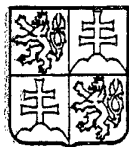


# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 277 548

ČESKÁ  
A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ  
ÚŘAD PRO  
VYNÁLEZY

(21) Číslo přihlášky: **2272-91**

(22) Přihlášeno: 22. 07. 91

(40) Zveřejněno: 17. 02. 93

(47) Uděleno: 28. 12. 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 02. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>:

**C 01 F 7/76**

(73) Majitel patentu:

Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava,  
CS;

(72) Původce vynálezu:

Zikmund Miroslav RNDr. ing. CSc.,  
Bratislava, CS;  
Hrnčiarová Klára RNDr., Bratislava, CS;  
Hýbl Čestmír ing., Bratislava, CS;

(54) Název vynálezu:

**Spôsob výroby hydrotalkitu**

(57) Anotace:

Spôsob výroby hydrotalkitu reakciou vodného roztoku hlinitanu alkalického kovu so stechiometrickým množstvom tuhého hydratovaného uhličitanu horečnatého a/alebo tuhého hydratovaného zásaditého uhličitanu horečnatého za tvorby suspenzie amorfného medziproduktu, ktorý sa nechá kryštalizovať po dobu 5 až 48 h v teplotnom rozmedzí 50 až 120 °C za vzniku hydrotalkitu s kvantitatívnym výťažkom.

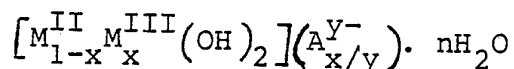
CS 277 548 B6

Oblasť techniky

Vynález rieši spôsob výroby hydrotalkitu z hydrotovaných uhličitanov horečnatých a z vodného roztoku hlinitanu alkalického kovu.

Doterajší stav techniky

Hydrotalkit, 3R polytypická modifikácia hydratovaného uhličitan-hydroxidu horečnato-hlinitého chemického zloženia  $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  až  $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ktorý je základným predstaviteľom vrstevnatých podvojných hydroxid-solí všeobecného zloženia



s izomorfne zastupiteľnými kationmi  $\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$ , kde

$\text{M}^{\text{II}}$  je napr. Mg, Zn, Ni, Co, Fe, Cu, Mn,

$\text{M}^{\text{III}}$  je napr. Al, Fe, Cr, Mn,

$\text{A}^{\text{Y}-}$  je vymeziteľný anión, napr.  $\text{Co}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , anióny monokarboxylových a dikarboxylových alifatických a aromatických kyselín,

$$0,20 \leq x \leq 0,35, y > 0, 0 \leq n \leq 4,$$

má mnohostranné priemyselné a iné praktické upotrebenie, založené predovšetkým na jeho spôsobilosti viazať halogenovodíky, rozmanité kyseliny a ich anióny, v dôsledku čoho pôsobí ako antacid na reguláciu pH žalúdočnej šťavy, ďalej ako stabilizátor rôznych polymérov, napr. polyvinylchloridu, polyolefínov, ich kopolymérov a iných derivátov, ako je polypropylén, polystyrén, poly[butadién-g-(akrylonitril-co-styrén)] (akronym ABS) s obsahom retardérov horenia, ako je tetrabrómbisfenol alebo dekabrómdifenylloxid, a používa sa aj na mnohé iné účely, ako je inhibítor korózie pri spracovaní polymérov, v mazacích olejoch, ochranných povlakoch alebo v pigmentoch, ďalej ako vymieňač aniónov a selektívny adsorben v ekológii, ako katalyzátor a prekursor katalyzátorov rozličných chemických reakcií a i.

Hydrotalkit, obdobne ako jeho chemickým zložením analogická 2H polytypická modifikácia manasseit a hydroxidová forma meixnerit, sa len zriedkavo vyskytuje ako prírodný minerál a je obvykle znečistený rozličnými prísadami, preto sa spravidla pre priemyselné účely pripravuje synteticky, čo má aj tú výhodu, že ho takto možno vyrobiť s definovaným vopred zadaným chemickým zložením a od neho odvodenými chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami, požadovanými pre ten-ktorý spôsob upotrebenia.

Postupy prípravy hydrotalkitu sú predmetom viacerých patentov, ktoré možno rozdeliť približne do troch skupín. Väčšina z nich, najmä DE 1592126, EP 40 364, ES 529601, CA 1 198 674, US 3, 879, 523, US 4,458,026, US 4,539,306, sa zakladá na reakcii horečnatých a hlinitých solí, rozpustených vo vode, najmä chloridov, dusičnanov alebo síranov, s vodným roztokom hydroxidu a uhličitanu sodného za tvorby gélu, ktorý sa ponechá krystalizovať za zvýšenej teploty (50 až 200 °C).

Podľa DE 3346943, ES 538755, PT 79749, JP 60-231416, US 3,650,704, US 4,915,957 sa hydrotalkit pripravuje pridaním suspenzie oxidu alebo hydroxidu horečnatého vo vodnom roztoku uhličitanu sodného do roztoku chloridu, dusičnanu, alebo síranu hlinitého.

Nevýhodou týchto dvoch skupín postupov je najmä tvorba značných objemov kvapalných odpadov, obsahujúcich stochiometrické množstvo sodných solí použitých aniónov (chloridov, dusičnanov, síranov).

Do tretej skupiny spôsobov prípravy hydrotalkitu, reprezentovanej US 4,656,156, US 4,752,397, US 4,904,457, patrí interakcia aktivovaného oxidu horečnatého, pripraveného termickým rozkladom hydroxidu alebo uhličitanu horečnatého optimálne v teplotnom rozmedzí 500 až 600 °C, s vodným roztokom obsahujúcim hlinitan sodný, uhličitan sodný a hydroxid sodný. Nevýhodou týchto postupov je závislosť od spôsobu a stupňa aktivácie oxidu horečnatého, keďže za použitia nedostatočne aktívneho oxidu horečnatého výsledný produkt obsahuje podstatné množstvá iných minerálnych foriem, znečisťujúcich hydrotalkit, pričom aj v optimálnych podmienkach, uvádzaných v príkladoch, výťažok hydrotalkitu je len cca 67 až 90 %.

#### Podstata vynálezu

Vyššie uvedené nevýhody nemá spôsob výroby hydrotalkitu, ktorého podstata je v tom, že sa na vodný roztok alkalického (sodného alebo draselného) hlinitanu pôsobí stechiometrickým množstvom tuhého hydratovaného uhličitanu horečnatého a/alebo hydratovaného zásaditého uhličitanu horečnatého v závislosti od požadovaného chemického zloženia pripravovaného hydrotalkitu, pričom ako horečnatá zložka sa použije napr. niektorá z týchto zlúčenín, alebo ich kombinácia: barringtonit  $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nescuhonit  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , lansfordit  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , artinit  $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , hydromagnezit  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , dypingit  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , giorgiosit  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , protomagnezit  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4-(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Po zreagovaní reakčných komponentov sa vzniknutá suspenzia amorfného medziproduktu nechá krystalizovať po dobu a pri teplote, ktorá závisí od požadovaného stupňa tvorby kryštálovej štruktúry, od požadovanej veľkosti a tvaru kryštálov a od požadovaného špecifického povrchu výsledného produktu. Vykryštalizovaný hydrotalkit sa osebe známymi postupmi od reakčnej sústavy oddelí, premyje a vysuší na výsledný produkt, ktorý vzniká v kvantitatívnom výťažku.

Koncentráciu hlinitej komponenty v reakčnej sústavy možno voliť tak, aby hmotnosť vyrobeného hydrotalkitu bola optimálne 20 % hmotnosti reakčnej sústavy. Roztok uhličitanu a hydroxidu alkalického kovu, ostávajúci po vykryštalizovaní hydrotalkitu, možno recyklovať vo výrobnom procese ako zložku pri príprave vstupnej horečnatej a/alebo hlinitej komponenty.

Ďalšie podrobnosti uskutočnenia podľa tohoto vynálezu, ako aj ďalšie prednosti sú zrejmé z príkladov.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

##### Príklad 1

100 hmot. dielov nesquehonitu sa po častiach za stáleho miešania pridá do 200 hmot. dielov 30 °C teplého vodného roztoku, obsahujúceho 18,8 hmot. dielov rozpusteného hydroxidu hlinitého a 70 hmot. dielov rozpusteného hydroxidu sodného. Suspenzia sa mieša 4 h a potom sa vzniknutý amorfný medziprodukt zahrieva za stáleho miešania 15 h pri teplote 90 °C. Vykryštalizovaný hydrotalkit sa oddelí filtráciou, premyje destilovanou vodou (kým pH filtrátu neklesne na cca 9,5) a vysuší sa pri 100 °C. Výťažok je 72 hmot. dielov (t.j. 99 % z teoretického výťažku) hydrotalkitu zloženia  $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Röntgenový difrakčný záznam polykryštalickej vzorky je v súlade s údajmi v literatúre (Powder Diffraction File, ASTM No. D-22-700, International Center for Diffraction Data, Swathmore, Pa., U. S. A., 1983).

##### Príklad 2

Do 600 hmot. dielov vodného roztoku o teplote 40 °C, obsahujúceho 50 hmot. dielov hlinitanu draselného  $\text{KAl}(\text{OH})_4$ , 43 hmot. dielov hlinitanu sodného  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  a 40 hmot. dielov hydroxidu sodného, sa po častiach za stáleho miešania pridá 105 hmot. dielov nesquehonitu a 100 hmot. dielov hydromagnezitu. Suspenzia sa mieša 4 h a potom sa vzniknutý amorfný medziprodukt zahrieva za stáleho miešania 8 h pri teplote 115 °C. Vykryštalizovaný hydrotalkit sa oddelí filtráciou, premyje sa demineralizovanou vodou a vysuší pri 110 °C. Výťažok je 200 hmot. dielov (t.j. 98,5 % z teoretického výťažku) hydrotalkitu zloženia  $[\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}(\text{CO}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  s veľkosťou častíc 0,5 až 1  $\mu\text{m}$  a so špecifickým povrchom 29  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (BET/ $\text{N}_2$ ).

##### Príklad 3

Do 1000 hmot. dielov vodného roztoku o teplote 35 °C, obsahujúceho 140 hmot. dielov hlinitanu sodného  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  a 80 hmot. dielov hydroxidu sodného, sa po častiach za stáleho miešania pridá 249 hmot. dielov hydromagnezitu. Suspenzia sa mieša 3 h a potom sa vzniknutý amorfný medziprodukt zahrieva za stáleho miešania 14 h pri teplote 100 °C. Vykryštalizovaný hydrotalkit sa oddelí odstredovaním, premyje sa demineralizovanou vodou, kým filtrát dosiahne pH = 9,5 a vysuší sa pri teplote 100 °C. Výťažok je 300 hmot. dielov (t.j. 100 % z teoretického

výťažku) hydrotalkitu zloženia  $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}(\text{OH})_{13}/(\text{CO}_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  s veľkosťou častíc cca  $0,5 \mu\text{m}$  a so špecifickým povrchom  $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  /BET/ $\text{N}_2$ /.

#### Príklad 4

V 1000 hmot. dielov vodného roztoku obsahujúceho 40 % hmot. hydroxidu sodného sa za stáleho miešania pri teplote  $100^\circ\text{C}$  rozpustí 340 hmot. dielov hydroxidu hlinitého. Vzniknutý roztok hlinitanu sodného sa za stáleho miešania zriedi pozvoľným pridávaním 2500 hmot. dielov demineralizovanej vody  $20^\circ\text{C}$  teplej a do takto pripraveného roztoku sa po častiach za stáleho miešania pridá 847 hmot. dielov dypingitu. Suspenzia sa mieša 4 h a potom sa vzniknutý amofrný tuhý medziprodukt zahrieva za stáleho miešania 14 h pri teplote  $100^\circ\text{C}$ . Vykryštalizovaný hydrotalkit sa oddelí prefiltrovaním, premyje sa demineralizovanou vodou a vysuší pri  $120^\circ\text{C}$ . Výťažok je 1020 hmot. dielov (t.j. 99,7 % z teoretického výťažku) hydrotalkitu o zložení  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}/(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Jeho polykryštalický röntgenový difrakčný záznam je v súlade s údajmi v literatúre (porov. Príklad 1). 1 g vzorky viaže  $115 \text{ cm}^3$  0,1 M-HCl, pričom vo filtráte pri  $\text{pH} = 3,5$  nie sú ešte nijaké hlinité ióny, ktoré by vznikli rozkladom hydrotalkitu.

#### Priemyselná využiteľnosť

Účelom spôsobu výroby je vytvorenie prakticky bezodpadovej technológie výroby hydrotalkitu, ktorý má hlavné použitie najmä v priemysle vyrábajúcom a spracúvajúcom plastické látky, ako sú polyvinylchlorid, polypropylén, polystyrén a i., ďalej vo farmaceutickom priemysle, v medicíne, v ekológii, v ochrane materiálov pred koróziou a i.

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Spôsob výroby hydrotalkitu chemického zloženia  $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2(-\text{CO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  až  $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / vyznačujúci sa tým, že sa hlinitan alkalického kovu, rozpustený vo vodnom roztoku alkalického hydroxidu, nechá pri teplote 10 až 50 °C reagovať so stechiometrickým množstvom tuhého hydratovaného uhličitanu horečnatého a/alebo tuhého hydratovaného zásaditého uhličitanu horečnatého v mólovom pomere hliníka a horčíka v reakčných komponentách, ktorý odpovedá chemickému zloženiu pripravovaného hydrotalkitu, po vzájomnom zreagovaní horečnatej a hlinitej komponenty sa vzniknutá suspenzia amorfného medziproduktu ponechá kryštalizovať po dobu 5 až 48 h v teplotnom rozmedzí 50 až 120 °C a nakoniec sa vykryštalizovaný hydrotalkit od reakčnej kvapaliny oddelí, premyje a vysuší.
2. Spôsob výroby minerálu hydrotalkitu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako hlinitá komponenta sa použije hlinitan sodný a/alebo hlinitan draselný.
3. Spôsob výroby minerálu hydrotalkitu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako horečnatá komponenta sa použije barringtonit  $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a/alebo nesquehonit  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a/alebo artinit  $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a/alebo hydromagnezit  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

---

Konec dokumentu

---