

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 308 014

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

**B01J 23/22** (2006.01)

**B01J 37/03** (2006.01)

**B01J 37/08** (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-114**  
(22) Přihlášeno: **08.03.2018**  
(40) Zveřejněno: **23.10.2019**  
**(Věstník č. 43/2019)**  
(47) Uděleno: **11.09.2019**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **23.10.2019**  
**(Věstník č. 43/2019)**

(56) Relevantní dokumenty:  
Khodakov Andrei et al: Structure and Properties of Vanadium Oxide-Zirconia Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation, Journal of Catalysis 177 (1998), pages 343-351.  
EP 1342710 A; CS 275013 B.

(73) Majitel patentu:  
Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Ústí nad Labem, Ústí nad Labem-centrum, CZ

(72) Původce:  
Ing. Zdeněk Tišler, Měděnec, CZ  
Dr. José Miguel Hidalgo Herrador, Bítovany, CZ  
Martyna Murat, Pulawy 24-100, PL

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

(54) Název vynálezu:  
**Způsob výroby vanadového katalyzátoru**

(57) Anotace:  
Způsob výroby vanadového katalyzátoru spočívá v tom, že se nejprve připraví roztok dusičnanu vanadylu kvantitativním vysrážením síranu barnatého z roztoku síranu vanadylu dusičnanem barnatým, vzniklá sraženina se oddělí, k získanému roztoku se přidá močovina a hydroxid zirkoničitý, vzniklá směs se zahřívá pod refluxem po dobu 1 až 8 hodin. Kapalná fáze se pak oddělí a získaná pevná fáze se promyje vodou, suší se při teplotě 80 až 120 °C po dobu 6 až 12 hodin a žihá při teplotě 450 až 600 °C po dobu 4 až 8 hodin s nárůstem teploty 1 až 3 °C za minutu. Získaná pevná fáze se může sušit a žihat v inertním plynu.

CZ 308014 B6

## Způsob výroby vanadového katalyzátoru

### Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby vanadového katalyzátoru na ZrO<sub>2</sub> nosiči.

### Dosavadní stav techniky

10

Katalyzátory na bázi vanadu jsou často využívány jako heterogenní katalyzátory pro hydrogenaci, oxidativní dehydrogenaci nebo parciální oxidaci.

15

Důležitým faktorem při dosavadních způsobech výroby vanadových katalyzátorů impregnací je volba vhodného nosiče zejména podle jeho textury, kyselosti, objemu a tvaru pórů, specifického povrchu, vhodného prekurzoru k impregnaci. Použití ZrO<sub>2</sub> jako nosiče je nevýhodné pro jeho malý měrný povrch, obvykle okolo 50 až 80 m<sup>2</sup>/g (T. Yamaguchi, "Application of ZrO<sub>2</sub> as a catalyst and a catalyst support", *Catalysis Today* (1994), 20, 199-217, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0)), který se v závislosti na rostoucím množství naimpregnovaného aktivního kovu ještě dále zmenšuje, a tak neumožňuje potřebnou disperzi vanadových částic na povrchu nosiče (DE 2159441 A1).

20

Velmi často je pro dosavadní způsoby výroby vanadových katalyzátorů na nosiči používána metoda impregnace tvarovaného nebo práškového nosiče s požadovanými vlastnostmi. Při nich se nejčastěji používají roztoky vanadičnanu amonného, který je ve vodě velmi málo rozpustný. Impregnace se proto provádí roztokem vanadičnanu amonného s kyselinou šřavelovou v poměru 1:2 (S.C. Su and A.T. Bell, "Study of the Structure of Vanadium Oxide Dispersed on Zirconia", *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 7000-7007, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9810365>, nebo patent US 3507813 A) nebo roztoky s přídavkem peroxidu vodíku, kde se vanadičnan rozpouští na dobře rozpustné peroxo komplexy (Y. Ganjkhanlou, Z. Tišler, J.M. Hidalgo, et al., „VO<sub>x</sub>/Zr-SBA-15 catalysts for selective oxidation of ethanol to acetaldehyde“, *Chem. Pap.* (2017). <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0336-z>). Hlavní nevýhodou uvedených postupů je práce s vanadičnanem, který je klasifikovaný jako jed.

25

30

Pro dosavadní způsoby výroby vanadových katalyzátorů na nosiči impregnací je možné využít dalších rozpustných solí vanadu např. síranu vanadylu. Nevýhodou jeho použití je, že vyrobené katalyzátory obsahují síru. V případě použití acetylacetonátů vanadu je nevýhodou jejich malá rozpustnost (US 9725381 B2).

35

Uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob výroby vanadového katalyzátoru podle vynálezu.

40

### Podstata vynálezu

45

Způsob výroby vanadového katalyzátoru je charakterizován tím, že se nejprve připraví roztok dusičnanu vanadylu kvantitativním vysrážením síranu barnatého z roztoku síranu vanadylu dusičnanem barnatým, pak se vzniklá sraženina oddělí, pak se ke získanému roztoku přidá močovina a hydroxid zirkoničitý, pak se vzniklá směs zahřívá pod refluxem po dobu 1 až 8 hodin, pak se kapalná fáze oddělí, pak se získaná pevná fáze promyje vodou, pak se suší při teplotě 80 až 120 °C po dobu 6 až 12 hodin a pak se žihá při teplotě 450 až 600 °C po dobu 4 až 8 hodin s nárůstem teploty 1 až 3 °C za minutu.

50

Výhodný způsob výroby vanadového katalyzátoru je charakterizován tím, že se získaná pevná fáze suší a žihá v inertním plynu.

55

Vzniklá směs roztoku dusičnanu vanadyly s močovinou a hydroxidem zirkoničitým se zahřívá pod refluxem, přičemž se vysráží vanadylové kationty na povrchu hydroxidu zirkoničitého. Získaná pevná fáze se suší a žihá buď v proudu vzduchu, nebo v inertním plynu.

5

Síran vanadyly se na rozdíl od vanadičnanu amonného velmi snadno rozpouští ve vodě. Jeho přímému použití k impregnaci katalyzátorů, případně homogenní precipitaci  $\text{VO}(\text{OH})_2$  na povrchu nosiče, brání zbytkové koncentrace síry obsažené v připravených katalyzátorech. Způsob výroby vanadového katalyzátoru podle vynálezu umožňuje získat vanadový katalyzátor na  $\text{ZrO}_2$  nosiči neobsahující síru a vykazující velmi dobrou distribuci vanadu a velký měrný povrch.

10

Způsob výroby vanadového katalyzátoru podle vynálezu, zahrnující žihání získané pevné fáze na vzduchu, umožňuje vyrábět vanadový katalyzátor v oxidované formě obsahující vanad v oxidačním stavu  $\text{V}^{5+}$ .

15

Způsob výroby vanadového katalyzátoru podle vynálezu, zahrnující žihání získané pevné fáze v inertním plynu, s výhodou v proudu dusíku, umožňuje vyrábět vanadový katalyzátor v redukované formě obsahující vanad v oxidačním stavu  $\text{V}^{4+}$ .

20

Způsob výroby vanadového katalyzátoru podle vynálezu spočívá v tom, že se z roztoku síranu vanadyly nejprve kvantitativně vysráží roztokem dusičnanu barnatého ve vodě nerozpustný síran barnatý, který se poté oddělí, s výhodou filtrací. Získaný roztok, který obsahuje vanadylový kation převedený na dusičnan, slouží k homogenní precipitaci  $\text{VO}(\text{OH})_2$  na povrchu hydroxidu zirkoničitého. Hydroxid zirkoničitý se spolu s močovinou přidá do naředěného roztoku dusičnanu vanadyly a vzniklá směs ve formě suspenze se zahřívá pod refluxem po dobu 1 až 8 hodin, během níž se vanad vyloučí ve formě  $\text{VO}(\text{OH})_2$ . Kapalná fáze se oddělí, s výhodou filtrací, a získaná pevná fáze se suší a žihá na vzduchu nebo v proudu inertního plnu, s výhodou dusíku.

25

Homogenní precipitace umožňuje nanést na katalyzátorový nosič větší množství vanadu než impregnace, kde je množství aktivní fáze závislé na objemu pórů katalyzátorového nosiče.

30

Výhodou způsobu výroby vanadového katalyzátoru podle vynálezu je, že umožňuje (i) vyrábět  $\text{V}/\text{ZrO}_2$  katalyzátory s větším měrným povrchem, lepší distribucí vanadové fáze a neobsahující síru, (ii) využívání i jiných katalyzátorových nosičů, (iii) využívání dosavadních zařízení pro výrobu katalyzátorů a (iv) využívání běžně dostupných surovin neklasifikovaných jako jedy.

35

#### Příklady uskutečnění vynálezu

40 Příklad 1

Způsob výroby vanadového katalyzátoru na nosiči, kterým je práškový hydroxid zirkoničitý (Sigma-Aldrich).

45

K přípravě precipitačního roztoku se použije 4,91 g hydrátu síranu vanadyly, který se rozpustí ve 100 ml vody. Takto připravený roztok se kvantitativně sráží roztokem dusičnanu barnatého připraveného rozpuštěním 6,5 g dusičnanu barnatého ve 100 ml vody. Po kvantitativním vysrážení síranů ve formě nerozpustného síranu barnatého se suspenze zfiltruje a filtrační koláč promyje destilovanou vodou. K získanému filtrátu, který se přídatkem vody naředí na objem 500 ml, se přidá 9 g močoviny a 25,8 g předem vysušeného hydroxidu zirkoničitého a poté se suspenze za stálého míchání zahřívá pod refluxem po dobu dvou hodin. Po vysrážení hydroxidu vanadyly na povrchu hydroxidu zirkoničitého se suspenze zfiltruje a získaná tuhá fáze se v proudu dusíku suší při teplotě 80 °C po dobu 12 hodin a pak žihá při teplotě 450 °C po dobu 6 hodin s nárůstem teploty 1 °C za minutu.

55

Vyrobený vanadový katalyzátor obsahuje směsnou tetragonální a monoklinickou fází  $ZrO_2$  a vykazuje tyto hodnoty:

Parametr	Hodnota	Rožměř
Specifický povrch (BET)	148,20	$m^2/g$
Obsah Zr	65,30	% hmotn.
Obsah Hf	4,44	% hmotn.
Obsah V	3,31	% hmotn.
Obsah S	0,00	% hmotn.
Střední velikost mezopórů	6,63	nm
Střední velikost makropórů	108,13	nm

## 5 Příklad 2

Způsob výroby vanadového katalyzátoru se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije 9,82 g hydrátu síranu vanadylu, který se rozpustí ve 100 ml vody. Připravený roztok se kvantitativně sráží roztokem dusičnanu barnatého připraveného rozpuštěním 13 g dusičnanu barnatého ve 100 ml vody. Po filtraci a naředění se suspenze zahřívá pod refluxem po dobu 6 hodin. Po vysrážení hydroxidu vanadylu na povrchu hydroxidu zirkoničitého se suspenze zfiltruje a získaná tuhá fáze se suší na vzduchu při teplotě 120 °C po dobu 6 hodin a pak žihá při teplotě 550 °C po dobu 4 hodin s nárůstem teploty 2 °C za minutu.

15 Vyrobený vanadový katalyzátor je amorfni povahy (neobsahuje žádnou krystalickou fází) a specifický měřný povrch (BET) je 207,3  $m^2/g$ .

## Průmyslová využitelnost

20 Způsob výroby vanadového katalyzátoru podle vynálezu je průmyslově využitelný při výrobě heterogenních katalyzátorů pro řadu chemických reakcí, např. hydrogenace, oxidativní dehydrogenace nebo parciální oxidace, vyžadujících přítomnost vanadu na katalyzátoru v redukované formě v oxidačním stavu  $V^{4+}$  nebo v oxidované formě v oxidačním stavu  $V^{5+}$ .

25 Způsob výroby vanadového katalyzátoru podle vynálezu je průmyslově využitelný též při aplikaci dalších katalyzátorových nosičů, kterými mohou být např.  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , zeolity či mezoporézní materiály typu SBA-15.

30

## PATENTOVÉ NÁROKY

35 1. Způsob výroby vanadového katalyzátoru, vyznačující se tím, že se nejprve připraví roztok dusičnanu vanadylu kvantitativním vysrážením síranu barnatého z roztoku síranu vanadylu dusičnanem barnatým, pak se vzniklá sraženina oddělí, pak se ke získanému roztoku přidá močovina a hydroxid zirkoničitý, pak se vzniklá směs zahřívá pod refluxem po dobu 1 až 8 hodin, pak se kapalná fáze oddělí, pak se získaná pevná fáze promyje vodou, pak se suší při teplotě 80 až 120 °C po dobu 6 až 12 hodin a pak se žihá při teplotě 450 až 600 °C po dobu 4 až 8 hodin s nárůstem teploty 1 až 3 °C za minutu.

40

2. Způsob výroby podle nároku 1, vyznačující se tím, že se získaná pevná fáze suší a žihá v inertním plynu.

45