

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 307 189

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

*B01J 23/02* (2006.01)  
*B01J 23/38* (2006.01)  
*B01J 23/70* (2006.01)  
*B01J 35/02* (2006.01)  
*B01D 53/86* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-50**  
(22) Přihlášeno: **30.01.2017**  
(40) Zveřejněno: **07.03.2018**  
**(Věstník č. 10/2018)**  
(47) Uděleno: **24.01.2018**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **07.03.2018**  
**(Věstník č. 10/2018)**

(56) Relevantní dokumenty:

WO 2004096703 A; CN 101745394 A; CN 101664694 A; WO 9737760 A; WO 2007104403 A.

(73) Majitel patentu:  
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.  
v. i., Praha 8, CZ

(72) Původce:  
Ing. Galina Sádovská, Ph.D., Pardubice, CZ  
Ing. Petr Sazama, Ph.D., Praha 2, CZ

(74) Zástupce:  
INVENTIA s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na  
Bělidle 3, 150 00 Praha 5

(54) Název vynálezu:  
**Způsob výroby katalyzátorů perovskitové  
struktury, katalyzátory perovskitové  
struktury a jejich použití pro vysokoteplotní  
rozklad N<sub>2</sub>O**

(57) Anotace:  
Způsob výroby katalyzátorů perovskitové struktury pro vysokoteplotní rozklad N<sub>2</sub>O, které mají obecný vzorec A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>D<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> a kde A a B jsou vybrané ze skupiny sestávající z lanthanoidů, kovů alkalických zemin, kovů skupiny III.A a IV.A, přechodných kovů skupiny I.B, II.B, III.B, IV.B, VI.B, VIII.B a Bi; C a D jsou vybrané ze skupiny sestávající z přechodných kovů skupiny IV.B, V.B, VI.B, VII.B, VIII.B, lanthanoidů, Sn, Al a Sb; x a y jsou nezávislá čísla v rozmezí od 0 do 1 a δ je číslo určující nestechiometrii kyslíku nabývající hodnot v rozmezí od -0,1 do 0,5; který zahrnuje kroky míchání pevné fáze vodorozpustných solí kationtů A, B, C, a D s vodorozpustnou solí aniontu vybraného ze skupiny zahrnující uhličitan, hydrogenuhličitan, štavelan, síran, metafosforečnan, fosforečnan, hydroxid, dusitan, chroman a dichroman; homogenizace; přidání surfaktantu; míchání; filtrace suspenze, její sušení a kalcinace. Katalyzátory perovskitové struktury a jejich použití pro vysokoteplotní rozklad N<sub>2</sub>O.

CZ 307189 B6

## Způsob výroby katalyzátorů perovskitové struktury, katalyzátory perovskitové struktury a jejich použití pro vysokoteplotní rozklad N<sub>2</sub>O

### 5 Oblast techniky

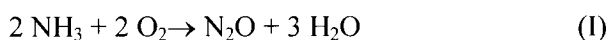
Předkládaný vynález se týká způsobu výroby katalyzátorů perovskitové struktury pro vysokoteplotní rozklad N<sub>2</sub>O. Vynález řeší totální eliminaci oxidu dusného na perovskitových katalyzátorech za vysokých teplot ve směsi plynu, které odpovídá složení pod Pt–Rh sítí při oxidaci amoniaku na NO ve výrobnách kyseliny dusičné. Vynález popisuje syntézní postupy katalyzátorů, jejich charakterizaci a katalytický účinek za podmínek výroby kyseliny dusičné (při teplotách nad 700 °C a průtoku plynu odpovídajícím GHSV 100 000 h<sup>-1</sup>). Dále se vynález týká katalyzátorů perovskitové struktury a jejich použití pro vysokoteplotní rozklad N<sub>2</sub>O.

15

### Dosavadní stav techniky

Oxid dusný (N<sub>2</sub>O) je velmi často nežádoucím produktem spalovacích procesů, v automobilech, 20  
teplárnách, spalovnách, v chemických výrobnách apod. Důvodem snahy o potlačení jeho produkce je jeho schopnost rozkládat ozon, díky čemuž působí jako skleníkový plyn, který je přibližně 310x horší nežli CO<sub>2</sub> (Global Warming Potential GWP = 310) v časovém horizontu 100 let. Z tohoto důvodu je snahou emise N<sub>2</sub>O snížit či zcela potlačit.

Jedním z trvalých producentů nežádoucího N<sub>2</sub>O je výroba kyseliny dusičné, při které vzniká oxid 25  
dusný jako nežádoucí produkt při nedokonalé oxidaci amoniaku podle rovnice (I):



Proto je velmi důležité nalézt vhodné katalyzátory, které by vzniklý N<sub>2</sub>O eliminovaly.

Stávající technologie výroby kyseliny dusičné nabízejí díky svému uspořádání 3 možné způsoby 30  
eliminace N<sub>2</sub>O, a to na primárním, sekundárním nebo terciárním stupni technologie. Odstranění N<sub>2</sub>O na primárním stupni vyžaduje takový katalyzátor, který by zamezil prvotnímu vzniku N<sub>2</sub>O při spalování amoniaku na Pt/Rh katalytických sítích, což se doposud nepodařilo. Sekundární stupeň nabízí využití prostoru přímo pod Pt/Rh sítí pro umístění katalyzátoru, který však musí odolat vysokým teplotám a specifickému složení korozního plynu vzniklého oxidací amoniaku. 35  
Terciární stupeň znamená zařazení dalšího reaktoru, tudíž investici, pro umístění katalyzátoru na závěr technologie výroby HNO<sub>3</sub> a rozklad N<sub>2</sub>O v koncových odplynech.

S ohledem na konstrukční uspořádání stávajících výroben kyseliny dusičné a dosavadní výsledky 40  
výzkumu katalyzátorů pro jednotlivé stupně se jako nejvhodnější jeví vysokoteplotní katalytický rozklad N<sub>2</sub>O na molekulární kyslík a dusík přímo pod Pt/Rh sítí na tzv. sekundárním stupni.

Pro vysokoteplotní rozklad N<sub>2</sub>O jsou známy katalyzátory na bázi oxidů kovů, oxidy kovů na nosičích a kovy iontově vyměněné v zeolitech.

45 V katalytických reakcích jsou často využívány hlinito–křemičitany, a rovněž pro vysokoteplotní rozklad byly tyto materiály testovány. V DE19805202 je uváděn pro rozklad N<sub>2</sub>O katalyzátor na bázi kordieritu dopovaný V, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Bi, Ca, Zn, Al, Mg pracující při 800 až 1000 °C, avšak bez popisu přípravy a příslušných výsledků katalytických testů.

50 Zeolit ferrierit s Si/Al=27,5 byl podroben iontové výměně v roztoku síranu železnatého ve WO2012025630, a byl testován při teplotě 850 °C s konverzí přes 99 %. Aplikace zeolitického katalyzátoru v průmyslových podmínkách však vyžaduje vysokou stabilitu z důvodu rychlého nárůstu teploty a vlastní katalytickou funkčnost při teplotách přesahujících i 900 °C. Kvůli

vysokému obsahu H<sub>2</sub>O ve strukturách zeolitu a nízké teplotní stabilitě ferrieritu je životnost tohoto katalyzátoru nízká, je tedy zcela nevyhovující pro průmyslovou aplikaci.

5 WO0202230 popisuje použití oxidu ceričitého jako katalyticky aktivního nosiče (alumina a MgO jsou zcela inertní). Dokument uvádí syntézu a funkčnost katalyzátorů o složení 0,1 až 10 mol Co<sub>(3-x)M<sub>x</sub>O<sub>4</sub></sub>, kde M je Fe nebo Al a x = 0–2, na nosiči CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a MgO s možnou příměsí 0,01 až 2 % hmotn. ZrO<sub>2</sub>. Ze srovnání katalyzátorů pracujících při 900 °C, 5 bar a GHSV = 55 000 – 110 000 h<sup>-1</sup> vyplývá, že konverze N<sub>2</sub>O na katalyzátoru Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–CeO<sub>2</sub> 0,2% ZrO<sub>2</sub> napomáhá snížení degradace aktivity katalyzátoru v čase, a je okolo 95 % i po 100 dnech, zatímco katalyzátory Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> a Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> na MgO nosiči ztrácí většinu své aktivity po několika dnech fungování. U katalyzátorů s obsahem kobaltu však vyvstává podezření, že tento kov může působit jako katalytický jed pro Pt/Rh síta, tudíž je rovněž nevhodný pro průmyslové aplikace při výrobě kyseliny dusičné.

15 Dokument US2009130010 uvádí katalyzátory s obsahem vzácných kovů Rh, Rh/Pd nebo Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na nosičích ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo TiO<sub>2</sub>. Nejlépe pracující katalyzátory s 0,6 % Rh jsou však schopny rozkládat při 880 °C jen 80 % N<sub>2</sub>O vzniklého ze spalování amoniaku.

20 Impregnace kobaltu a ceru různými impregnačními postupy na keramický základ MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vypálený při 1200 °C vede dle dokumentu US2010209325 k přípravě katalyzátorů s aktivitou kolem 90 % při teplotě 800 °C. Opět je zde přítomen kobalt, který by mohl migrovat do Pt/Rh sít, a tím snižovat jejich katalytickou aktivitu.

25 Spinel uvedený v US6723295 byl připraven kalcinací CuO, ZnO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a jeho katalytická aktivita byla sledována pouze při 750 °C a po 21 dnech vykazuje konverzi maximálně 68 %. Tentýž katalyzátor o složení 16–20–64 % či 18–20–62 % CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který je předmětem WO2005000738(A1), neumožňuje úplnou eliminaci vzniklého N<sub>2</sub>O ve výstupních plynech ani při teplotě 980 °C.

30 Srážením z roztoků dusičnanů železa a hliníku byly připraveny katalyzátory na bázi směsných oxidů Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v odborném článku autorů Giecko a spol. (Giecko G., Borowiecki T., Gac W., Kruk J.: *Catalysis Today*, 2008, 137, 403–9) poskytujících při teplotě 750 °C konverzi N<sub>2</sub>O ve výši 95%.

35 Rovněž jsou v odborné literatuře uváděny jako slibné funkční materiály katalyzátory na bázi hexaaluminátů (Santiago M., Pérez–Ramírez J.: *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 1704–9) mající vzorec ABAAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (kde A = La, Ba, B = Mn, Fe, Ni), které byly připraveny srážením z roztoku dusičnanů uhličitanem amonným. Autoři uvádí konverzi 95% N<sub>2</sub>O při teplotě 830 °C a GHSV = 30 000 mL/h g.

40 Perovskitové katalyzátory s obsahem kovů La–Ni, La–Ni–Cu, La–Ni–Co nanosené na honeycomb nosič WO2007104403 jsou schopny dosáhnout při 900 °C 95% konverze N<sub>2</sub>O na molekulární dusík a kyslík. Ovšem příprava těchto katalyzátorů opět využívá toxického etylenglykolu a není proto vhodná pro průmyslové aplikace. Použití toxických surovin není průmyslově aplikovatelné.

#### Podstata vynálezu

50 Předkládaný vynález se týká katalyzátorů perovskitového typu, postupu jejich výroby a jejich použití pro vysokoteplotní rozklad N<sub>2</sub>O, přičemž výroba probíhá bez použití toxického etylenglykolu a je tudíž vhodná pro průmyslové aplikace. Tento syntézní postup je proveditelný v průmyslovém měřítku a zaručuje požadovanou perovskitovou strukturu s vysokým katalytickým účinkem při rozkladu N<sub>2</sub>O za vysokých teplot. Výsledky katalytických testů potvrzují úplnou  
55 eliminaci N<sub>2</sub>O při teplotách nad 700 °C v průtoku směsi plynů o složení odpovídajícímu

spalování amoniaku. Zástupci katalyzátorů ze stavu techniky byly porovnány s připravenými katalyzátory za totožných podmínek, přičemž toto testování potvrdilo vysokou účinnost katalyzátorů perovskitového typu.

- 5 Předmětem předkládaného vynálezu je způsob výroby katalyzátorů perovskitové struktury pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$ , které mají obecný vzorec  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}O_{3-\delta}$  a kde A a B jsou vybrané ze skupiny sestávající z lanthanoidů, kovů alkalických zemin, kovů skupiny III.A a IV.A, přechodných kovů skupiny LB, II.B, III.B, IV.B, VI.B, VIII.B a Bi;
- 10 C a D jsou vybrané ze skupiny sestávající z přechodných kovů skupiny IV.B, V.B, VI.B, VII.B, VIII.B, lanthanoidů, Sn, Al a Sb;

x a y jsou nezávislá čísla v rozmezí od 0 do 1 a  $\delta$  je číslo určující nestechiometrii kyslíku nabývající hodnot v rozmezí od -0,1 do 0,5;

kterýžto způsob zahrnuje následující kroky:

- 15 i) pevné fáze vodorozpustných solí kationtů A, B, C a D ve vzájemném stechiometrickém poměru se smíchají s 1,1 až 1,4násobkem vodorozpustné soli aniontu vybraného ze skupiny zahrnující uhličitán, hydrogenuhličitán, šřavelan, síran, metafosforečnan, fosforečnan, hydroxid, dusitan, chroman a dichroman;

ii) výsledná směs se homogenizuje;

- 20 iii) k homogenizované směsi se přidá vodný roztok surfaktantu o koncentraci v rozmezí od 5 do 80 % (hmotn.) v množství do 10 % hmotn. z celkové hmotnosti homogenizovaných solí z kroku ii), s výhodou 3 až 5 % hmotn. z celkové hmotnosti homogenizovaných solí, nejvýhodněji 4 % hmotn. z celkové hmotnosti homogenizovaných solí, a výsledná směs se míchá po dobu 10 až 40 minut, s výhodou po dobu 20 minut, za vzniku pasty;

- 25 iv) pasta z kroku iii) se nechá doreagovat volným stáním při laboratorní teplotě po dobu alespoň dvou hodin, s výhodou po dobu 14 hodin;

v) doreagovaná pasta z kroku iv) se rozmíchá ve vodě za vzniku suspenze, s výhodou je množství vody alespoň pětínásobkem objemu doreagované pasty;

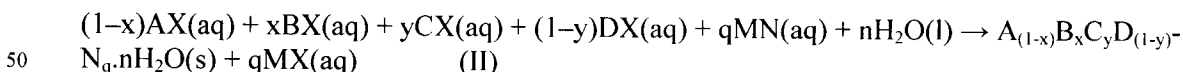
vi) suspenze z předchozího kroku se přefiltruje, pevná fáze se popřípadě dále promyje vodou a případně odstředí, přičemž promytí vodou a případné odstředění se může několikrát opakovat;

- 30 vii) pevná fáze z předchozího kroku se usuší při teplotě v rozmezí od 100 do 150 °C, s výhodou po dobu alespoň jedné hodiny;

viii) usušená pevná fáze se rozemele na prášek a kalcinuje při teplotě alespoň 900 °C po dobu nejméně 2 hodin.

- 35 Vodorozpustnou solí kationtů A, B, C a D, stejně jako vodorozpustnou solí aniontu (tzv. aniontové srážedlo) vybrané ze skupiny zahrnující uhličitán, hydrogenuhličitán, šřavelan, síranu, metafosforečnan, fosforečnan, hydroxid, dusitan, chroman a dichroman, se rozumí sůl, jejíž rozpustnost ve vodě je vyšší než 0,1 mol/L při 20 °C.

- 40 Vzájemným stechiometrickým poměrem pevné fáze vodorozpustných solí kationtů se rozumí takový poměr množství jednotlivých reaktantů, který kompletně zreaguje na daný katalyzátor perovskitového typu, tedy například při přípravě katalyzátoru vzorce  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  budou vzájemné molární poměry kationtů vstupních vodorozpustných solí La, Sr a Mn v poměru 1:1:2. Principem výroby je míchání solí příslušných kationtů rozpustných ve vodě spolu se stechiometrickým nadbytkem solí aniontu, tvořícího s kationtem málo rozpustnou sůl s rozpustností pod 0,01 mol/L při 20 °C. V této soustavě látek dochází s přidávkem malého množství vody k částečnému rozpuštění soli kationtů a jeho okamžité reakci s aniontem částečně rozpuštěného aniontového srážedla za vzniku málo rozpustné látky. K usnadnění parciálního rozpouštění a srážení je přidána povrchově aktivní látka – surfaktant. Proces lze popsat obecnou rovnicí (II),



kde X je nezávisle anion, tvořící s A, B, C nebo D vodorozpustnou sůl dle výše uvedené definice, N je anion vybraný ze skupiny zahrnující uhličitán, hydrogenuhličitán, šťavelan, síran, metafosforečnan, fosforečnan, hydroxid, dusitan, chroman a dichroman, M je kationt tvořící s N vodorozpustnou sůl MN odpovídající výše uvedené definici.

5

Vzniklé rozpustné soli MX se následně vymyjí a odfiltrují. Zbývá pevná fáze  $A_{(1-x)}B_xC_yD_{(1-y)}N_q \cdot nH_2O$  se po usušení kalcinuje za teploty umožňující únik krystalové vody a těkavých složek za vzniku oxidu kationtů se strukturou perovskitu. Základní podmínkou tohoto postupu je tedy vznik nerozpustné soli kationtů, který původně tvořil jinou rozpustnou sůl. Rozpustné soli kationtů pak musí při částečném rozpuštění přijít do styku s částečně rozpuštěnou solí aniontu, který s kationtem vytvoří nerozpustnou sůl.

10

Ve výhodném provedení způsobu výroby katalyzátorů perovskitové struktury pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$  je lanthanoidem La a/nebo Ce, kovem alkalických zemin je Mg, Ca a/nebo Sr, přechodným kovem LB skupiny je Cu a/nebo Ag, přechodným kovem II.B skupiny je Zn a/nebo Cd, přechodným kovem III.B skupiny je Y, přechodným kovem IV.B skupiny je Ti a/nebo Zr, přechodným kovem VI.B skupiny je Cr, Mo a/nebo W, přechodným kovem VII.B skupiny je Mn a přechodným kovem VIII.B skupiny je Fe, Co a/nebo Ni, kovem skupiny III.A je Al a/nebo Tl a kovem skupiny IV. A je Ge, Sn a/nebo Pb. Ve výhodnějším provedení je A je vybraný ze skupiny sestávající z La, Ba, Zn, Ca, Zr, Cu, Cr, Y, Ce, Mg, Tl, Pb, Ag; B je vybraný ze skupiny sestávající z Sr, Cu, Co, Ge, Ni, Ti, Cd, La, Ce; C a D je vybraný ze skupiny sestávající z Mn, Al, Ce, Co, Sn, Sb, V, Fe, Zr, W, Mo.

15

20

Nejvýhodněji je způsobem výroby katalyzátorů perovskitové struktury pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$  výše uvedený způsob výroby látek vybraných ze skupiny sestávající z  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $LaMnO_3$ ,  $Zn_{0,5}Cu_{0,5}AlO_3$ ,  $Ca_{0,7}Cu_{0,3}MnO_3$ ,  $Zn_{0,5}Sr_{0,5}Ce_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Zr_{0,5}Co_{0,5}CeO_3$ ,  $LaGe_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ ,  $Cr_{0,8}Ni_{0,2}CeO_3$ ,  $Mg_{0,5}Sr_{0,5}SnO_3$ ,  $PbTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}ZrO_3$ ,  $Mg_{0,5}Cd_{0,5}WO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $CuMnO_3$ ,  $YCoO_3$ ,  $CeCoO_3$ ,  $LaSbO_3$ ,  $Y_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $MgTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $TiVO_3$ ,  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$ ,  $CaTi_{0,8}Ce_{0,2}O_3$ ,  $Ca_{0,7}Ce_{0,3}MnO_3$ ,  $AgCe_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ,  $Pb_{0,2}La_{0,8}MoO_3$ , zejména  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  a  $LaMnO_3$ .

25

30

Ve výhodném provedení je délka homogenizace směsi v kroku ii) alespoň 5 minut, s výhodou 5 až 20 minut.

35

Ve výhodném provedení je surfaktant vybraný ze skupiny nepěnivých neionogenních tenzidů obsahujících  $-OH$  nebo  $-NH_2$  koncové skupiny, zahrnující ethoxylované (C1 až C12) alifatické alkoholy, ethoxylované (C16 až C21) mastné kyseliny, s výhodou (C16 až C18) mastné kyseliny, polyoxyetyleny, estery (C12 až C20) karboxylových kyselin, polyetylenové glykolové estery, s výhodou je surfaktantem polyethylenglykol o  $M_w$  v rozmezí od 200 do 800, nejvýhodněji je surfaktantem PEG-400.

40

Surfaktant je ve formě 5 až 80% (hmotn.) vodného roztoku, s výhodou 30 až 70% (hmotn.) vodného roztoku, výhodněji 40 až 60% (hmotn.) vodného roztoku.

45

Vodorozpustné soli kationtů A, B, C a D jsou vybrané ze skupiny zahrnující soli anorganických kyselin, organických monokarboxylových, dikarboxylových a trikarboxylových (C1 až C10) kyselin, a (C1 až C4) alkoxidové soli, s výhodou jsou vodorozpustnými solemi kationtů A, B, C a D jejich sírany, uhličitany, halogenidy, dusičnany, fosforečnany, acetáty, mravenčany, citráty, oxaláty, laktáty, šťavelany, ethoxydy, nejvýhodněji jsou vodorozpustnými solemi kationtů A, B, C a D jejich dusičnany, sírany, chloridy, fosforečnany a uhličitany.

50

Vodorozpustná sůl aniontu vybraného ze skupiny zahrnující uhličitán, hydrogenuhličitán, šťavelan, síran, metafosforečnan, fosforečnan, hydroxid, dusitan, chroman a dichroman v kroku i) má s výhodou kation vybraný ze skupiny zahrnující  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , výhodněji je

vodorozpustnou solí uhličitán sodný, uhličitán amonný, šťavelan sodný, šťavelan draselný nebo šťavelan amonný.

5 V jiném výhodném provedení způsobu podle předkládaného vynálezu krok sušení pevné fáze v kroku vii) proběhne při teplotě 120 °C, s výhodou po dobu alespoň dvou hodin.

10 V jiném výhodném provedení způsobu podle předkládaného vynálezu kalcinace v kroku viii) proběhne při teplotě v rozmezí od 900 °C do 1000 °C, s výhodou při teplotě 950 °C, výhodněji po dobu 4 hodin.

10 Předmětem předkládaného vynálezu je dále katalyzátor perovskitové struktury obecného vzorce  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}O_{3-\delta}$  pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$ , kde A a B jsou vybrané ze skupiny sestávající z lanthanoidů, kovů alkalických zemin, kovů skupiny III.A a IV.A, přechodných kovů skupiny I.B, II.B, III.B, IV.B, VI.B, VIII.B a Bi;

15 C a D jsou vybrané ze skupiny sestávající z přechodných kovů skupiny IV.B, V.B, VI.B, VII.B, VIII.B, lanthanoidů, Sn, Al a Sb;

a přičemž x a y jsou nezávislá čísla v rozmezí od 0 do 1 a  $\delta$  určuje nestechiometrii kyslíku a nabývá hodnot od -0,1 do 0,5,

20 a přičemž látkou obecného vzorce  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}O_{3-\delta}$  není  $BaMnO_3$ ,  $CuMnO_3$ ,  $YCoO_3$ ,  $CeCoO_3$ ,  $LaSbO_3$ ,  $Y_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $MgTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $TiVO_3$ ,  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$ ,  $CaTi_{0,8}Ce_{0,2}O_3$ ,  $Ca_{0,7}Ce_{0,3}MnO_3$ ,  $AgCe_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ,  $Pb_{0,2}La_{0,8}MoO_3$ .

25 Ve výhodném provedení je lanthanoidem La a/nebo Ce, kovem alkalických zemin je Mg, Ca a/nebo Sr, přechodným kovem I.B skupiny je Cu a/nebo Ag, přechodným kovem II.B skupiny je Zn a/nebo Cd, přechodným kovem III.B skupiny je Y, přechodným kovem IV.B skupiny je Ti a/nebo Zr, přechodným kovem VI.B skupiny je Cr, Mo a/nebo W, přechodným kovem VII.B skupiny je Mn a přechodným kovem VIII.B skupiny je Fe, Co a/nebo Ni, kovem skupiny III.A je Al a/nebo Tl a kovem skupiny IV.A je Ge, Sn a/nebo Pb.

30 Ve výhodnějším provedení je A je vybraný ze skupiny sestávající z La, Ba, Zn, Ca, Zr, Cu, Cr, Y, Ce, Mg, Tl, Pb, Ag; B je vybraný ze skupiny sestávající z Sr, Cu, Co, Ge, Ni, Ti, Cd, La, Ce; C a D je vybraný ze skupiny sestávající z Mn, Al, Ce, Co, Sn, Sb, V, Fe, Zr, W, Mo.

35 Ve výhodném provedení je katalyzátor perovskitové struktury pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$  vybraný ze skupiny sestávající z  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $LaMnO_3$ ,  $Zn_{0,5}Cu_{0,5}AlO_3$ ,  $Ca_{0,7}Cu_{0,3}MnO_3$ ,  $Zn_{0,5}Sr_{0,5}Ce_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Zr_{0,5}Co_{0,5}CeO_3$ ,  $LaGe_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ ,  $Cr_{0,8}Ni_{0,2}CeO_3$ ,  $Mg_{0,5}Sr_{0,5}SnO_3$ ,  $PbTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}ZrO_3$ ,  $Mg_{0,5}Cd_{0,5}WO_3$ .

V nejvýhodnějším provedení je katalyzátorem perovskitové struktury  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  a  $LaMnO_3$ .

40 Předmětem předkládaného vynálezu je rovněž použití katalyzátorů perovskitové struktury obecného vzorce  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}O_{3-\delta}$  podle předkládaného vynálezu, kde A a B jsou vybrané ze skupiny sestávající z lanthanoidů, kovů alkalických zemin, kovů skupiny III.A a IV.A, přechodných kovů skupiny I.B, II.B, III.B, IV.B, VI.B, VIII.B a Bi;

C a D jsou vybrané ze skupiny sestávající z přechodných kovů skupiny IV.B, V.B, VI.B, VII.B, VIII.B, lanthanoidů, Sn, Al a Sb;

45 a přičemž x a y jsou nezávislá čísla v rozmezí od 0 do 1 a  $\delta$  určuje nestechiometrii kyslíku a nabývá hodnot od -0,1 do 0,5,

a přičemž látkou obecného vzorce  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}O_{3-\delta}$  není  $BaMnO_3$ ,  $CuMnO_3$ ,  $YCoO_3$ ,  $CeCoO_3$ ,  $LaSbO_3$ ,  $Y_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $MgTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $TiVO_3$ ,  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$ ,  $CaTi_{0,8}Ce_{0,2}O_3$ ,  $Ca_{0,7}Ce_{0,3}MnO_3$ ,  $AgCe_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ,  $Pb_{0,2}La_{0,8}MoO_3$ ;

50 pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$ . Vysokoteplotním rozkladem  $N_2O$  se rozumí rozklad  $N_2O$  při teplotách nad 700 °C, s výhodou při teplotách nad 850 °C, nejvýhodněji při teplotách nad 900 °C.

Katalyzátory perovskitového typu, připravené způsobem podle předkládaného vynálezu, jsou vysoce tepelně stabilní a dlouhodobě aktivní při rozkladu oxidu dusného při teplotách převyšujících 700 °C za podmínek odpovídajících spalování amoniaku při výrobě kyseliny dusičné. Uvedený postup neobsahuje toxické látky jako postupy známé ze stavu techniky, je ekonomicky výhodný a zaručuje požadovanou perovskitovou strukturu, lze jej proto aplikovat v průmyslovém měřítku.

#### Objasnění výkresů

Obrázek 1: XRD difraktogram katalyzátoru LSM–P1 připraveného podle Příkladu 1

Obrázek 2: XRD difraktogram katalyzátoru LSM–P2 připraveného podle Příkladu 2

Obrázek 3: XRD difraktogram katalyzátoru LSM–P3 připraveného podle Příkladu 3

Obrázek 4: XRD difraktogram katalyzátoru LSM–P4 připraveného podle Příkladu 4

Obrázek 5: XRD difraktogram katalyzátoru LSM–P5 připraveného podle Příkladu 5

Obrázek 6: XRD difraktogram katalyzátoru LSM–P6 připraveného podle Příkladu 6

#### Příklady uskutečnění vynálezu

*Příklad 1: Příprava  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  z chloridu lanthanitého za přítomnosti hexahydrátu uhličitanu sodného*

8,6 g  $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ , 7,8 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , 4,9 g  $Sr(NO_3)_3$  a 32,9 g  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  bylo mícháno v automatické achátové misce po dobu 10 min. Poté byl přikapáván 50% vodný roztok polyetylen glykolu PEG–400 do vzniku pasty (cca 5 ml). Tato byla míchána dalších 20 min. Vzniklý meziprodukt byl ponechán v klidu na vzduchu přes noc a následující den byl rozmíchán ve vodě do vzniku suspenze umožňující převod do nádobek na odstředění, případně přelití na filtrační přepážku. Následovalo oddělení pevné fáze od roztoku (odstředění, filtrace) a opakované promytí vodou a separace pevné fáze. Tato byla sušena 2 h při 120 °C, rozetřena na prášek a kalcinována 4 h při 950 °C. Výsledný katalyzátor  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  (označený LSM–P1) byl tlakem zformován do granulí a použit pro katalytické testy. Výsledek rentgenové difrakce připraveného katalyzátoru je uveden na Obr. 1.

*Příklad 2: Příprava  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  z chloridu lanthanitého za přítomnosti hexahydrátu uhličitanu sodného a bezvodého uhličitanu sodného*

8,6 g  $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ , 7,8 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , 4,9 g  $Sr(NO_3)_3$  a 16,5 g  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  a 6,1 g  $Na_2CO_3$  bylo mícháno v automatické achátové misce po dobu 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 1 a získán katalyzátor  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  (označený LSM–P2). Výsledek rentgenové difrakce připraveného katalyzátoru je uveden na Obr. 2.

*Příklad 3: Příprava  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  z uhličitanu lanthanitého za přítomnosti hexahydrátu uhličitanu sodného a bezvodého uhličitanu sodného*

5,5 g  $La_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ , 7,8 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$ , 4,9 g  $Sr(NO_3)_3$  a 10,9 g  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  a 4,04 g  $Na_2CO_3$  bylo mícháno v automatické achátové misce po dobu 10 min. Následně byl opakován

postup dle Příkladu 1 a získán katalyzátor  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  (označený LSM–P3). Výsledek rentgenové difrakce připraveného katalyzátoru je uveden na Obr. 3.

5 *Příklad 4: Příprava  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  z dusičnanu lanthanitého za přítomnosti štávelanu sodného*

10 10,0 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 7,8 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 4,9 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$  a 19,4 g  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Poté byl přikapáván 50% roztok polyetylen glykolu PEG–400 (cca 10 ml) do vzniku pasty. Tato byla míchána po celkovou dobu i s homogenizací dávající 30 min. Meziprodukt byl ponechán přes noc na vzduchu a následující den byl rozmíchán ve vodě. Suspenze byla odstředěna a opakovaně promyta vodou a odstředěna. Vzniklá tuhá fáze byla sušena 2 h při 120 °C, rozetřena na prášek a kalcinována 4 h při 950 °C. Výsledný katalyzátor  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  (označený LSM–P4) byl tlakem zformován do granulí a použit pro katalytické testy. Výsledek rentgenové difrakce připraveného katalyzátoru je uveden na Obr. 4.

*Příklad 5: Příprava  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  z dusičnanu lanthanitého za přítomnosti štávelanu amonného*

20 5,0 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3,9 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2,5 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$  a 8,2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  (označený LSM–P5). Výsledek rentgenové difrakce připraveného katalyzátoru je uveden na Obr. 5.

25 *Příklad 6: Příprava  $\text{LaMnO}_3$  z dusičnanu lanthanitého za přítomnosti štávelanu sodného*

30 17,3 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 6,8 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a 13,4 g  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $\text{LaMnO}_3$  (označený LSM–P6). Výsledek rentgenové difrakce připraveného katalyzátoru je uveden na Obr. 6.

35 *Srovnávací příklad 1: Příprava katalyzátoru  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ –SP1)*

Impregnace rhodia na  $\alpha$ -aluminu byla provedena dle patentu EP1586365 ( $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ –SP1).

40 *Srovnávací příklad 2: Příprava katalyzátoru spinel  $\text{Cu-Zn-Al}$  ( $\text{CZA}$ –SP2)*

Spinel  $\text{Cu-Zn-Al}$  ( $\text{CZA}$ –SP2) byl připravený podle patentu US2007/0098613A1 kalcinací  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

45 *Srovnávací příklad 3: Příprava katalyzátoru 0,9%  $\text{Fe}$  na ferrieritu ( $\text{Fe}$ –FER–SP3)*

Vzorek katalyzátoru 0,9%  $\text{Fe}$  na ferrieritu ( $\text{Fe}$ –FER–SP3), který složením odpovídá patentovým nárokům v dokumentu WO2012025630, byl připraven postupem uvedeným v (Sádovská G., Tábor E., Szama P., Lhotka M., Bernauer M., Sobalík Z.: *Cat. com.*, 2017, 89, 133–137), tedy impregnační granulí parentního zeolitu (ferrierit,  $\text{Si}/\text{Al}=22$ ), předsušeného 4 h při 120 °C roztokem  $\text{FeCl}_3$  v acetylacetonu. Po 12 h byl vzorek usušen na vzduchu a podroben vakuovému rozkladu 1 h při 100 °C a 3 h při 350 °C. Následně byl ochlazen na pokojovou teplotu, promyt destilovanou vodou a kalcinován 12 h při 450 °C a 4 h při 950 °C.



Srovnávací příklad 4: *Příprava katalyzátoru 70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeAl-SP5)*

Směsný dvoufázový oxid obsahující železo a aluminu (FeAl-SP5) byl připraven podle článku (Giecko G., Borowiecki T., Gac W., Kruk J.: *Catalysis Today*, 2008, 137, 403–9).

5

Srovnávací příklad 5: *Příprava katalyzátoru Hexaaluminát LaFeAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (LFA-SP6)*

Hexaaluminát La-Fe-Al (LFA-SP6) byl připraven srážením z roztoku dusičnanů daných kovů dle publikace (Santiago M., Pérez-Ramírez J.: *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 1704–9).

10

Příklad 7: *Testování účinnosti katalyzátoru z Příkladu 1*

Směs plynů o složení 1000 ppm N<sub>2</sub>O, 0,5% NO, 2% O<sub>2</sub> a 10 % H<sub>2</sub>O v He procházela křemenným reaktorem pod tlakem 1 bar, se zatížením GHSV = 100 000 h<sup>-1</sup> (kontaktní čas 0,003 s) přes katalytické lože obsahující katalyzátor Příklad 1. Po dosažení teploty 900 °C tato následně klesala po kroku 50 °C s izotermou na dané teplotě po dobu 1 h. Složení výstupní směsi vykazovalo 100 % eliminaci N<sub>2</sub>O v celém teplotním intervalu.

15  
20Příklad 8: *Testování účinnosti katalyzátorů z Příkladů 2 až 6*

Katalytický test popsaný v Příkladu 7 byl aplikován na ostatní perovskitové katalyzátory připravené v Příkladech 2 až 6, které za daných podmínek rovněž zcela eliminovaly přítomnost N<sub>2</sub>O ve směsi plynů.

25

Příklad 9: *Porovnání účinnosti katalyzátorů*

Katalyzátory připravené podle Příkladu 1 až 6 a také Srovnávacího příkladu 1 až 5 byly podrobeny katalytickým testům ve stejné směsi plynů o stejném průtoku, jak je uvedeno v Příkladu 7, ale pro nižší objem vzorku poskytující vyšší zatížení GHSV = 350 000 h<sup>-1</sup> (kontaktní čas <0,001 s), které umožňuje odhalení rozdílů v katalytické aktivitě jednotlivých katalyzátorů. Získané závislosti konverze N<sub>2</sub>O na teplotě jsou uvedeny v Tabulkách 1 až 4.

30  
35Příklad 10: *Porovnání účinnosti katalyzátorů po 12 dnech používání*

Katalyzátory ze Srovnávacích příkladů 1 až 3 a katalyzátor z Příkladu 4 byly podrobeny dlouhodobému zatížení v proudu plynu vzniklého ze spalování amoniaku při teplotě 800 °C po dobu 12 dní. Katalytická aktivita byla opět testována za podmínek uvedených v Příkladu 9. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 4. Ze získaných dat vyplývá, že katalyzátor LSM-P4 připravený podle Příkladu 4 umožňuje za vysokých teplot a zvýšené zátěži stále >99% rozklad nežádoucího N<sub>2</sub>O, což potvrzuje jeho vysokou teplotní i katalytickou stabilitu.

40  
45

Tabulka 1. Známé katalyzátory připravené dle Srovnávacího příkladu 1 až 5.

Katalyzátor	Složení	Konverze (%) (GHSV = 350 000 h <sup>-1</sup> )				
		700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SP1	0,6%Rh na Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94	97	99	100	100
CZA-SP2	ZnCuAlO <sub>4</sub>	65,2	89,9	98,2	99,6	100
Fe-FER-SP3	0,9%Fe na FER	100	100	100	100	100
FeAl-SP4	70% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	9,6	27,3	58,3	87
LFA-SP5	LaFeAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	2	5	11,1	35,9	69

Tabulka 2. Katalytické vlastnosti katalyzátoru La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> připraveného dle Příkladů 1 až 3

Katalyzátor	Konverze (%) (GHSV = 350 000 h <sup>-1</sup> )				
	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
LSM-P1	67,1	85,9	96,9	99,7	100
LSM-P2	51,7	84,5	95,7	100	100
LSM-P3	30,4	58,5	85,3	96,3	100

5

Tabulka 3. Složení a katalytické vlastnosti perovskitových katalyzátorů připravených dle Příkladů 4 až 6

Katalyzátor	Složení	Konverze (%) (GHSV = 350 000 h <sup>-1</sup> )				
		700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
LSM-P4	La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	95,7	100	100	100	100
LSM-P5	La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	15,5	34,2	54,4	79,1	93,9
LM-P6	LaMnO <sub>3</sub>	29,8	58,3	84,9	94,1	100

10

Tabulka 4. Složení a katalytické vlastnosti katalyzátorů po 12 dnech použití

Katalyzátor	složení	Konverze (%) (GHSV = 350 000 h <sup>-1</sup> )				
		700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SP1	0,6%Rh na Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73,7	84	93	97	99
CZA-SP2	ZnCuAlO <sub>4</sub>	65	85	95	98	99
Fe-FER-SP3	0,9%Fe na FER	91	94,5	97	98	98,6
LSM-P4	La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	72	95,5	99,2	100	100

15

Příklad 11: Příprava  $BaMnO_3$  za přítomnosti šťavelanu sodného

10,5 g  $Ba(NO_3)_2$ , 6,8 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 13,4 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $BaMnO_3$ .

Příklad 12: Příprava  $Zn_{0,5}Cu_{0,5}AlO_3$  za přítomnosti šťavelanu sodného

9,9 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 8,1 g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , 25,0 g  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a 22,3 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Zn_{0,5}Cu_{0,5}AlO_3$ .

Příklad 13: Příprava  $Ca_{0,7}Cu_{0,3}MnO_3$  za přítomnosti šťavelanu sodného

6,6 g  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 2,9 g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , 6,8 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 13,4 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Ca_{0,7}Cu_{0,3}MnO_3$ .

Příklad 14: Příprava  $Zn_{0,5}Sr_{0,5}Ce_{0,2}Mn_{0,8}O_3$  za přítomnosti šťavelanu sodného

7,4 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 5,3 g  $Sr(NO_3)_2$ , 4,3 g  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 6,8 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 8,4 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Zn_{0,5}Sr_{0,5}Ce_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ .

Příklad 15: Příprava  $Zr_{0,5}Co_{0,5}CeO_3$  za přítomnosti šťavelanu sodného

3,2 g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , 2,9 g  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 8,1 g  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  a 7,2 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Zr_{0,5}Co_{0,5}CeO_3$ .

Příklad 16: Příprava  $CuMnO_3$  za přítomnosti šťavelanu sodného

9,7 g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , 6,8 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 13,4 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $CuMnO_3$ .

Příklad 17: Příprava  $LaGe_{0,2}Fe_{0,8}O_3$  za přítomnosti šťavelanu sodného

8,7 g  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 0,9 g  $GeCl_4$ , 6,5 g  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $LaGe_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ .

Příklad 18: Příprava  $Cr_{0,8}Ni_{0,2}CeO_3$  za přítomnosti šťavelanu sodného

6,4 g  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 1,2 g  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 8,7 g  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Cr_{0,8}Ni_{0,2}CeO_3$ .

Příklad 19: *Příprava  $YCoO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného*

7,7 g  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 5,8 g  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $YCoO_3$ .

Příklad 20: *Příprava  $CeCoO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného*

8,7 g  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 5,8 g  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $CeCoO_3$ .

Příklad 21: *Příprava  $Mg_{0,5}Sr_{0,5}SnO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného*

3,8 g  $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 2,1 g  $Sr(NO_3)_2$ , 4,1 g  $SnC_2O_4$  a 3,4 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Mg_{0,5}Sr_{0,5}SnO_3$ .

Příklad 22: *Příprava  $LaSbO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného*

8,7 g  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 4,6 g  $SbCl_3$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $LaSbO_3$ .

Příklad 23: *Příprava  $Y_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného*

3,8 g  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 2,1 g  $Sr(NO_3)_2$ , 3,4 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Y_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ .

Příklad 24: *Příprava  $MgTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$  za přítomnosti štávelanu sodného*

5,1 g  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 0,9 g  $Ti(OC_2H_5)_4$ , 2,7 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $MgTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ .

Příklad 25: *Příprava  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného*

4,3 g  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 2,1 g  $Sr(NO_3)_2$ , 3,4 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ .

Příklad 26: *Příprava  $TiVO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného*

5,3 g  $TiVO_3$ , 3,2 g  $VCl_3$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $TiVO_3$ .

Příklad 27: Příprava  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného

4,3 g  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 2,1 g  $Sr(NO_3)_2$ , 8,1 g  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$ .

Příklad 28: Příprava  $PbTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$  za přítomnosti štávelanu sodného

6,6 g  $Pb(NO_3)_2$ , 0,9 g  $Ti(OC_2H_5)_4$ , 2,7 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $PbTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ .

Příklad 29: Příprava  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}ZrO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného

4,3 g  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 2,1 g  $Sr(NO_3)_2$ , 6,5 g  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}ZrO_3$ .

Příklad 30: Příprava  $CaTi_{0,8}Ce_{0,2}O_3$  za přítomnosti štávelanu sodného

4,7 g  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 3,7 g  $Ti(OC_2H_5)_4$ , 1,7 g  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $CaTi_{0,8}Ce_{0,2}O_3$ .

Příklad 31: Příprava  $Ca_{0,7}Ce_{0,3}MnO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného

3,3 g  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 2,6 g  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 3,4 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Ca_{0,7}Ce_{0,3}MnO_3$ .

Příklad 32: Příprava  $AgCe_{0,5}Mn_{0,5}O_3$  za přítomnosti štávelanu sodného

3,4 g  $AgNO_3$ , 4,3 g  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 1,7 g  $MnSO_4 \cdot H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $AgCe_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ .

Příklad 33: Příprava  $Mg_{0,5}Cd_{0,5}WO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného

2,6 g  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 3,1 g  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 6,6 g  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Mg_{0,5}Cd_{0,5}WO_3$ .

Příklad 34: Příprava  $Pb_{0,2}La_{0,8}MoO_3$  za přítomnosti štávelanu sodného

1,3 g  $Pb(NO_3)_2$ , 6,9 g  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 2,6 g  $MoO_2$  a 6,7 g  $Na_2C_2O_4$  bylo homogenizováno v automatické achátové misce po dobu 5 až 10 min.  $MoO_2$  může být použit i jako jemně pomletý nebo nanočásticové struktury. Následně byl opakován postup dle Příkladu 4 a získán katalyzátor  $Pb_{0,2}La_{0,8}MoO_3$ .

## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby katalyzátorů perovskitové struktury pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$ , které mají obecný vzorec  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}O_{3-\delta}$  a kde A a B jsou vybrané ze skupiny sestávající z lanthanoidů, kovů alkalických zemin, kovů skupiny III.A a IV.A, přechodných kovů skupiny I.B, II.B, III.B, IV.B, VI.B, VIII.B a Bi;
- 10 C a D jsou vybrané ze skupiny sestávající z přechodných kovů skupiny IV.B, V.B, VI.B, VII.B, VIII.B, lanthanoidů, Sn, Al a Sb;
- x a y jsou nezávislá čísla v rozmezí od 0 do 1 a  $\delta$  je číslo určující nestechiometrii kyslíku nabývající hodnot v rozmezí od -0,1 do 0,5;
- vyznačený tím**, že zahrnuje následující kroky:
- 15 i) pevné fáze vodorozpustných solí kationtů A, B, C a D ve vzájemném stechiometrickém poměru se smíchají s 1,1 až 1,4násobkem vodorozpustné soli aniontu vybraného ze skupiny zahrnující uhličitán, hydrogenuhličitán, šřavelan, síran, metafosforečnan, fosforečnan, hydroxid, dusitan, chroman a dichroman;
- ii) výsledná směs se homogenizuje;
- 20 iii) k homogenizované směsi se přidá vodný roztok surfaktantu o koncentraci v rozmezí od 5 do 80 hmotn. % a v množství do 10 hmotn. % z celkové hmotnosti homogenizovaných solí z kroku ii), a výsledná směs se míchá po dobu 10 až 40 minut za vzniku pasty;
- iv) pasta z kroku iii) se nechá doreagovat volným stáním při laboratorní teplotě po dobu alespoň dvou hodin;
- 25 v) doreagovaná pasta z kroku iv) se rozmíchá ve vodě za vzniku suspenze;
- vi) suspenze z předchozího kroku se přefiltruje, pevná fáze se popřípadě dále promyje vodou a případně odstředí, přičemž promytí vodou a případné odstředění se může několikrát opakovat;
- vii) pevná fáze z předchozího kroku se usuší při teplotě v rozmezí od 100 do 150 °C;
- viii) usušená pevná fáze se rozemele na prášek a kalcinuje při teplotě alespoň 900 °C po dobu 30 nejméně 2 hodin.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že surfaktant je vybraný ze skupiny nepěnivých neionogenních tenzidů obsahujících -OH nebo -NH<sub>2</sub> koncové skupiny, zahrnující ethoxylované (C1 až C12)alifatické alkoholy, ethoxylované (C16 až C21)mastné kyseliny, s výhodou (C16 až C18)mastné kyseliny, polyoxyetyleny, estery (C12 až C20)karboxylových kyselin, polyetylenové glykolové estery.
- 35 3. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 a 2, **vyznačený tím**, že surfaktant je ve formě 30 až 70% vodného roztoku, s výhodou 40 až 60% vodného roztoku.
- 40 4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačený tím**, že vodorozpustné soli kationtů A, B, C a D jsou vybrané ze skupiny zahrnující soli anorganických kyselin, organických monokarboxylových, dikarboxylových a trikarboxylových (C1 až C10) kyselin, a (C1 až C4)alkoxidové soli, s výhodou jsou vodorozpustnými solemi kationtů A, B, C a D jejich sírany, uhličitany, halogenidy, dusičnany, fosforečnany, acetáty, mravenčany, citráty, oxaláty, laktáty,
- 45 šřavelany, ethoxydy.
5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačený tím**, že vodorozpustná sůl aniontu vybraného z uhličitanu, hydrogenuhličitanu, šřavelanu, síranu, metafosforečnanu, fosforečnanu, hydroxidu, dusitanu, chromanu a dichromanu v kroku i) má kation vybraný ze skupiny zahrnující 50 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, **vyznačený tím**, že krok sušení pevné fáze v kroku vii) proběhne při teplotě 120 °C.

5 7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **vyznačený tím**, že kalcinace v kroku viii) proběhne při teplotě v rozmezí od 900 °C do 1000 °C.

10 8. Katalyzátor perovskitové struktury obecného vzorce  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}O_{3-\delta}$  pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$ , kde A a B jsou vybrané ze skupiny sestávající z lanthanoidů, kovů alkalických zemin, kovů skupiny III.A a IV.A, přechodných kovů skupiny I.B, II.B, III.B, IV.B, VI.B, VIII.B a Bi;

C a D jsou vybrané ze skupiny sestávající z přechodných kovů skupiny IV.B, V.B, VI.B, VII.B, VIII.B, lanthanoidů, Sn, Al a Sb;

a přičemž x a y jsou nezávisle čísla v rozmezí od 0 do 1 a  $\delta$  je číslo určující nestechiometrii kyslíku nabývající hodnot v rozmezí od -0,1 do 0,5;

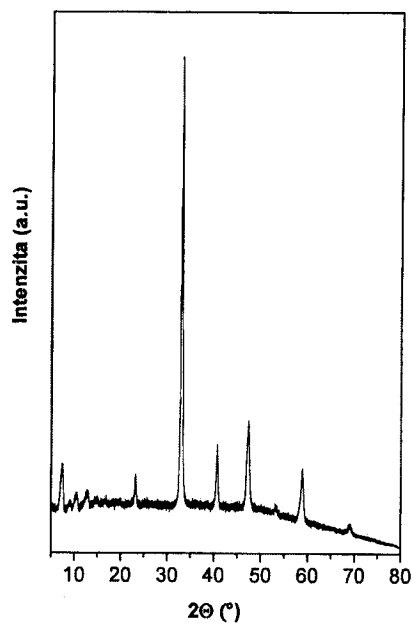
15 a přičemž látkou obecného vzorce  $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}O_{3-\delta}$  není  $BaMnO_3$ ,  $CuMnO_3$ ,  $YCoO_3$ ,  $CeCoO_3$ ,  $LaSbO_3$ ,  $Y_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $MgTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $TiVO_3$ ,  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$ ,  $CaTi_{0,8}Ce_{0,2}O_3$ ,  $Ca_{0,7}Ce_{0,3}MnO_3$ ,  $AgCe_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ,  $Pb_{0,2}La_{0,8}MoO_3$ .

20 9. Katalyzátor perovskitové struktury pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$  podle nároku 8, **vyznačený tím**, že je vybraný ze skupiny sestávající z  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ ,  $LaMnO_3$ ,  $Zn_{0,5}Cu_{0,5}AlO_3$ ,  $Ca_{0,7}Cu_{0,3}MnO_3$ ,  $Zn_{0,5}Sr_{0,5}Ce_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Zr_{0,5}Co_{0,5}CeO_3$ ,  $LaGe_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ ,  $Cr_{0,8}Ni_{0,2}CeO_3$ ,  $Mg_{0,5}Sr_{0,5}SnO_3$ ,  $PbTi_{0,2}Mn_{0,8}O_3$ ,  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}ZrO_3$ ,  $Mg_{0,5}Cd_{0,5}WO_3$ .

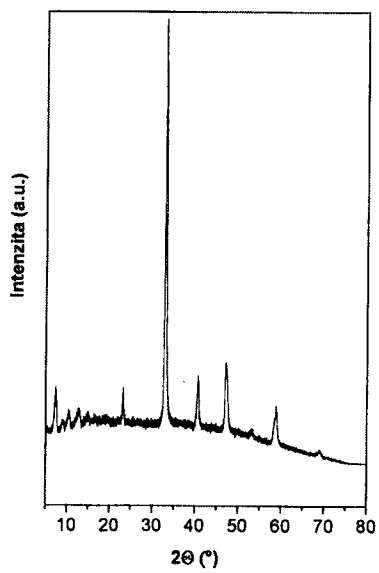
25 10. Použití katalyzátorů perovskitové struktury obecného vzorce  $A_nB_mC_pD_qZ_rO_3$  podle nároku 8 nebo 9 pro vysokoteplotní rozklad  $N_2O$ .

30

3 výkresy

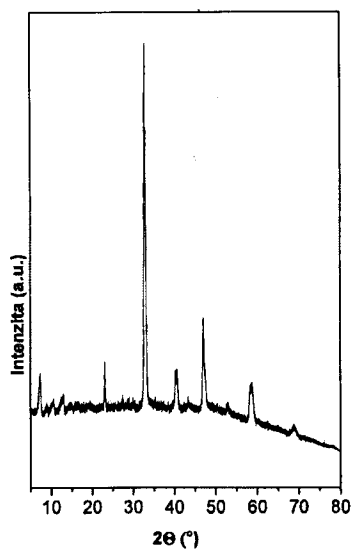


Obrázek 1

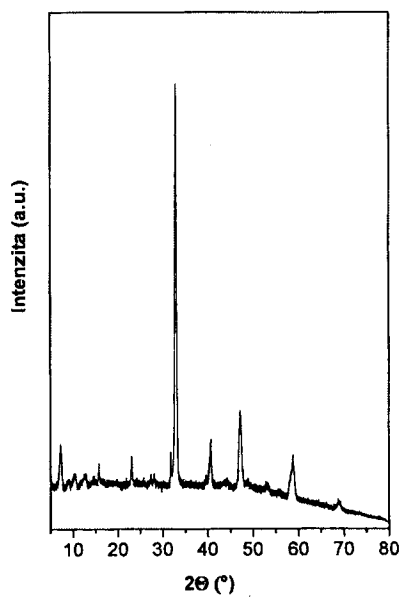


Obrázek 2

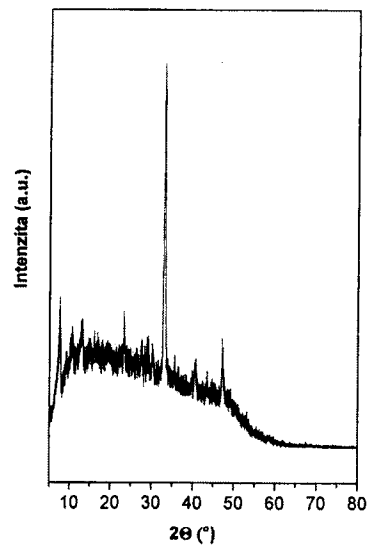




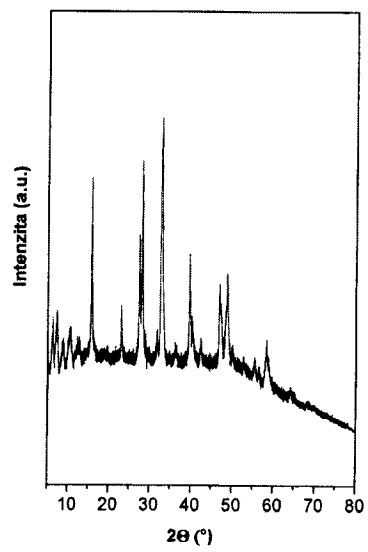
Obrázek 3



Obrázek 4



Obrázek 5



Obrázek 6

---

Konec dokumentu

---