

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2020-475

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.08.2020**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **04.08.2021**
(Věstník č. 31/2021)

(71) Přihlašovatel:
ORLEN UniCRE a.s., Ústí nad Labem, Ústí nad
Labem-centrum, CZ

(72) Původce:
Dong Nguyen Thanh, Ph.D., Praha 4, Šeberov, CZ
Ing. Josef Šimek, Ph.D., Teplice, Řetenice, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a
zirkonu, způsob jeho výroby a použití**

(57) Anotace:
Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu
obsahuje 30 až 60 % hmotn. TiO_2 a 35 až
65 % hmotn. ZrO_2 , molární poměr Ti : Zr = 1 až 4 :
1, specifický povrch je 220 až 550 m^2/g , velikost
pórů 1 až 3 nm, objem pórů 0,3 až 0,6 cm^3/g .
Způsob výroby nanokatalyzátoru spočívá v tom, že
se připraví roztok solí titanu a zirkonu s molárním
poměrem Ti : Zr = 1 až 4 : 1, přidává se 4M roztok
NaOH do dosažení pH 5 až 6, zahřívá se 50 až 70
minut, přidá se 130 až 250 g močoviny a vaří za
míchání do dosažení pH = 9 až 10, míchá se 20 až
40 minut, nechá se zrát 10 až 14 hodin při
laboratorní teplotě, suspenze se odvodní, zfiltruje a
suší 10 až 14 hodin při teplotě 100 až 110 °C.

Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu, způsob jeho výroby a použití

Oblast techniky

5

Vynález se týká nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu, způsobu jeho výroby a použití pro odstraňování toxických azosloučenin z odpadních vod.

Dosavadní stav techniky

15

Výroba barviv v textilním průmyslu vytváří obrovské množství odpadních vod. Odhaduje se, že v textilních odpadních vodách se ztratí více než 15 % hmotn. celkové světové produkce barviv. Azo barviva představují největší a nejdůležitější třídu syntetických barviv pro průmyslové aplikace (Park, H., et al., Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H_2O_2 . Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. 159 (3): p. 241-247).

20

Každý rok se celosvětově vypouští jako průmyslový odpad přibližně 280 000 tun barviv používaných v textilním průmyslu. Kromě toho více než 50 % textilních odpadních látek obsahuje azobarviva, která mají vazby –NN– (Nidheesh, P.V., et al., An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. Chemosphere, 2018. 197: p. 210-227).

25

Textilní průmysl v České republice má dlouholetou tradici. Stále rostoucí poptávka po textilních produktech má za následek používání velkého množství chemických prostředků, což vede k vážnému narušení přírodních ekosystémů. Některé textilní závody čistí své odpadní vody flokulací (srážením pomocí přidavku vhodných chemikálií). Tímto způsobem vznikají kaly z úpravy odpadních vod, které představují rovněž značnou zátěž pro životní prostředí. Z toho důvodu se od flokulace ustupuje a přechází na čištění jinými metodami. Výzkumná studie (Tabaï, A., O., et al., Degradation of organic dye using a new homogeneous Fenton-like system based on hydrogen peroxide and a recyclable Dawson-type heteropolyanion. International Journal of Industrial Chemistry, 2017. 8(1): p. 83-89) je zaměřena na odstraňování AO7 (Acid Orange 7) pomocí syntetizovaných oxidů $HFe_{2,5}P_2W_{18}O_{62} \cdot 23H_2O$ jako katalyzátoru. Autoři uvádějí, že tyto materiály mají účinnost získané degradace asi 100 %. Nevýhodou tohoto řešení je, že cena nanokatalyzátoru je vysoká a spotřebovává velké množství H_2O_2 pro proces zpracování. Peroxid vodíku má provozní náklady vyšší než ozon.

40

Výzkumná studie (J. Krýsa., et al., Quantum yield measurements for the photocatalytic oxidation of Acid Orange 7 (AO7) and reduction of 2,6-dichlorindophenol (DCIP) on transparent TiO_2 films of various thickness. Catalysis Today, 2015. 240: p. 132-137.) je zaměřena na odstraňování Acid Orange 7 (AO7) a 2,6-dichlorindophenol pomocí syntetizovaných TiO_2 . Autoři uvádějí, že tyto materiály mají nízkou účinnost pro odstranění AO7, a to jen 0,19 %. Další nevýhodou tohoto řešení je, že způsob syntézy sol-gel je vhodný pouze pro syntézu malého množství výrobku, navíc je příslušný postup komplikovaný. Zvýšení měřítka na průmyslovou úroveň by bylo velmi obtížné.

45

Dokument WO 9714657 A1 (1997) popisuje katalytickou ozonizaci vody, při níž je ozon rozpuštěn ve vodě před kontaktem s katalyzátorem. Katalyzátorem může být kterýkoliv z těch, které se běžně používají při pokročilé oxidační katalýze vody. Například to může být oxid přechodného kovu, jako je oxid kobaltu, oxid mědi, oxid železitý, oxid manganičitý nebo oxid niklu, případně na nosiči. Katalyzátor bude s výhodou monolitický s nízkou povrchovou plochou ($<20 \text{ m}^2/\text{g}$) a/nebo vysokou porozitou. Nevýhodou je, že díky použití oxidů jednotlivých kovů s nízkou měrnou povrchovou plochou jsou získané výsledky omezené.

55

V poslední době získal vývoj kompozitních katalyzátorů obsahujících dva nebo více oxidů kovů značnou pozornost. Některé z nedávných výsledků prokázaly, že smíšené oxidy jsou aktivnější než

jediný oxid díky synergickým účinkům mezi kovy v heterogenních směsných oxidech (Jiang, H.L., et al, Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(36): p. 13705-13725).

5

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu, charakterizovaný tím, že obsahuje 30 až 60 % hmotn. oxidu titaničitého a 35 až 65 % hmotn. oxidu zirkoničitého, přičemž obsah oxidů titanu a oxidů zirkonu je v molárním poměru Ti : Zr = 1 : 1 až 4 : 1, specifický povrch nanokatalyzátoru je 220 až 550 m²/g, průměrná velikost pórů 1 až 3 nm a objem pórů 0,3 až 0,6 cm³/g.

Výhodný nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu, charakterizovaný tím, že částice oxidů titanu a oxidů zirkonu mají velikost až 15 nm.

Způsob výroby nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu, charakterizovaný tím, že se připraví roztok solí titanu (Ti⁴⁺) a zirkonu (Zr⁴⁺) s molárním poměrem Ti : Zr = 1 : 1 až 4 : 1, pak se po kapkách přidává 4M roztok NaOH do dosažení pH = 5 až 6, pak se zahřívá po dobu 50 až 70 minut, pak se za míchání přidá 130 až 250 g močoviny, pak se reakční směs vaří za míchání do dosažení pH = 9 až 10, pak se míchá po dobu 20 až 40 minut, pak se nechá zrát po dobu 10 až 14 hodin při laboratorní teplotě, pak se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 10 až 14 hodin při teplotě 100 až 110 °C.

Použití nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu pro odstraňování azosloučenin z odpadních vod.

K přípravě roztoku soli titanu (Ti⁴⁺) se používají titaničité soli, např. TiCl₄, Ti₂(SO₄)₃, TiOSO₄.xH₂SO₄.xH₂O, TiO[CH₃COCH=C(O-)CH₃]₂, TiOSO₄.xH₂O a Ti(OC₃H₇)₄.

Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu podle vynálezu je bílý, případně světlezelený, velice jemný, kyprý prášek.

Způsob výroby nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu podle vynálezu může být realizován v dosavadních chemických reaktorech či zařízeních.

Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu podle vynálezu může být použit v zařízeních pro čištění odpadních vod.

Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu je určen pro odstraňování toxických azosloučenin z odpadních vod, zejména oranžového barviva, přičemž sodná sůl (2-hydroxy-1-naftylazo)-benzensulfonové kyseliny AO7 patří do skupiny azobarviv.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Způsob výroby práškového nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem Ti : Zr = 1 : 1

V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 40 g TiOSO₄ a 70 g Zr(SO₄)₂.

Do něj se po kapkách přidává 4M roztok NaOH až do dosažení pH = 5 až 6. Pak se roztok zahřívá po dobu 1 hodiny, což usnadňuje hydrolýzu solí titanu a zirkonu. Poté, v počáteční fázi intenzivního

míchání roztoku, se rychle přidá 150 g močoviny a reakční směs se pak uvede k varu a při této teplotě se udržuje za stálého míchání do dosažení pH asi 9,5. Následně se směs míchá po dobu 30 minut a pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 až 110 °C.

5

Získaný nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem Ti : Zr = 1 : 1 je světlezelený, velice jemný, kyprý prášek. Jeho další vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1. Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem Ti : Zr = 1 : 1

10

Ukazatel	Hodnota
Koncentrace TiO ₂ (% hmotn.)	35,5
Koncentrace ZrO ₂ (% hmotn.)	59,2
Specifický povrch (m ² /g)	230
Průměrná velikost pórů (nm)	2,3
Objem pórů (cm ³ /g)	0,51
Velikost částic (nm)	3 až 5

Příklad 2

Způsob výroby práškového nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem Ti : Zr = 2 : 1

15

V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 63,2 g TiCl₄ a 47,2 g Zr(SO₄)₂. Do něj se po kapkách přidává 4M roztok NaOH až do dosažení pH = 5 až 6. Roztok se zahřívá po dobu 1 hodiny, což usnadňuje hydrolýzu solí titanu a zirkonu. Poté, v počáteční fázi intenzivního míchání roztoku, se rychle přidá 180 g močoviny a reakční směs se pak uvede k varu a při této teplotě se udržuje za stálého míchání do dosažení pH asi 9,5. Následně se směs míchá po dobu 30 minut a pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 až 110 °C.

20

Získaný nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem Ti : Zr = 2 : 1 je bílý, velice jemný, kyprý prášek. Jeho další vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 2.

25

Tab. 2. Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem Ti : Zr = 2 : 1

Ukazatel	Hodnota
Koncentrace TiO_2 (% hmotn.)	47,1
Koncentrace ZrO_2 (% hmotn.)	48,5
Specifický povrch (m^2/g)	514
Průměrná velikost pórů (nm)	1,5
Objem pórů (cm^3/g)	0,39
Velikost částic (nm)	3 až 5

Příklad 3

5 Způsob výroby práškového nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem $\text{Ti} : \text{Zr} = 3 : 1$

10 V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 144 g $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ a 35,4 g $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$. Do něj se po kapkách přidává 4M roztok NaOH až do dosažení $\text{pH} = 5$ až 6. Pak se roztok zahřívá po dobu 1 hodiny, což usnadňuje hydrolyzu solí titanu a zirkonu. Poté, v počáteční fázi intenzivního míchání roztoku, se rychle přidá 165 g močoviny a reakční směs se pak uvede k varu a při této teplotě se udržuje za stálého míchání do dosažení pH asi 9,5. Následně se směs míchá po dobu 30 minut a pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 až 110 °C.

15 Získaný nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem $\text{Ti} : \text{Zr} = 3 : 1$ je bílý, velice jemný, kyprý prášek. Jeho další vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3. Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem $\text{Ti} : \text{Zr} = 3 : 1$

Ukazatel	Hodnota
Koncentrace TiO_2 (% hmotn.)	53,5
Koncentrace ZrO_2 (% hmotn.)	43,0
Specifický povrch (m^2/g)	320
Průměrná velikost pórů (nm)	1,5
Objem pórů (cm^3/g)	0,42
Velikost částic (nm)	3 až 5

Příklad 4

Způsob výroby práškového nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem Ti : Zr = 4 : 1

5

V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 113,6 g $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ a 28,3 g $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$. Do vzniklého roztoku se po kapkách přidává 4M roztok NaOH až do dosažení pH = 5 až 6. Roztok se zahřívá po dobu 1 hodiny, což usnadňuje hydrolyzu solí titanu a zirkonu. Poté, v počáteční fázi intenzivního míchání roztoku, se rychle přidá 220 g močoviny a reakční směs se pak uvede k varu a při této teplotě se udržuje za stálého míchání do dosažení pH asi 9,5. Následně se směs míchá po dobu 30 minut a pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 až 110 °C.

15

Získaný nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem Ti : Zr = 4 : 1 je bílý, velice jemný, kyprý prášek. Jeho další vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 4.

Tab. 4. Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu s molárním poměrem Ti : Zr = 4 : 1

Ukazatel	Hodnota
Koncentrace TiO_2 (% hmotn.)	57,1
Koncentrace ZrO_2 (% hmotn.)	39,5
Specifický povrch (m^2/g)	280
Průměrná velikost pórů (nm)	1,2
Objem pórů (cm^3/g)	0,33
Velikost částic (nm)	2 až 10

20 Příklad 5

Použití nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu pro odstraňování toxických azosloučenin z odpadních vod

25 Použití nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu pro odstraňování toxických azosloučenin z odpadních vod bylo prováděno v míchaném vsádkovém reaktoru o velikosti 0,5 až 5 m³, který byl součástí systému čištění odpadních vod.

30 Před stupněm pokročilé oxidace musí být odpadní voda, obsahující sodnou sůl (2-hydroxy-1-naftylazo)-benzensulfonové kyseliny AO7, předběžně upravena konvenčními procesy v pořadí: 1) kondicionování, 2) flokulace a 3) depozice k odstranění suspendovaných pevných látek. pH roztoku se upraví na 5,5 přidáním H_2SO_4 nebo 2M roztoku NaOH. Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu může být použit při čištění či úpravě vod kontaminovaných azosloučeninami v míchaném reaktoru, kam se za stálého míchání přivádí voda kontaminovaná azosloučeninami i 35 nanokatalyzátor. Při tomto použití nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu se ozónové bubliny kontinuálně vstříkují do směsi ze dna reaktoru. Homogenizovaná směs přepadá z reaktoru do usazovací nádrže, kde dochází k sedimentaci použitého nanokatalyzátoru. Po 30 minutách oranžová barva azosloučeniny úplně zmizí nebo vybledne. Výsledky měření ošetřené vody v UV-

VIS při vlnové délce $\lambda = 481 \text{ nm}$ ukazují, že azosloučeniny byly rozloženy na jednodušší sloučeniny, které jsou méně toxické a snadněji biologicky rozložitelné.

- 5 Upravená voda zbavená azosloučenin se odvádí z nádrže s pískovým filtrem do provzdušňovací nádrže. V této fázi jsou defragmentované molekuly azosloučenin zcela biologicky rozštěpeny mikroorganismy v aerační nádrži. Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu zachycený ve filtru lze použít opakovaně.

- 10 Tab. 5. Katalytické vlastnosti nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu (150 mg/l) pro odstraňování toxických azosloučenin (300 mg/l) v průběhu 30 minut

Molární poměr Ti : Zr	Konverze azosloučeniny (% hmotn.)
1 : 1	90,2
2 : 1	93,5
3 : 1	98,5
4 : 1	94,1

- 15 Použitý nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu může být recyklován promytím v 0,5M roztoku HCl a sušen při teplotě 100 °C.

- Recyklovaný nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu má účinnost konverze pro odstraňování toxických azosloučenin 90 až 98 % hmotn.

20 Průmyslová využitelnost

- 25 Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu podle vynálezu je průmyslově využitelný pro odstraňování toxických azosloučenin, což je klíčová reakce při pokročilých oxidačních procesech v environmentálních aplikacích. Způsob výroby nanokatalyzátoru podle vynálezu je průmyslově využitelný při výrobě katalyzátorů.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Nanokatalyzátor na bázi oxidů titanu a zirkonu, **vyznačující se tím**, že obsahuje 30 až 60 % hmotn. oxidu titaničitého a 35 až 65 % hmotn. oxidu zirkoničitého, přičemž obsah oxidů titanu a oxidů zirkonu je v molárním poměru $\text{Ti} : \text{Zr} = 1 : 1$ až $4 : 1$, specifický povrch nanokatalyzátoru je 220 až 550 m^2/g , průměrná velikost pórů 1 až 3 nm a objem pórů 0,3 až 0,6 cm^3/g .
- 10 2. Nanokatalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že částice oxidů titanu a oxidů zirkonu mají velikost až 15 nm.
- 15 3. Způsob výroby nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu, **vyznačující se tím**, že se připraví roztok solí titanu (Ti^{4+}) a zirkonu (Zr^{4+}) s molárním poměrem $\text{Ti} : \text{Zr} = 1 : 1$ až $4 : 1$, pak se po kapkách přidává 4M roztok NaOH do dosažení $\text{pH} = 5$ až 6, pak se zahřívá po dobu 50 až 70 minut, pak se za míchání přidá 130 až 250 g močoviny, pak se reakční směs vaří za stálého míchání do dosažení $\text{pH} = 9$ až 10, pak se míchá po dobu 20 až 40 minut, pak se nechá zrát po dobu 10 až 14 hodin při laboratorní teplotě, pak se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 10 až 14 hodin při teplotě 100 až 110 $^{\circ}\text{C}$.
- 20 4. Použití nanokatalyzátoru na bázi oxidů titanu a zirkonu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 2 pro odstraňování azosloučenin z odpadních vod.