

ZAHÁJENÍ VÝROBY SYNTETICKÉHO HYDROTALCITU V ČESKÉ REPUBLICE

FRANTIŠEK KOVANDA^a, DAVID KOLOUŠEK^a,
RADKA KALOUSKOVÁ^b a ZDENĚK VYMAZAL^b

^aÚstav chemie pevných látek a ^bÚstav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: kovandaf@vscht.cz, koloused@vscht.cz, Radka.Kalouskova@vscht.cz, Zdenek.Vymazal@vscht.cz

Došlo dne 16.XI.2000

Klíčová slova: syntetický hydrotalcit, kamenec hlinito-amonový, stabilizace PVC, projekt MPO ČR

Obsah

1. Minerál hydrotalcit a jeho krystalová struktura
2. Příprava sloučenin typu hydrotalcitu
3. Možnosti využití sloučenin typu hydrotalcitu
4. Projekt MPO ČR č. PZ-CH/02
5. Závěr

1. Minerál hydrotalcit a jeho krystalová struktura

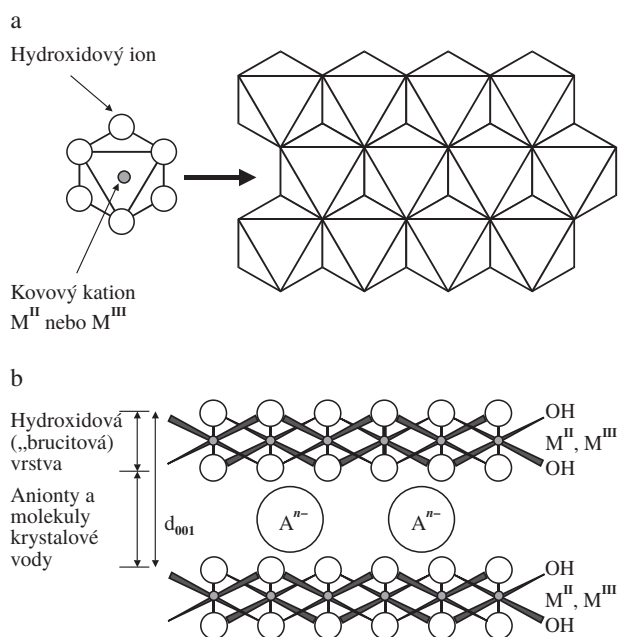
Hydrotalcit je poměrně vzácný přírodní minerál s vrstevnatou strukturou, jehož chemické složení lze vyjádřit vzorcem $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Krystalizuje ve dvou modifikacích – romboedrické, jejíž mineralogický název je hydrotalcit, a hexagonální, nazvané manasseit. Z krystalochemického hlediska je struktura hydrotalcitu odvozena z vrstevnaté struktury hydroxidu hořečnatého (brucitu), v němž jsou kationty Mg^{2+} oktaedricky koordinovány se šesti anionty OH^- . Oktaedrická seskupení $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^{4+}$ jsou navzájem dvojrozměrně propojena tak, že vytvářejí nekonečné ploché vrstvy o tloušťce 0,477 nm. Jednotlivé nad sebou uložené vrstvy jsou spojeny slabými vodíkovými vazbami. Ve struktuře hydrotalcitu je část hořečnatých kationtů Mg^{2+} v hydroxidových vrstvách izomorfně nahrazena hlinitými kationty Al^{3+} , a původně elektroneutrální brucitové vrstvy získávají pozitivní náboj, který je úměrný rozsahu substituce Al^{3+} za Mg^{2+} . Kladný náboj hydroxidových („brucitových“) vrstev je kompenzován nábojem aniontů nacházejících se spolu s molekulami krystalové vody v prostoru mezi vrstvami. V hydrotalcitu se tedy střídají kladně nabitě hydroxidové vrstvy o složení $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ s vrstvami hydratovaných aniontů $[(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$. V přírodě lze nalézt další minerály s analogicky utvářenou vrstevnatou strukturou (viz tab. I) obecného chemického složení $\text{M}_{1-x}^{II}\text{M}_x^{III}(\text{OH})_2\text{A}_{x/n}^{n-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde M^{II} značí dvojjazný kovový kation, M^{III} trojjazný kovový kation a A^{n-} n -vazný anion. Hodnota x je rovna podílu molárního zastoupení trojjazných kationtů v hydroxidových vrstvách, $\text{M}^{III}/(\text{M}^{II} + \text{M}^{III})$, a obvykle leží v rozmezí $0,25 \leq x \leq 0,33$. Vzhledem k tomu, že anionty

jsou v prostoru mezi vrstvami vázány poměrně slabě, může za určitých podmínek docházet k jejich výměně za jiné, a tyto sloučeniny pak vykazují aniontově-výměnné vlastnosti. Vedle přírodních minerálů existuje velký počet synteticky připravených sloučenin analogické krystalové struktury s různými kombinacemi kationtů M^{II} a M^{III} v hydroxidových vrstvách a rozličnými anionty A^{n-} interkalovanými v prostoru mezi vrstvami. Krystalová struktura těchto sloučenin je schematicky znázorněna na obr. 1. Takové sloučeniny bývají často

Tabulka I

Některé známé minerály s vrstevnatou strukturou typu hydrotalcitu (zkratky R a H značí romboedrickou nebo hexagonální symetrii)

Název	Chemický vzorec	Symetrie
Hydrotalcit	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	R
Manasseit	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H
Pyroaurit	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	R
Sjögrenit	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	H
Stichtit	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	R
Barbertonit	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H
Takovit	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	R
Meixnerit	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	R
Reevesit	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	R
Desautelsit	$\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	R



Obr. 1. Schematické znázornění struktury sloučenin typu hydrotalcitu; a – oktaedrická koordinace kovových kationtů M^{II} a M^{III} a uspořádání hydroxidových vrstev, b – vrstevnatá krystalová struktura sloučenin typu hydrotalcitu

označovány různými skupinovými názvy, např. jako sloučeniny typu hydrotalcitu („hydrotalcite-like compounds“), podvojně vrstevnaté hydroxidy („layered double hydroxides“), aniontové jíly („anionic clays“) apod. Podrobnější informace o těchto sloučeninách lze nalézt např. v pracích Cavanho a spol.¹, Zikmunda a Hrnčiarové², Vaccariho³ nebo Reichleho⁴.

2. Příprava sloučenin typu hydrotalcitu

Nejčastěji používaný způsob laboratorní přípravy hydrotalcitu je založen na srážecí reakci roztoku dusičnanu hořečnatého a dusičnanu hlinitého v zásaditém prostředí roztoku uhličitanu a hydroxidu sodného. Reakce probíhá za intenzivního míchání při pH suspenze přibližně 10. Vzniklá sraženina se nechá krystalizovat 18 hodin při teplotě 65 °C, pak se pevný produkt odfiltruje, promyje a vysuší⁵. Podobně lze hydrotalcit připravit srážecí reakcí z roztoku chloridu hořečnatého a chloridu hlinitého⁶. Postup výroby syntetického hydrotalcitu byl patentován v 60. letech japonskou firmou Kyowa Chemical Industry Co.⁷ Patentovaný postup spočívá ve smísení hlinité sloučeniny s hořečnatou sloučeninou v zásaditém vodném prostředí za přítomnosti uhličitanyových iontů při atmosférickém tlaku, teplotách 0 až 150 °C a pH nejméně 8. Jako možný zdroj hliníku jsou uvedeny hydroxid hlinitý, bazické uhličitany hlinité, alkoholáty hlinité a hlinitan a hlinité soli rozpustné ve vodě. Zdrojem hořčíku může být oxid hořečnatý, hydroxid hořečnatý, uhličitán hořečnatý a soli hořečnaté rozpustné ve vodě. Firma Kyowa se stala nejvýznamnějším světovým producentem hydrotalcitu, který prodává pod obchodním názvem Alcamizer.

V řadě dalších patentů je chráněna výroba hydrotalcitu, jejímž principem je reakce hlinitých sloučenin v suspenzi s hydroxidem, oxidem nebo uhličitánem hořečnatým. Příprava hydrotalcitu určeného pro farmaceutické účely založená na reakci hydroxidu hlinitého s hydroxidem hořečnatým v zásadité suspenzi za přítomnosti oxidu uhličitého a amoniaku nebo organické báze obsahující dusík je popsána v patentu firmy Anphar⁸. V patentu firmy Giulini⁹ je nárokována příprava hydrotalcitu reakcí gelu hydroxidu hlinitého s oxidem nebo hydroxidem hořečnatým v přítomnosti uhličitanyových aniontů. V patentu firmy Bayer¹⁰ je popsána příprava hydrotalcitu reakcí oxidu nebo hydroxidu hořečnatého s roztokem síranu nebo chloridu hlinitého v přítomnosti uhličitanu sodného. Postup přípravy hydrotalcitu popsáný v patentech firmy ALCOA^{11–13} je založen na reakci aktivovaného oxidu hořečnatého vzniklého kalcinací hydroxidu nebo uhličitanu hořečnatého při teplotách 500–900 °C s vodným roztokem obsahujícím ionty Al^{3+} , CO_3^{2-} a OH^- . Zdrojem mohou být hydroxid hlinitý nebo hlinitan sodný a hydroxid sodný, uhličitán sodný apod. V patentu firmy Huber¹⁴ je chráněna příprava hydrotalcitu krystalizujícího ve formě destiček, který vzniká za hydrotermálních podmínek při teplotách 170–190 °C reakcí oxidu nebo hydroxidu hořečnatého se směsí hydroxidu hlinitého a hlinitanu sodného ve vodné suspenzi v přítomnosti hydrogenuhličitanu sodného. Příprava hydrotalcitu založená na reakci roztoku hlinitanu alkalického kovu s hydratovaným uhličitánem nebo bazickým uhličitánem hořečnatým je nárokována v patentu¹⁵.

Při přípravě dalších sloučenin typu hydrotalcitu se rovněž

nejčastěji používá koprecipitační reakce roztoků solí (obvykle dusičnanů) kovových kationtů M^{II} a M^{III} v zásaditém prostředí uhličitánů nebo hydroxidů alkalických kovů podle postupu Reichleho⁵. Vzniklá sraženina se většinou nechá po určitou dobu krystalizovat, někdy i za hydrotermálních podmínek, pak se odfiltruje, promyje a vysuší. Aby vznikla uspořádaná hydrotalcitová struktura, měl by být vznikající hydroxid izomorfni s brucitem, např. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nebo $\text{Co}(\text{OH})_2$. Obecně platí, že velikosti kationtů M^{II} a M^{III} by neměly být příliš odlišné. Určitou modifikací přípravy sloučenin typu hydrotalcitu koprecipitační reakcí je indukovaná hydrolyza, kdy se jeden z dvojjazných kationtů během srážení postupně oxiduje (např. vzdušným kyslíkem) a ve vzniklém produktu se pak objeví jako kation M^{III} . Publikovány byly také metody přípravy sloučenin typu hydrotalcitu metodou sol-gel využívající hydrolyzy alkoholátů příslušných kovových kationtů^{16,17}.

Při aniontově-výměnných reakcích vykazují sloučeniny typu hydrotalcitu nejvyšší selektivitu vůči uhličitánovým aniontům⁴, tzn. jiné anionty jsou ze struktury hydrotalcitu uvolněny do okolního prostředí a anionty CO_3^{2-} se vážou v prostoru mezi hydroxidovými vrstvami. Příprava sloučenin typu hydrotalcitu obsahujících jiné než uhličitánové anionty je proto poněkud obtížnější, protože při syntéze za normálních podmínek se přednostně tvoří sloučeniny v uhličitánové formě. Pokud mají být připraveny produkty s jinými anionty, musí být syntéza prováděna v roztocích, z nichž byly odstraněny anionty CO_3^{2-} , a pod ochrannou atmosférou, která zabrání rozpouštění vzdušného CO_2 v reagující směsi. Takto lze syntetizovat i meziprodukt, do něhož je požadovaný anion vnesen následnou aniontově-výměnnou reakcí¹⁸.

Jiné anionty lze do struktury hydrotalcitu vnést i pomocí rehydratační reakce směsi oxidů, vzniklé termickým rozkladem prekurzoru připraveného v uhličitánové formě (případně prekurzoru obsahujícího jiné rozložitelné anionty jako NO_3^- , OH^- apod.). Při postupném zahřívání hydrotalcitu dochází nejprve při cca 200 °C k jeho dehydrataci, kdy jsou uvolněny molekuly krystalové vody vázané v prostoru mezi hydroxidovými vrstvami. Při dalším zvýšení teploty na cca 400–500 °C dochází k rozkladu hydroxidů a vázaných uhličitánových aniontů za současného uvolnění vody a oxidu uhličitého. Vrstevnatá krystalová struktura hydrotalcitu se hroutí a vzniká převážně amorfní směs oxidů Mg a Al nebo spíše oxid hořečnatý s neuspořádanou strukturou, v němž jsou náhodně distribuovány hlinité kationty^{19,20}. Zároveň dojde k dvoj- až trojnásobnému zvýšení specifického povrchu. Při dalším zvyšování kalcinační teploty postupně krystalizuje oxid hořečnatý (periklas) a hodnota specifického povrchu se opět snižuje. Při cca 900 °C dojde v pevné fázi ke spinelizační reakci za vzniku MgAl_2O_4 . Pokud je kalcinační produkt vzniklý tepelným rozkladem hydrotalcitu při teplotách přibližně 400–600 °C přiveden do kontaktu s roztokem, dojde k rehydratační reakci a obnovení vrstevnaté struktury hydrotalcitu, přičemž jsou do pevné fáze zabudovány anionty přítomné v roztoku. Takto lze získat strukturální analogy hydrotalcitu obsahující i velmi rozměrné anionty³. Tepelný rozklad sloučenin typu hydrotalcitu obsahujících jiné dvojjazné a trojjazné kationty než Mg^{2+} a Al^{3+} probíhá analogicky, pouze se v závislosti na chemickém složení mění teploty, kdy dochází k dehydrataci a tepelnému rozkladu těchto sloučenin. Na chemickém složení prekurzoru závisí do jisté míry i schopnost rehydratace a obnovení vrstevnaté krystalové struktury. Vhodným výběrem vstup-

ních surovin a syntetických postupů tedy lze připravit sloučeniny s různými kombinacemi kationtů M^{II} a M^{III} v hydroxidových vrstvách a rozličnými anionty A^{-} v prostoru mezi vrstvami.

3. Možnosti využití sloučenin typu hydrotalcitu

Poté, co byla syntéza sloučenin typu hydrotalcitu zvládnuta v průmyslovém měřítku, se z původně poměrně vzácných a technicky téměř bezvýznamných minerálů stala důležitá skupina syntetických anorganických sloučenin se širokým spektrem praktických aplikací. Poměrně rozsáhlé využití našly sloučeniny typu hydrotalcitu v heterogenní katalýze, kde slouží jako katalyzátory nebo prekurzory pro přípravu katalyzátorů řady chemických reakcí³. Např. Mg-Al hydrotalcit obsahující v hydroxidových vrstvách další kationty (např. Ni^{2+} , Cu^{2+} nebo Fe^{3+}) se používá jako katalyzátor při Baeyerově-Villigerově oxidaci ketonů. Častěji se však jako katalyzátory používají kalcinační produkty připravené termickým rozkladem prekurzorů na bázi sloučenin typu hydrotalcitu. Takto připravené katalyzátory mají dobře definovaný obsah a rovnoměrnou distribuci aktivních složek, poměrně velký specifický povrch a jsou tepelně stálé. Produkty vzniklé kalcinací různých sloučenin typu hydrotalcitu katalyzují např. alkylační, kondenzační a oxidační reakce, dehydrogenaci isopropanolu, syntézu citronitrilu a polymeraci ethylenu (katalyzátory Zieglerova typu). Velký průmyslový význam mají konverze vodního plynu na H_2 a CO_2 a nízkotlaká syntéza alkoholů, především methanolu ze syntézního plynu. Při přípravě katalyzátorů využitelných v těchto procesech po kalcinaci prekurzoru obsahujícího měďnaté kationty ještě následuje redukce Cu^{II} na Cu . Podobně při přípravě katalyzátorů pro hydrogenační reakce musí po kalcinaci prekurzoru na bázi Ni-Mg-Al hydrotalcitu následovat redukce Ni^{II} na Ni . Zajímavé jsou i možnosti využití kalcinovaných sloučenin typu hydrotalcitu při katalytickém rozkladu oxidu dusného a dalších oxidů dusíku. Někdy je do sloučenin typu hydrotalcitu vnesena katalyticky působící složka ve formě aniontu, buď přímo při syntéze nebo aniontovou výměnou. Alternativní cestou, jak získat sloučeninu v požadované aniontové formě, je již zmíněná rehydratační reakce směsi oxidů připravených tepelným rozkladem prekurzoru v karbonátové formě. Tímto způsobem lze do prostoru mezi hydroxidovými vrstvami zabudovat i velmi rozměrné anionty a připravit tzv. pilarované sloučeniny. Po případném tepelném zpracování je z nich pak možné získat katalyticky aktivní materiály s definovanou porozitou.

Sloučenin typu hydrotalcitu lze úspěšně využít i jako sorbentů různých látek z kapalně nebo plynné fáze. Jsou schopny vázat kyselinotvorné plyny, např. oxidy síry a dusíku, amoniak, merkaptany, sirovodík, případně i vodu. V důsledku bazické reakce povrchu částic hydrotalcitu mohou být použity k odstraňování látek z roztoků tvořících v zásaditém prostředí nerozpustné sloučeniny (např. kationtů těžkých kovů). Částice hydrotalcitu jsou schopny vázat i různé organické látky jako aminy, fenoly, oleje, barviva apod. Z tohoto důvodu se hydrotalcit přidává do některých pracích a čisticích prostředků. Pomocí rehydratační reakce lze kalcinovaným hydrotalcitem vázat i různé nežádoucí anionty z roztoků do pevné fáze.

Se sorpčními schopnostmi hydrotalcitu souvisí rovněž jeho farmaceutické využití v antacidních prostředcích regulu-

jících kyselost žaludečních šťáv, kde hydrotalcit působí jako látka sorbující kyselinu chlorovodíkovou. Ve farmacii je známé i použití sloučenin typu hydrotalcitu při léčbě nedostatku některých látek v organismu (např. Fe) nebo, po zabudování vhodných organických aniontů do krystalové struktury, jako látek s analgetickými nebo protizánětlivými účinky. V posledních letech byly publikovány i práce zabývající se využitím sloučenin typu hydrotalcitu v elektrochemii, kdy bylo využito vlastností interkalovaných aniontů např. při přenosu elektrického náboje, nebo při přípravě nanokompozitních materiálů, kdy byly do prostoru mezi hydroxidovými vrstvami zabudovány anionty, které následně polymerovaly. Takto byly připraveny např. vrstevnaté materiály, v nichž se střídají anorganické hydroxidové vrstvy s vrstvami polyvinylchloridu nebo polyvinylalkoholu.

Největší praktické využití našly syntetické sloučeniny typu hydrotalcitu v průmyslu zpracování polymerů, kde se přidávají buď do hmoty z důvodu snížení kyselosti, nebo do stabilizačních směsí určených pro zpracování polymerů obsahujících halogeny a uvolňujících halogenovodíky. Zároveň mohou sloučeniny typu hydrotalcitu působit jako retardéry hoření. Zvláště významné postavení zaujímá hydrotalcit jako součást stabilizačních systémů pro zpracování a aplikaci výrobků na bázi PVC. Výhodou hydrotalcitu je jeho ekologická nezávadnost. Stabilizátory obsahující hydrotalcit by mohly nahradit olovnaté tepelné stabilizátory zejména pro kabelářské aplikace a výrobky z neměkčeného PVC (potrubní systémy, stavební profily apod.) nebo alespoň významně snížit množství olova používaného v těchto stabilizátorech. Širšímu využití ekologicky nezávadných stabilizačních systémů obsahujících hydrotalcit v ČR zatím brání jejich vyšší cena ve srovnání s olovnatými stabilizátory.

4. Projekt MPO ČR č. PZ-CH/02

V posledních letech se na světovém trhu zvyšuje zájem o syntetický hydrotalcit a v odborném tisku se objevily zprávy o záměrech některých zahraničních firem vybudovat v západní Evropě nové kapacity na jeho výrobu. V ČR se hydrotalcit dosud nevyráběl.

V letech 1997–1999 byl na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze řešen projekt Ministerstva průmyslu a obchodu ČR č. PZ-CH/02 nazvaný „Výroba syntetického hydrotalcitu“. Cílem projektu bylo navrhnout technologii výroby syntetického hydrotalcitu využitelného do stabilizačních systémů pro zpracování polymerů a odzkoušet ji v poloprávnickém měřítku. Řešitelem projektu byl Ústav chemie pevných látek spolu s Ústavem polymerů VŠCHT, spoluřešitelem projektu byla firma Bystřicko-Povrchové úpravy a.s. Rožná nad Pernštejnem.

Projekt byl rozdělen do tří ročních etap. První etapa byla zaměřena především na laboratorní výzkum a jejím hlavním cílem bylo nalézt optimální podmínky pro přípravu hydrotalcitu požadované kvality s ohledem na plánované využití produktu jako součásti stabilizačních systémů pro zpracování polymerů. Byl navržen postup přípravy hydrotalcitu o složení $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot yH_2O$ založený na koprecipitační reakci roztoku síranu hořečnatého a roztoku síranu hlinitého nebo síranu hlinito-amonného v zásaditém prostředí roztoku uhličitanu sodného. Princip přípravy hydrotalcitu srážením

z roztoku soli dvojjazvého a trojjazvého kovu je sice známý již delší dobu, ale spíše než sírany se pro tento účel používají dusičnany, případně chloridy. Z běžných anorganických solí jsou však sírany obvykle cenově nejvýhodnější a rovněž ekologicky nepřijatelnější např. z hlediska odpadních vod.

Laboratorní syntéza hydrotalcitu byla prováděna v izotermním míchaném vsádkovém reaktoru o obsahu přibližně 1000 cm³. Síranový roztok obsahující hořečnaté a hlinité kationty byl postupně za stálého míchání přidáván do vytéperovaného roztoku uhličitanu sodného. Po reakci byl produkt odfiltrován, filtrační koláč promytím zbaven síranových iontů a vysušen. Byl sledován vliv poměru reagujících složek (Mg:Al), koncentrace vstupních roztoků, doby reakce, intenzity míchání, teploty a pH vznikající suspenze na kvalitu výsledného produktu. U připravených vzorků bylo sledováno chemické složení, fázová čistota na základě rentgenové difrakční analýzy a tepelně stabilizační účinnost produktu ve stabilizačním systému pro zpracování PVC. Tepelně stabilizační účinnost hydrotalcitu připraveného navrženým postupem byla ve směsích PVC srovnatelná s komerčním produktem (Alcamizer japonské firmy Kyowa).

Hlavním cílem následné etapy bylo ověřit navrhovaný postup syntézy hydrotalcitu v poloprovozních podmínkách a zahájit výstavbu poloprovozní linky s plánovanou kapacitou 10–20 tun ročně. Ve spolupráci s firmou Bystřicko-Povrchové úpravy a.s. Rožná nad Pernštejnem se poloprovozní linka začala budovat v areálu Chemické úpravy s.p. DIAMO, o.z. GEAM Dolní Rožínka. Během roku 1998 byl na základě výsledků laboratorních měření a předběžných poloprovozních experimentů navržen a zkonstruován srážecí reaktor o objemu 2 m³ a vybudovány uzly přípravy vstupních roztoků a filtrace a promývání produktu. Instalaci sušárny a některými dalšími dílčími úpravami vybudované linky vzniklo v roce 1999 kompletní zařízení, na němž byla ověřena navržená technologie výroby hydrotalcitu v poloprovozních podmínkách. Vedle původně navrženého vsádkového uspořádání byl úspěšně ověřen i režim současného dávkování vstupních roztoků do srážecího reaktoru, což je důležitou podmínkou kontinualizace procesu. Byla odzkoušena i možnost částečné recyklace promývacích vod, které lze opětovně použít k přípravě vstupních roztoků. Srážením hydrotalcitu ze síranových roztoků připravených ze síranu hořečnatého a kamence hlinito-amonného byl získán produkt v kvalitě, která vyhovuje jeho předpokládanému využití ve stabilizačních směsích pro zpracování PVC. Ve druhé polovině roku 1999 bylo na poloprovozní lince vyrobeno asi 6 tun produktu, který slouží pro akvizici účely.

V rámci projektu PZ-CH/02 byly zároveň řešeny i některé další výzkumné úkoly s cílem rozšířit možnosti využití syntetizovaného hydrotalcitu. Především byl navržen a poloprovozně ověřen postup hydrofobizace produktu. Dále byly připravené vzorky hydrotalcitu aplikovány do směsí PVC používaných k oplášťování elektrických kabelů a bylo zjištěno, že přítomnost hydrotalcitu neovlivňuje sledované elektrické vlastnosti. Tento poznatek je důležitý především proto, že použitím hydrotalcitu lze významně snížit obsah ekologicky nevýhodných olovnatých stabilizátorů používaných v těchto směsích. Vzorky hydrotalcitu syntetizované v poloprovozních podmínkách byly úspěšně odzkoušeny rovněž při zpracování polyolefinů. Ukázalo se, že limitujícím faktorem pro využití hydrotalcitu v této oblasti je dodržení distribuce velikosti

částic produktu. V laboratorním měřítku byly připraveny vzorky Mg-Zn-Al hydrotalcitu, který se jeví jako perspektivní pro použití v měkčených směsích PVC.

V rámci projektu PZ-CH/02 byly zahájeny i některé výzkumné práce související s využitím sloučenin typu hydrotalcitu v katalytických procesech. Byly připraveny produkty obsahující v hydroxidových vrstvách kationty přechodových kovů (Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺). Podle zatím získaných zkušeností lze z těchto sloučenin po zformování a následné kalcinaci připravit katalyzátory využitelné např. při spalování organických látek. Naměřené výsledky aktivit katalyzátorů jsou slibné a výzkum této problematiky pokračuje.

5. Závěr

V rámci projektu MPO ČR č. PZ-CH/02 byl navržen vlastní způsob přípravy syntetického hydrotalcitu založený na srážecí reakci síranových roztoků v zásaditém prostředí. Během let 1998 a 1999 byla v areálu Chemické úpravy s.p. DIAMO, o.z. GEAM Dolní Rožínka vybudována poloprovozní linka, která umožnila odzkoušet a optimalizovat navrženou technologii výroby hydrotalcitu v poloprovozních podmínkách. Jako suroviny pro výrobu hydrotalcitu lze místo komerčního síranu hlinitého použít kamence hlinito-amonného. V roce 1999 proběhlo certifikační řízení a na výrobek syntetický hydrotalcit vyráběný navrženým technologickým postupem byl vydán certifikát. Produkovaný hydrotalcit je využitelný jako součást stabilizačních systémů pro zpracování PVC. Při dodržení požadované distribuce velikosti částic produktu v provozních podmínkách ho lze použít i při zpracování polyolefinů.

Kolektiv řešitelů si dovoluje touto cestou poděkovat Ministerstvu průmyslu a obchodu ČR, protože bez jeho podpory by bylo mnohem obtížnější, pokud by se to vůbec kdy podařilo, dovést výzkumné a vývojové práce do zdárného konce.

LITERATURA

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.: Catal. Today 11, 173 (1991).
2. Zikmund M., Hrnčiarová K.: Chem. Listy 91, 169 (1997).
3. Vaccari A.: Catal. Today 41, 53 (1998).
4. Reichle W. T.: CHEMTECH 1986, 58.
5. Reichle W. T.: Solid State Ionics 22, 135 (1986).
6. Myiata S.: Clays Clay Miner. 28, 50 (1980).
7. Kumura T., Imataki N., Hasui K., Inoue T., Yasutomi K. (Kyowa Chemical Industry): US 3 539 306 (1970).
8. Spickett R. G. W., Mauri J. M., Puchades J. E. B. (Anphar S. A.): DE 29 05 256 (1979).
9. Grund H., Klehr P., Schanz K., Schwind A. (Giulini Chemie GmbH): DE 33 06 822 (1983).
10. Linke S. (Bayer AG): DE 33 46 943 (1983).
11. Misra C. (Aluminium Company of America): US 4 904 457 (1985).
12. Martin E. S., Pearson A. (Aluminium Company of America): WO 95/29874 (1995).

13. Martin E. S., Horn W. E., Stinson J. M., Cedro V. (Aluminium Company of America): WO 96/05140 (1996).
14. Preston B. W., Kosin J. A., Andrews C. R. (J. M. Huber Corporation): US 5 250 279 (1991).
15. Zikmund M., Hrnčiarová K., Hýbl Č. (Ústav anorganické chémie SAV): PV CS 2272-91.
16. Lopez T., Bosch P., Ramos E., Gomez R., Novaro O., Acosta D., Figueras F.: *Langmuir* 12, 189 (1996).
17. Diblitz K., Noweck K., Schiefler J., Brasch A. (RWE-DEA AG): WO 96/23727 (1996).
18. Drezdzon M. A.: *Inorg. Chem.* 27, 4628 (1988).
19. Hibino T., Yamashita Y., Kosuge K.: *Clays Clay Miner.* 43, 427 (1995).
20. Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J.: *J. Phys. Chem.* 100, 8535 (1996).

F. Kovanda^a, D. Koloušek^a, R. Kalousková^b, and Z. Vymazal^b (^a*Department of Solid State Chemistry, ^bDepartment of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Starting Production of Synthetic Hydrotalcite in the Czech Republic**

Synthetic hydrotalcite-like compounds (layered double hydroxides) are utilized in many practical applications, such as in polymer processing, heterogeneous catalysis, separation processes, and pharmacy. The methods used for preparation of hydrotalcite and hydrotalcite-like compounds are summarised in the paper. A new technology of production of synthetic hydrotalcite, based on coprecipitation of sulfate solutions, suitable for PVC stabilizer compositions was developed and tested on a pilot-plant scale. The product of required quality was obtained.