

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2019-319

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.05.2019**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.08.2020**
(Věstník č. 33/2020)

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

(72) Původce:
Ing. Zdeněk Tišler, Měděnec, CZ
Ing. Jaroslav Kocík, Ph.D., Kadaň, CZ
Monika Malíková, Teplice, Nová Ves, CZ

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

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob výroby pyroauritu

(57) Anotace:
Způsob výroby pyroauritu je charakterizován tím, že se homogenizací oxidu hořečnatého připraví vodná suspenze, do které je postupně za stálého míchání nadávkován roztok železitě soli nebo směsi železitě soli a solí Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Al, V ze skupiny dusičnanů, chloridů nebo síranů. Suspenze je udržována při teplotě 50 až 90 °C po dobu 1 až 4 hodin a poté je do suspenze postupně přidáván za stálého míchání alkalický roztok amoniaku, hydrogenuhličitanu sodného, hydroxidu nebo uhličitanu sodného nebo draselného, případně uhličitanu amonného nebo jejich směsí, do dosažení hodnoty pH = 9 až 10. Pak se směs ponechá zrát po dobu 1 až 4 hodin při teplotě 50 až 90 °C. Poté je reakční směs filtrována, filtrační koláč promyt vodou do neutrálního pH a extrudován nebo sušen na vzduchu při teplotě do 80 °C nebo znovu rozdispergován ve vodě a sušen v rozprachové sušárně.

Způsob výroby pyroauritu

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby pyroauritu, který patří do skupiny podvojných vrstevnatých hydroxidů (hydrotalcitů) používaných jako bazické heterogenní katalyzátory a sorbenty.

10 Dosavadní stav techniky

Z dosavadních způsobů výroby podvojných vrstevnatých materiálů hydrotalcitového typu, konkrétně pyroauritu, je nejpoužívanější metoda koprecipitace vodných roztoků solí příslušných kovů hydroxidy, hydrogenuhlíčitany a uhlíčitany sodnými nebo draselnými (např. patent CZ 287179 B6). Solemi kovů jsou nejčastěji dusičnany, ale využívány jsou také sírany, chloridy, octany a další. Nevýhodou tohoto způsobu výroby je vyšší cena surovin a produkce většího množství odpadních vod.

Dalšími možnými dosavadními způsoby výroby hydrotalcitových materiálů jsou metoda sol-gel a hydrotermální metoda. Nevýhodou těchto dosavadních způsobů výroby jsou vysoké ceny čistých surovin ve formě solí, resp. příslušných alkoxidů u sol-gel metody, a v případě hydrotermálních metod nemožnost jejich použití pro výrobu MgFe hydrotalcitu (označovaného též jako pyroaurit) z důvodu přednostního vzniku jiných složek při reakci (magnezit, hydromagnezit, hematit, goethit atd.).

25

V případě MgAl hydrotalcitu lze využít jako suroviny cenově dostupné oxidy a hydroxidy hořčíku (MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$) a hliníku ($\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH). Hydrotalcitové materiály byly připraveny reakcí složek v suspenzi při teplotách 10 až 100 °C po dobu až několika dní. Při reakci současně dochází k hydrataci a koprecipitaci (R. Salomao, L. M. Milena, M. H. Wakamatsu, V. C. Pandolfelli, Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and $\text{Al}(\text{OH})_3$ precursors. *Ceramics International*, 37, 3063–3070 (2011), patent US 5578286 A, patent US 4904457 A). Použití hydrotermálních podmínek při teplotě 120 až 180 °C vede ke vzniku požadovaného produktu již po několika hodinách reakce (F. J. W. J. Labuschagné, A. Wiid, H. P. Venter, B. R. Gevers, A. Leuteritz, Green synthesis of hydrotalcite from untreated magnesium oxide and aluminum hydroxide, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11:1, 18 až 28, (2018)). Použití těchto surovin proces zlevňuje, avšak nevýhodou v případě postupů využívajících teplot do 100 °C je časová náročnost postupu, při hydrotermálních podmínkách jsou nevýhodou náklady na ohřev směsi a přítomnost dalších nežádoucích krystalických fází v produktu (magnezit, hydromagnezit). Další nevýhodou je, že tyto postupy jsou také použitelné pouze pro MgAl hydrotalcity z důvodu přednostního vzniku jiných složek při syntéze MgFe hydrotalcitů (hematit, goethit atd.).

40

Uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob výroby pyroauritu podle vynálezu.

45

Podstata vynálezu

Způsob výroby pyroauritu je charakterizován tím, že se homogenizací oxidu hořečnatého připraví vodná suspenze, do níž se přidává alespoň vodný roztok alespoň jedné železitě soli, přičemž se suspenze udržuje při teplotě 50 až 90 °C po dobu 1 až 4 hodin, poté se do suspenze přidává alkalický roztok do dosažení hodnoty $\text{pH} = 9$ až 10, pak se reakční směs ponechá zrát po dobu 1 až 4 hodin při teplotě 50 až 90 °C, poté se reakční směs filtruje a pak se filtrační koláč alespoň promyje vodou do neutrálního pH .

Výhodný způsob výroby pyroauritu je charakterizován tím, že alespoň jednou železitou solí je

55

alespoň jedna ve vodě rozpustná sůl vybraná ze skupiny zahrnující dusičnany, sírany a chloridy.

5 Další výhodný způsob výroby pyroauritu je charakterizován tím, že alkalickým roztokem je roztok alespoň jedné látky vybrané ze skupiny zahrnující amoniak, uhličitan amonný, dále hydroxid, hydrogenuhličitan a uhličitan alespoň jednoho kationtu vybraného ze skupiny zahrnující kationty sodné a kationty draselné.

10 Další výhodný způsob výroby pyroauritu je charakterizován tím, že se železitá sůl smísí s další ve vodě rozpustnou solí obsahující alespoň jeden kationt kovu vybraného ze skupiny zahrnující Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Al a V.

Další výhodný způsob výroby pyroauritu je charakterizován tím, že se filtrační koláč extruduje.

15 Další výhodný způsob výroby pyroauritu je charakterizován tím, že se filtrační koláč suší na vzduchu při teplotě do 80 °C.

Další výhodný způsob výroby pyroauritu je charakterizován tím, že se filtrační koláč znovu rozdisperguje ve vodě a pak suší v rozprachové sušárně.

20 V řadě katalytických a sorpčních aplikací je využíváno katalyzátorů na bázi MgAl hydrotalcitů. Poslední výzkumy ukazují, že v některých katalytických aplikacích je výhodnější použít MgFe hydrotalcity, které jsou účinnější a jejich extrudace výrazně snazší. Způsobem výroby pyroauritu podle vynálezu je možné připravit materiály s hydrotalcitovou strukturou obsahující ve struktuře Mg a Fe a případně další kovy (Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Al, V), které
25 izomorfne Mg, případně Fe, nahrazují a které následně také vykazují velmi vysoký stupeň disperze daný rovnoměrným rozptýlením kovu v základní hydrotalcitové struktuře (pyroauritu). Způsob výroby pyroauritu podle vynálezu je variabilní; umožňuje připravit katalyzátory a sorbenty, v nichž je pyroaurit dopovaný jedním nebo několika dalšími prvky.

30 Způsob výroby pyroauritu podle vynálezu spočívá v hydratačně-koprecipitační reakci jemné suspenze MgO a železité soli, případně její směsi s jinou solí, za teploty 50 až 90 °C a následném dosrážení pomocí alkalického roztoku tvořeného amoniakem, hydrogenuhličitanem sodným, hydroxidem nebo uhličitanem sodným nebo draselným, případně uhličitanem amonným nebo jejich směsí. Připravená směs se ponechá zrát, a poté se zfiltruje a produkt se promyje vodou do
35 neutrálního pH. Surový filtrační koláč je možné přímo extrudovat bez přídavku dalších činidel nebo znovu rozdispergovat ve vodě a sušit v rozprachové sušárně nebo vysušit a poté rozemlít na prášek. V případě použití amoniaku nebo uhličitanu amonného jako srážedla je vedlejším produktem roztok dusičnanu amonného využitelný jako dusíkaté hnojivo. Při použití hydroxidu a uhličitanu draselného vznikají roztoky využitelné také jako hnojiva (draslík/dusík v případě
40 použití dusičnanových solí).

Pro přípravu železitého roztoku lze použít anorganické soli ve formě chloridů a síranů, nejvýhodněji dusičnanů, protože po termálním rozkladu nezanechávají v katalytických a sorpčních materiálech další příměsi (chloridy nebo síru ve formě síranů), které jsou často
45 nežádoucí.

V porovnání s dosavadními způsoby má způsob výroby pyroauritu podle vynálezu výhodu v tom, že (i) je jednoduchý, cenově, technologicky a energeticky nenáročný, (ii) umožňuje vyrobiť materiály obsahující i další kov nebo kovy ve struktuře, (iii) umožňuje zpracovávat odpadní
50 železité a jiné roztoky, (iv) umožňuje použít běžná zařízení pro přípravu či výrobu katalyzátorů a sorbentů a (v) umožňuje vycházet z běžně dostupných surovin a materiálů.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

5

Způsob výroby pyroauritu se provádí tak, že se vytvoří suspenze 10 g MgO ve 300 ml vody, která se 1 hodinu míchá a následně rozdisperguje vysokointenzivním dispergátorem. Poté se suspenze ohřeje na teplotu 60 °C a k takto připravené suspenzi se postupně za stálého míchání přidává roztok získaný rozpuštěním navážky $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 300 ml vody (viz Tabulka 1).
 10 Po nadávkování veškerého železitého roztoku se suspenze udržuje po dobu 1 hodiny při teplotě 60 °C. Poté se postupně za stálého míchání přidává 25% roztok amoniaku, přičemž se upraví pH na hodnotu 9. Pak se směs ponechá zrát po dobu 1 hodiny při teplotě 60 °C. Suspenze se poté filtruje, pak se filtrační koláč promývá vodou do neutrálního pH a produkt se suší v sušárně při teplotě 65 °C po dobu 12 hodin.

15

Tabulka 1 – Navážky $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a parametry vzniklého produktu

Číslo syntézy	m $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ [g]	Obsah Mg [% hmotn.]	Obsah Fe [% hmotn.]	XRD fáze
1	33,41	19,8	24,5	Pyroaurit
2	25,06	15,8	33,3	Pyroaurit + stopy brucitu
3	50,12	23,3	20,8	Pyroaurit + stopy brucitu

Příklad 2

20

Způsob výroby pyroauritu se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se suspenze MgO a železitého roztoku zahřívá 3 hodiny při teplotě 80 °C a zrání po úpravě pH probíhá po dobu 4 hodin při teplotě 80 °C.

25

Příklad 3

Způsob výroby pyroauritu se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo roztoku dusičnanu železitého použije síran amonnoželezitý a srážení se provede roztokem uhličitanu amonného.

30

Příklad 4

Způsob výroby pyroauritu se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo dusičnanu železitého použije chlorid železitý a srážení se provede roztokem
 35 hydrogenuhličitanu sodného.

Příklad 5

Způsob výroby pyroauritu se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se
 40 roztok dusičnanu železitého nebo směsi s další soli (viz Tabulka 2) sráží směsným roztokem uhličitanu a hydroxidu draselného při pH = 10 a získaný filtrační koláč se po promytí do neutrálního pH extruduje.

Tabulka 2 – Navážky $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a další soli a chemické složení vzniklého produktu

Číslo syntézy	m ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [g]	Druhá sůl	m (druhé soli) [g]	Obsah Mg [% hmotn.]	Obsah Fe [% hmotn.]	Obsah X [% hmotn.]	Pozn.
1	33,41	x	x	23,9	18,4	x	
2	25,06	x	x	28,6	17,5	x	
3	50,12	x	x	22,2	27,0	x	
4	50,12	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18,45	14,8	17,3	11,4	X = Zn
5	50,12	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14,99	16,7	19,5	12,2	X = Cu
6	50,12	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18,04	14,8	17,2	10,5	X = Ni
7	50,12	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18,05	14,6	17,7	11,2	X = Co
8	50,12	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15,57	16,1	18,1	10,2	X = Mn
9	50,12	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	24,82	15,0	17,5	9,3	X = Cr
10	50,12	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	23,27	19,0	22,3	5,0	X = Al
11	50,12	$\text{VO}(\text{NO}_3)_2$ *	11,84	19,7	23,6	7,5	X = V

* $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$ byl připraven kvantitativním vysrážením BaSO_4 pomocí 1M roztoku $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ z roztoku $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, připraveného rozpuštěním 14,12 g $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve 200 ml vody.

Průmyslová využitelnost

- 10 Způsob výroby pyroauritu je průmyslově využitelný pro výrobu bazických heterogenních katalyzátorů a sorbentů.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

- 20 1. Způsob výroby pyroauritu, **vyznačující se tím**, že se homogenizací oxidu hořečnatého připraví vodná suspenze, do níž se přidává alespoň vodný roztok alespoň jedné železité soli, přičemž se suspenze udržuje při teplotě 50 až 90 °C po dobu 1 až 4 hodin, poté se do suspenze přidává alkalický roztok do dosažení hodnoty pH = 9 až 10, pak se reakční směs ponechá zrát po dobu 1 až 4 hodin při teplotě 50 až 90 °C, poté se reakční směs filtruje a pak se filtrační koláč alespoň promyje vodou do neutrálního pH.

25

2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alespoň jednou železitou solí je alespoň jedna ve vodě rozpustná sůl vybraná ze skupiny zahrnující dusičnany, sírany a chloridy.

30

3. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 2, **vyznačující se tím**, že alkalickým roztokem je roztok alespoň jedné látky vybrané ze skupiny zahrnující amoniak, uhličitán amonný, dále hydroxid, hydrogenuhlíčan a uhličitán alespoň jednoho kationtu vybraného ze skupiny zahrnující kationty sodné a kationty draselné.

35

4. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se železitá sůl smísí s další ve vodě rozpustnou solí obsahující alespoň jeden kationt kovu vybraného ze skupiny zahrnující Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Al a V.

5. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se filtrační koláč extruduje.
- 5 6. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se filtrační koláč suší na vzduchu při teplotě do 80 °C.
7. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se filtrační koláč znovu rozdisperguje ve vodě a pak suší v rozprachové sušárně.