480375, CN102091629A, CN109833875A wymaga wysokiej temperatury kalcynacji wynoszącej 800°C.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie taniego i łatwego do otrzymania katalizatora niklowego o wysokiej odporności termicznej i wysokiej aktywności i stabilności w reakcji metanizacji CO_2 . Metoda wg wynalazku nie wymaga użycia nośnika. Pozwala na otrzymanie katalizatora o dowolnej zawartości niklu metalicznego od 10 % do 55 % wagowych. Nikiel występuje w formie niklu metalicznego a magnez w postaci MgF_2 lub $MgNiO_2$ lub w formie kombinacji tych składników. Ilość niklu metalicznego, MgF_2 i $MgNiO_2$ wyznaczana jest z analizy fazowej rentgenogramów proszkowych (ang. X-Ray Diffraction) (dalej XRD). Metoda wg wynalazku cechuje się szybkim cyklem produkcyjnym i niskimi nakładami energetycznymi. Związki niklu są rozproszone na powierzchni i w masie

katalizatora. Powierzchnia metalicznego niklu wynosi od 5,2 do 19,5 m²/g katalizatora, korzystnie 10,0 do 20,0 m²/g katalizatora.

W jednym aspekcie niniejszy wynalazek przedstawia katalizator zawierający nikiel metaliczny, związki niklu i fluorek magnezu. Katalizator ma postać proszku. Nikiel występuje w formie Ni i/lub MgNiO₂. Główną postacią niklu jest Ni metaliczny. Nikiel (w różnych formach) jest rozproszony w masie i na powierzchni fluorku magnezu, przy czym MgF₂ zapewnia stabilność formy i struktury porowatej katalizatora, ponieważ nie ulega rozkładowi podczas redukcji katalizatora i podczas reakcji katalitycznych prowadzonych z udziałem wodoru.

W innym aspekcie niniejszego wynalazku przedstawia sposób wytwarzania katalizatora przez syntezę spaleniwą, w sposób obejmujący:

- rozpuszczenie w wodzie azotanu niklu, trifluorooctanu magnezu ewentualnie z dodatkiem paliwa (mocznik lub inne związki organiczne) z wytworzeniem roztworu lub sporządzenie mieszaniny fizycznej wymienionych składników;
- ogrzewanie roztworu (lub mieszaniny fizycznej) do momentu zainicjowania samoistnego spalania;
- redukcję uzyskanego proszku w gazie redukującym celem wytworzenia metalicznego niklu.

W jeszcze innym aspekcie wynalazku jest przedstawiony sposób uwodornienia CO₂ do metanu.

Istotą wynalazku jest katalizator niklowy, który charakteryzuje się tym, że zawiera 10-55% wag. niklu metalicznego o powierzchni metalicznego niklu w zakresie od 5,2 do 19,5 m²/g katalizatora, korzystnie 10,0 do 20,0 m²/g katalizatora, wyznaczonego na podstawie chemisorpcji wodoru i ma lub nie do 61 % wag. MgNiO₂ i ma 22-82 % wag. MgF₂.

Sposób jego otrzymywania polega na tym, że trifluorooctan magnezu [Mg(CF₃COO)₂] (TFO-Mg) i azotan niklu Ni(NO₃)₂·6H₂O miesza się w stosunku molowym 2:1 do 1:2, po czym dodaje się lub nie związku organicznego w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu Mg:związek organiczny od 1:1 do 1:8, dalej mieszaninę rozpuszcza się w wodzie albo rozdrabnia do utworzenia jednorodnej mieszaniny, następnie uzyskaną mieszaninę podgrzewa się do temperatury 350-600 °C korzystnie 500 °C, do momentu samozapłonu, dalej otrzymany produkt rozdrabnia się do otrzymania jednorodnego proszku, po czym proszek poddaje się redukcji wodorem czystym lub mieszaniną 5-50 % obj. H₂ w gazie obojętnym, korzystnie przez 2 godziny w temperaturze korzystnie 500-600 °C do uzyskania gotowego katalizatora.

Korzystnym jest, gdy związkiem organicznym jest mocznik lub glukoza, lub hydrazyna.

Zastosowanie katalizatora niklowego w procesie metanizacji CO₂.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- proces nie wymaga użycia dodatkowego paliwa (np. mocznika), ale może go zawierać w postaci dowolnego związku organicznego,
- reakcja prowadzona jest w warunkach otoczenia, a sprzęt do reakcji jest prosty i łatwy w obsłudze,
- otrzymany katalizator zawiera dowolną ilość niklu metalicznego w zakresie 10-55 % wagowych,
- w przeciwieństwie do niklu Raneya, katalizatory wg wynalazku nie są piroforyczne po ich redukcji w atmosferze wodoru,
- katalizator wg wynalazku jest bardziej aktywny niż Ni Raneya i bardziej selektywny do metanu i bardziej stabilny – nie ulega dezaktywacji,
- katalizator wg wynalazku wytwarza się metodą spaleniową, która jest bardzo szybka i oszczędna (oszczędność czasu i energii).

Podczas procesu syntezy następuje wydzielanie gazów, co sprzyja powstaniu puszystego proszku o dużej powierzchni właściwej. Organicznym przyspieszaczem spalania (paliwem) jest jeden lub więcej spośród: glukoza, sacharoza, kwasy karboksylowe, karboksylany, mocznik, hydrazyna.

Zamieszczony poniżej opis wynalazku ilustrowany jest przykładami wykonania, które mają jedynie zilustrować niniejszy wynalazek i nie ograniczają zakresu ochrony niniejszego wynalazku.

Gazem reakcyjnym do reakcji metanizacji CO_2 jest gaz mieszany złożony z wodoru, tlenku węgla(IV) i gazu obojętnego. Ponadto, katalizator na bazie niklu jest aktywowany wodorem przez 0,5 do 3 godzin przed reakcją, a temperatura aktywacji wynosi od 450 do 650 °C. Wyniki pokazują, że w porównaniu z katalizatorem nikiel Raneya, katalizator wg wynalazku ma znacznie wyższą aktywność, wyższą selektywność do metanu i nie gorszą stabilność długoterminową.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

**Przykład 1. Otrzymywanie katalizatora Mg-Ni_11
(o stosunku molowym Mg : Ni, równym 1 : 1).**

1,252 g $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ (TFO-Mg) i 1,454 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (stosunek molowy Mg:Ni=1:1) rozpuszczono w 5 ml wody destylowanej i umieszczono w piecu rozgrzanym do 500 °C. Po odparowaniu wody nastąpił samozapłon i uzyskano ciemny produkt, który pozostawiono w piecu rozgrzanym do 500 °C przez 2 godz. w atmosferze powietrza. Po samoistnym ochłodzeniu pieca produkt roztało w moździerzu na drobny proszek a następnie umieszczono w łódce porcelanowej w piecu rurowym. Następnie w przepływie 100 %

wodoru (50 ml/min) próbkę ogrzano z szybkością 10 °C/min do 500 °C a następnie ogrzewano przez 2 godz. w tej temperaturze. Po samoistnym ochłodzeniu w przepływie wodoru, zamknięto przepływ wodoru i włączono przepływ argonu (50 ml/min) i płukano przez 15 min w temperaturze pokojowej. Powierzchnia właściwa katalizatora wyznaczona z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wynosiła 23,7 m²/g. Badania chemisorpcji wodoru na tym katalizatorze wykazały, że jego pojemność chemisorpcyjna wynosi 3,91 cm³/g katalizatora, co odpowiada powierzchni metalicznego niklu 13,6 m²/g katalizatora. Z analizy XRD wynika, że całkowita ilość metalicznego niklu wynosi 18 % wagowych (wyznaczona z XRD) a resztę (82 %) stanowił fluorek magnezu. Na figurze 1 przedstawiono rentgenogram proszkowy otrzymanego katalizatora. Analiza potwierdza obecność refleksów przy ~44,4; 51,8; 76,3° kąta 2θ pochodzących od metalicznego niklu, oraz obecność refleksów przy 27,3; 35,2; 40,4; 43,8; 53,5; 56,3; 60,6; 68,2° kąta 2θ pochodzących od fluorku magnezu.

**Przykład 2. Otrzymywanie katalizatora Mg-Ni_21MF (mieszanina fizyczna)
(o stosunku molowym Mg : Ni, równym 2 : 1).**

2,503 g Mg(CF₃COO)₂ (TFO-Mg) i 1,454 g Ni(NO₃)₂*6H₂O (stosunek molowy Mg:Ni=2:1) roztarto w moździerzu i umieszczono w piecu rozgrzanym do 500 °C. Po ogrzaniu nastąpił samozapłon i uzyskano ciemno-zielony produkt w postaci proszku, który pozostawiono w piecu rozgrzanym do 500 °C przez 2 godz. w atmosferze powietrza. Po samoistnym ochłodzeniu pieca produkt roztarto w moździerzu na drobny proszek a następnie umieszczono w łódce porcelanowej w piecu rurowym. Następnie w przepływie 100 % obj. wodoru (50 ml/min) próbkę ogrzano z szybkością 10 °C/min do 500 °C a następnie ogrzewano przez 2 godz. w tej temperaturze. Po samoistnym ochłodzeniu w przepływie 100 % obj. wodoru, zamknięto przepływ gazu i włączono przepływ azotu (50 ml/min) i płukano przez 15 min w temperaturze pokojowej. Powierzchnia właściwa katalizatora wyznaczona z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wynosiła 16,3 m²/g. Badania chemisorpcji wodoru na tym katalizatorze wykazały, że jego pojemność chemisorpcyjna wynosi 2,18 cm³/g katalizatora, co odpowiada powierzchni metalicznego niklu 7,6 m²/g katalizatora. Z analizy XRD wynika, że całkowita ilość metalicznego niklu wynosi 21 % wagowych (wyznaczona z XRD) a resztę stanowił fluorek magnezu (79 %). Na figurze 1 przedstawiono rentgenogram proszkowy otrzymanego katalizatora. Analiza potwierdza obecność refleksów przy ~44,4; 51,8; 76,3° kąta 2θ pochodzących od metalicznego niklu, oraz obecność refleksów przy 27,3; 35,2; 40,4; 43,8; 53,5; 56,3; 60,6; 68,2° kąta 2θ pochodzących od fluorku magnezu.

**Przykład 3. Otrzymywanie katalizatora Mg-Ni-U_118
(o stosunku molowym Mg : Ni : mocznik, równym 1:1:8).**

1,252g Mg(CF₃COO)₂ (TFO-Mg) i 1,454g Ni(NO₃)₂*6H₂O i 2,402g mocznika (ozn. jako U) (stosunek molowy Mg:Ni:U=1:1:8) rozpuszczono w 5 ml wody destylowanej i umieszczono w piecu rozgrzanym do 350 °C. Po odparowaniu wody nastąpił samozapłon i uzyskano szary płatkowaty produkt. Następnie tygiel z produktem wyjęto z pieca, roztarto w moździerzu na

drobny proszek a następnie umieszczono w łódce porcelanowej w piecu rurowym. Następnie w przepływie 5 % wodoru 95 % argonu (50 ml/min) próbkę ogrzano z szybkością 5 °C/min do 500 °C a następnie ogrzewano przez 2 godz. w tej temperaturze. Po samoistnym ochłodzeniu w przepływie 5 % H₂ 95 % Ar , zamknięto przepływ gazu i włączono przepływ 100 % helu (50 ml/min) i płukano przez 15 min w temperaturze pokojowej. Powierzchnia właściwa katalizatora wyznaczona z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wynosiła 95,5 m²/g. Badania chemisorpcji wodoru na tym katalizatorze wykazały, że jego pojemność chemisorpcyjna wynosi 5,58 cm³/g katalizatora, co odpowiada powierzchni metalicznego niklu 19,5 m²/g katalizatora. Z analizy XRD wynika, że całkowita ilość metalicznego niklu wynosi 10 % wagowych. Resztę stanowiły fluorek magnezu (55 % wag.) i MgNiO₂ (35 % wag.). Na figurze 1 przedstawiono rentgenogram proszkowy otrzymanego katalizatora. Analiza potwierdza obecność refleksów przy ~44,4; 51,8; 76,3° kąta 2θ pochodzących od metalicznego niklu, oraz obecność refleksów przy 27,3; 35,2; 40,4; 43,8; 53,5; 56,3; 60,6; 68,2 ° kąta 2θ pochodzących od fluorku magnezu oraz refleksów przy 37,1; 43,1; 62,6; 75,1 i 79,1° kąta 2θ pochodzących od fazy MgNiO₂.

Przykład 4. Otrzymywanie katalizatora Mg-Ni-U_128
(o stosunku molowym Mg : Ni : mocznik, równym 1:2:8).

1,252 g Mg(CF₃COO)₂ i 2,908 g Ni(NO₃)₂*6H₂O i 2,402 g mocznika (ozn. jako U) (stosunek molowy Mg:Ni:U=1:2:8) rozpuszczono w 10 ml wody destylowanej i umieszczono w piecu rozgrzanym do 500 °C. Po odparowaniu wody nastąpił samozapłon i uzyskano zielono-szary produktu o kłaczkowatej strukturze. Następnie tygiel z produktem wyjęto z pieca, roztarto w moździerzu na drobny proszek a następnie umieszczono w łódce porcelanowej w piecu rurowym. Następnie w przepływie 50 % obj. wodoru 50 % obj. argonu (50 ml/min) próbkę ogrzano z szybkością 10 °C/min do 500 °C a następnie ogrzewano przez 2 godz. w tej temperaturze. Po samoistnym ochłodzeniu w przepływie 50 % obj. wodoru 50 % obj. argonu, zamknięto przepływ gazu i włączono przepływ argonu (50 ml/min) i płukano przez 15 min w temperaturze pokojowej. Powierzchnia właściwa katalizatora wyznaczona z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wynosiła 22,0 m²/g. Badania chemisorpcji wodoru na tym katalizatorze wykazały, że jego pojemność chemisorpcyjna wynosi 2,83 cm³/g katalizatora, co odpowiada powierzchni metalicznego niklu 9,9 m²/g katalizatora. Z analizy XRD wynika, że całkowita ilość metalicznego niklu wynosi 55 % wagowych. Resztę stanowiły fluorek magnezu (43 % wag.) i MgNiO₂ (3 % wag.). Na figurze 1 przedstawiono rentgenogram proszkowy otrzymanego katalizatora. Analiza potwierdza obecność refleksów przy ~44,4; 51,8; 76,3° kąta 2θ pochodzących od metalicznego niklu, oraz obecność refleksów przy 27,3; 35,2; 40,4; 43,8; 53,5; 56,3; 60,6; 68,2° kąta 2θ pochodzących od fluorku magnezu oraz refleksów przy 37,1; 43,1; 62,6; 75,1 i 79,1° kąta 2θ pochodzących od fazy MgNiO₂.

Przykład 5. Otrzymywanie katalizatora Mg-Ni-U-NN_1184
(o stosunku molowym Mg : Ni : mocznik : azotanu amonu, równym 1:1:8:4).
Katalizator redukowany w temperaturze 600°C.

1,252 g $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ i 1,454 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 2,402 g mocznika (ozn. jako U) i 1,601 g azotanu amonowego (ozn. jako NN) (stosunek molowy Mg:Ni:U:NN=1:1:8:4) rozpuszczono w 15 ml wody destylowanej i umieszczono w piecu rozgrzanym do 500 °C. Po odparowaniu wody nastąpił samozapłon i uzyskano ciemno szary produktu w formie płatków, który pozostawiono w piecu rozgrzanym do 500 °C przez 2 godz. w atmosferze powietrza. Po samoistnym ochłodzeniu pieca produkt roztarto w moździerzu na drobny proszek a następnie umieszczono w łódce porcelanowej w piecu rurowym. Następnie w przepływie 100 % wodoru (50 ml/min) próbkę ogrzano z szybkością 10 °C/min do 600 °C a następnie ogrzewano przez 2 godz. w tej temperaturze. Po samoistnym ochłodzeniu w przepływie wodoru, zamknięto przepływ wodoru i włączono przepływ argonu (50 ml/min) i płukano przez 15 min w temperaturze pokojowej. Powierzchnia właściwa katalizatora wyznaczona z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wynosiła 50,6 m²/g. Badania chemisorpcji wodoru na tym katalizatorze wykazały, że jego pojemność chemisorpcyjna wynosi 4,25 cm³/g katalizatora, co odpowiada powierzchni metalicznego niklu 14,8 m²/g katalizatora. Analiza XRD wykazała obecność fazy MgNiO_2 o czym świadczą refleksy przy 37,1; 43,1; 62,6; 75,1 i 79,1° kąta 2θ oraz obecność metalicznego niklu o czym świadczą refleksy przy ~44,4; 51,8; 76,3° kąta 2θ. Widoczne są także refleksy świadczące o obecności fluorku magnezu przy 27,3; 35,2; 40,4; 43,8; 53,5; 56,3; 60,6; 68,2° kąta 2θ. Z analizy XRD wynika, że całkowita ilość metalicznego niklu wynosi 17 % wagowych. Resztę stanowiły MgNiO_2 (61 % wag.) i fluorek magnezu (22 % wag.).

**Przykład 6. Otrzymywanie katalizatora Mg-Ni-G_112
(o stosunku molowym Mg : Ni : glukoza, równym 1:1:2).**

1,252 g $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ i 1,454 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 1,802 g glukozy (ozn. jako G) (stosunek molowy Mg:Ni:G=1:1:2) rozpuszczono w 10 ml wody destylowanej i umieszczono w piecu rozgrzanym do 500 °C. Po odparowaniu wody nastąpił samozapłon i uzyskano szaro-czarny produktu o bardzo dużej objętości. Następnie tygiel z produktem wyjęto z pieca, roztarto w moździerzu na drobny proszek a następnie umieszczono w łódce porcelanowej w piecu rurowym. Następnie w przepływie 100 % wodoru (50 ml/min) próbkę ogrzano z szybkością 10 °C/min do 500 °C a następnie ogrzewano przez 2 godz. w tej temperaturze. Po samoistnym ochłodzeniu w przepływie wodoru, zamknięto przepływ wodoru i włączono przepływ argonu (50 ml/min) i płukano przez 15 min w temperaturze pokojowej. Powierzchnia właściwa katalizatora wyznaczona z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wynosiła 17,9 m²/g. Badania chemisorpcji wodoru na tym katalizatorze wykazały, że jego pojemność chemisorpcyjna wynosi 3,02 cm³/g katalizatora, co odpowiada powierzchni metalicznego niklu 10,5 m²/g katalizatora. Z analizy XRD wynika, że całkowita ilość metalicznego niklu wynosi 32 % wagowych. Resztę stanowiły fluorek magnezu (66 % wag.) i MgNiO_2 (2 % wag.). Na figurze 1 przedstawiono rentgenogram proszkowy otrzymanego katalizatora. Analiza potwierdza obecność refleksów przy ~44,4; 51,8; 76,3° kąta 2θ pochodzących od metalicznego niklu, oraz obecność refleksów przy 27,3; 35,2; 40,4; 43,8; 53,5; 56,3; 60,6; 68,2° kąta 2θ pochodzących od fluorku magnezu oraz zarys refleksów pochodzących od fazy MgNiO_2 .

**Przykład 7. Otrzymywanie katalizatora Mg-Ni-H_118
(o stosunku molowym Mg : Ni : hydrazyna, równym 1:1:8).**

1,252 g $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ i 1,454 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 5 ml wody destylowanej i wkroplono 3,7 ml hydrazyny (1,282 g) (ozn. jako H) (stosunek molowy Mg:Ni:H=1:1:8). Powstał galaretowaty różowy osad, który umieszczono w piecu rozgrzanym do 500 °C. Po odparowaniu wody nastąpił samozapłon i uzyskano szary, pylisty produktu. Następnie tygiel z produktem wyjęto z pieca, roztarto w moździerzu na drobny proszek a następnie umieszczono w łódce porcelanowej w piecu rurowym. Następnie w przepływie 100 % wodoru (50 ml/min) próbkę ogrzano z szybkością 10 °C/min do 500 °C a następnie ogrzewano przez 2 godz. w tej temperaturze. Po samoistnym ochłodzeniu w przepływie wodoru, zamknięto przepływ wodoru i włączono przepływ argonu (50 ml/min) i płukano przez 15 min w temperaturze pokojowej. Powierzchnia właściwa katalizatora wyznaczona z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wynosiła 18,3 m²/g. Badania chemisorpcji wodoru na tym katalizatorze wykazały, że jego pojemność chemisorpcyjna wynosi 1,48 cm³/g katalizatora, co odpowiada powierzchni metalicznego niklu 5,2 m²/g katalizatora. Z analizy XRD wynika, że całkowita ilość metalicznego niklu wynosi 39 % wagowych. Resztę stanowiły fluorek magnezu (59 % wag.) i MgNiO_2 (2 % wag.). Na figurze 1 przedstawiono rentgenogram proszkowy otrzymanego katalizatora. Analiza potwierdza obecność refleksów przy ~44,4; 51,8; 76,3° kąta 2θ pochodzących od metalicznego niklu, oraz obecność refleksów przy 27,3; 35,2; 40,4; 43,8; 53,5; 56,3; 60,6; 68,2 kąta 2θ pochodzących od fluorku magnezu oraz refleksów wskazujących na obecność MgNiO_2 .

W przykładach 1-7 do podgrzewania w celu wywołania samozapłonu stosuje się piec grzewczy, jednak nie ogranicza to możliwości stosowania innych metod ogrzewania celem zainicjowania samorzutnego zapłonu. Można użyć dowolnego urządzenia grzewczego, elektrycznego, płomieniowego, mikrofalowego, elektromagnetycznego, laserowego, podczerwieni czy dowolnie innego znanego sposobu. Dla otrzymania katalizatora nie jest także konieczne wygrzewanie po procesie syntezy spaleniowej. Otrzymany podczas syntezy spaleniowej produkt można bezpośrednio po syntezie poddać redukcji z pominięciem etapu kalcynacji w powietrzu tak, jak to przedstawiono w przykładzie 3. Powyższe przykłady przygotowania katalizatorów mają za zadanie ułatwić specjalistom w tej dziedzinie zrozumienie wynalazku. Dla specjalistów w tej dziedzinie będzie oczywiste, że można łatwo wprowadzić różne modyfikacje do tych przykładów otrzymywania katalizatorów, a opisane tu ogólne zasady można zastosować w innych syntezach bez twórczego wysiłku. Dlatego niniejszy wynalazek nie jest ograniczony do powyższych przykładów wykonania. Modyfikacje wprowadzone do procesu syntezy katalizatorów przez specjalistów w tej dziedzinie powinny wchodzić w zakres ochrony niniejszego wynalazku.

Przykład 8. Otrzymywanie katalizatora porównawczego - nikiel Raneya.

Nikiel Raneya otrzymano z komercyjnego stopu 50 % Ni-50 % Al firmy Fluka. 5 g stopu zawieszono w 20 ml wody destylowanej i powoli dodano 50 ml 30 %-owego wodnego roztworu NaOH a następnie mieszano na mieszadle magnetycznym przez 2 godz., po czym odwirowano. Do osadu dodano powtórnie 30 ml 30 %-owego wodnego roztworu NaOH i mieszano przez 1 godz. Osad odwirowano i przepłukano wodą destylowaną w ilości 80 ml na

mieszadłem magnetycznym przez 1 godz. Następnie osad odwirowano i przepłukano etanolem w ilości 50 ml na mieszadłem magnetycznym przez 15 min, po czym odwirowano i zalano 50 ml etanolu. W tym stanie osad niklu Raneya przechowywano pod warstwą etanolu. 2 ml zawiesiny tak przygotowanego Ni Raneya umieszczono w łódce porcelanowej i umieszczono w piecu rurowym. Następnie odparowano zawiesinę w przepływie helu 100 ml/min przez 2 godz. w temperaturze 120 °C. Piec schłodzono do temperatury pokojowej i przepłukiwano mieszaniną 2 % obj. tlenu w helu przez 30 min w celu pasywacji powierzchni niklu. Tak przygotowany katalizator nie jest piroforyczny i w tej formie został użyty w reakcji metanizacji CO₂ jak w przykładach zastosowania 1 i 2. Uzyskany katalizator miał powierzchnię właściwą 22,6 m²/g wyznaczoną metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Powierzchnia fazy metalicznej wyznaczona metodą chemisorpcji wodoru wynosiła 12,2 m²/g katalizatora.

Przykłady zastosowania:

Przykład 1. Test wydajności katalizatorów otrzymanych jak w przykładach 3, 4, 5, i katalizatora porównawczego otrzymanego jak w przykładzie 8 w reakcji metanizacji CO₂.

Test wydajności katalizatorów przeprowadzono w miniaturowym reaktorze ze złożem nieruchomym. Próbkę katalizatora o masie 25 mg wymieszano z 200 mg sproszkowanego szkła borokrzemowego o uziarnieniu 0,1-0,5 mm i umieszczono w mikroreaktorze szklanym o średnicy 5 mm. Katalizator aktywowano w przepływie wodoru 50 ml/min pod normalnym ciśnieniem w temperaturze 500 °C przez 0,5 godz. Następnie obniżono temperaturę do 350 °C, w której przeprowadzono test wydajności. Podczas reakcji do reaktora podawano gazy reakcyjne z szybkością 100 ml/min. Stężenie CO₂ wynosiło 10 % objętościowych a stosunek objętościowy H₂:CO₂ wynosił 4:1. Przepływy gazów reakcyjnych ustalano na konkretne wartości:

- H₂: 40 ml/min
- CO₂: 10 ml/min
- He: 50 ml/min

Podane na Figurze 2A wyniki aktywności katalitycznej i podane na Figurze 2B wyniki selektywności do metanu dotyczą aktywności po 3 godzinach reakcji. Aktywność wyrażono jako konwersję CO₂ i obliczono jako stosunek stężenia CO₂ w gazie opuszczającym reaktor do stężenia CO₂ w gazie podawanym na reaktor i wyrażoną w procentach. Selektywność obliczono jako stosunek stężenia CH₄ do sumy stężenia CH₄ i stężenia CO i wyrażono w procentach.

Analiza produktów reakcji prowadzona była przy pomocy chromatografu gazowego z detektorem ciepłoprzewodnościowym (katarometrem). Rozdział gazowych składników reakcyjnych przeprowadzono na dwóch kolumnach, jednej zawierającej żel krzemionkowy i drugiej wypełnionej sitami molekularnymi 13X.

Wyniki pomiarów wydajności i selektywności katalizatorów przedstawiono na Figurze 2.

Zaletą katalizatorów wg wynalazku jest ich znacznie wyższa wydajność konwersji CO₂ i wyższa selektywność do CH₄. Przykładowo, katalizator Mg-Ni-U_118 ma konwersję 65 % a katalizator nikiel Raneya zaledwie 25,2 %, co oznacza ponad 2,6 razy wyższą aktywność. Także selektywność do metanu jest zdecydowanie wyższa. Przykładowo, dla katalizatora Mg-Ni-U_128 wynosi 98,2 %, podczas dla niklu Raneya zaledwie 80,1 %, czyli katalizator według wynalazki jest o 18,1 % bardziej selektywny niż nikiel Raneya.

Przykład 2. Test stabilności katalizatorów Mg-Ni-U_118 i katalizatora porównawczego nikiel Raneya w reakcji metanizacji CO₂.

Test stabilności katalizatorów w tym eksperymencie przeprowadzono w tej samej aparaturze jak testy wydajności. Testy przeprowadzono na katalizatorze Mg-Ni-U_118 i na katalizatorze porównawczym nikiel Raneya.

Warunki reakcji i warunki analizy produktów były takie same jak w przykładzie zastosowania 1 z tą różnicą, że reakcję prowadzono w temperaturze 350 °C przez okres 24 godzin okresowo analizując produkty reakcji.

Wyniki pomiarów stabilności katalizatorów przedstawiono na Figurze 3A i 3B.

Zaletą katalizatora wg wynalazku jest jego wysoka stabilność długoterminowa i odporność na dezaktywację, co przedstawiono na Figura 3. Katalizator Mg-Ni-U_118 wykazuje bardzo wysoką stabilność konwersji, porównywalną z katalizatorem nikiel Raneya, przy czym katalizator Mg-Ni-U_118 jest znacznie bardziej aktywny (Figura 3A). Selektywność do metanu również jest dla katalizatora Mg-Ni-U_118 zdecydowanie wyższa i bardziej stabilna niż dla katalizatora nikiel Raneya (Figura 3B).