

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243741 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434925**

(22) Data zgłoszenia: **2020.08.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.02.14 BUP 07/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.10.09 WUP 41/2023**

(51) MKP:

B01J 21/06 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 23/08 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**SYLWIA MOZIA, Bezzecze, PL
ALEKSANDRA PIĄTKOWSKA, Stargard, PL**

(74) Pełnomocnik:

Justyna Zatorska, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania fotokatalizatora na bazie TiO₂ aktywnego w świetle widzialnym
oraz jego zastosowanie**

PL 243741 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fotokatalizatora na bazie TiO_2 aktywnego w świetle widzialnym oraz jego zastosowanie.

Fotokataliza to zainicjowanie lub przyspieszenie reakcji chemicznej pod wpływem promieniowania widzialnego, ultrafioletowego lub podczerwonego w obecności fotokatalizatora. Zastosowanie fotokatalizy do rozkładu zanieczyszczeń organicznych umożliwia przekształcenie substancji niebezpiecznych dla środowiska, takich jak np. farmaceutyki, w substancje nietoksyczne takie jak woda, ditlenek węgla i sole mineralne. Fotokataliza może stanowić alternatywę dla konwencjonalnych sposobów oczyszczania wody.

Jako fotokatalizatory stosowane są różne półprzewodniki. Spośród nich największy potencjał aplikacyjny wykazuje TiO_2 . Jego wadą jest jednak duża energia pasma wzbronionego, wymuszająca stosowanie do wzbudzenia TiO_2 promieniowania z zakresu UV. W celu otrzymania fotokatalizatora aktywnego w świetle widzialnym, TiO_2 poddaje się modyfikacjom, między innymi związkami zawierającymi węgiel, azot i siarkę. Znane są zastosowania fotokatalizatorów modyfikowanych węglem, azotem i siarką do usuwania związków organicznych z wody. S. Ramandi i in. opisali w publikacji S. Ramandi, M. H. Entezari, N. Ghows, *Ultrason. Sonochem.* 38 (2017) 234–245 wykorzystanie TiO_2 modyfikowanego węglem, azotem i siarką do procesu rozkładu diklofenaku z użyciem światła widzialnego. Użyty przez nich fotokatalizator został otrzymany metodą sonochemiczną z zastosowaniem tiomocznika jako prekursora węgla, azotu i siarki oraz butanolanu tytanu(IV) jako prekursora TiO_2 . Z kolei w publikacji T. M. Khedr, S. M. El-Sheikh, A. Hakki, A. A. Ismail, W. A. Badawy, D. W. Bahnemann, J. Photochem. Photobiol. A 346 (2017) 530–540 opisano zastosowanie TiO_2 modyfikowanego węglem, azotem i siarką do usuwania ibuprofenu w obecności światła widzialnego. Otrzymany przez nich fotokatalizator został przygotowany metodą hydrotermalną z użyciem tiomocznika jako prekursora węgla, azotu i siarki oraz siarczanu tytanu(III) jako prekursora TiO_2 .

Z opisu patentowego PL213380 znany jest sposób otrzymywania rutylu aktywnego w obecności promieniowania widzialnego stosowanego do odbarwiania ścieków barwnych, który charakteryzuje się tym, że przemysłowy zanieczyszczony niekalcynowany uwodniony ditlenek tytanu w postaci kwasu metatytanowego (H_2TiO_3) z technologii siarczanowej, zawierający: TiO_2 – do 66,8%; H_2SO_4 – do 2%; Sb – do 0,005%; Fe – do 0,06%; Si – do 0,13%; Mg – do 0,04%; V – do 0,005%; Na – do 0,06% oraz wodę w ilości stanowiącej uzupełnienie do 100% poddaje się kalcynacji w atmosferze gazowego amoniaku w temperaturach 601–1000°C. Korzystnie w celu usunięcia kwasu siarkowego(VI) substrat przed kalcynacją przemywa się wodą i/lub wodą amoniakalną.

Z opisu patentowego PL225793 znany jest sposób otrzymywania fotokatalizatora na bazie TiO_2 aktywnego w świetle widzialnym, modyfikowanego węglanem guanidyny, który charakteryzuje się tym, że mieszaninę uwodnionego amorficznego TiO_2 – kwasu metatytanowego oraz węglanu guanidyny poddaje się prażeniu w temperaturze 700–900°C, w atmosferze beztlenowej uzyskanej z użyciem gazów inertnych, przy czym stosunek masowy azotu do TiO_2 wynosi od 0,5 : 9,5 do 2 : 8. Korzystnie jako gaz inertny stosuje się argon.

Z opisu patentowego PL213475 znany jest sposób wytwarzania fotokatalizatora na bazie ditlenku tytanu polegający na kalcynacji w atmosferze amoniaku w temperaturach 300–600°C kwasu metatytanowego, który charakteryzuje się tym, że kalcynacji poddaje się zanieczyszczony kwas metatytanowy z technologii siarczanowej, zawierający kwas siarkowy w ilości do 2%. Korzystnie przed kalcynacją kwas metatytanowy poddaje się suszeniu w temperaturze 100–105°C lub przemywa się wodą i/lub roztworem wodnym amoniaku w temperaturze otoczenia do odczynu obojętnego.

W opisie patentowym PL210390 przedstawiony jest sposób otrzymywania zawiesiny nanofotokatalizatora, który charakteryzuje się tym, że uwodniony niekalcynowany kwas metatytanowy z siarczanowej technologii otrzymywania TiO_2 poddaje się zobojętnieniu wodą amoniakalną, następnie suszy się, miesza z alkoholem i poddaje dezintegracji ultradźwiękowej. Korzystnie kwas metatytanowy miesza się z alkoholem etylowym i/lub izopropylowym w ilości do 2% masowych w przeliczeniu na czysty TiO_2 .

W literaturze nie ma informacji o otrzymaniu fotokatalizatora na bazie TiO_2 modyfikowanego węglem, azotem i siarką z użyciem biuretu oraz amorficznego ditlenku tytanu (kwasu metatytanowego H_2TiO_3), który wykorzystywany jest jako półprodukt do produkcji TiO_2 metodą siarczanową. Przed kalcynacją ditlenek tytanu otrzymywany na skalę przemysłową metodą siarczanową zawiera jony siarczanowe(VI), które są źródłem siarki w otrzymanym fotokatalizatorze, natomiast biuret jest źródłem węgla i azotu.

Sposób otrzymywania fotokatalizatora na bazie TiO_2 aktywnego w świetle widzialnym, według wynalazku, z wykorzystaniem uwodnionego amorficznego kwasu metatytanowego, charakteryzuje się tym, że zawieszinę uwodnionego amorficznego kwasu metatytanowego H_2TiO_3 zawierającą jony SO_4^{2-} poddaje się suszeniu, a następnie rozciera i wprowadza do wodnego roztworu biuretu, po czym odparowuje się wodę. Otrzymany osad poddaje się prażeniu w temperaturze $500\text{--}800^\circ\text{C}$, w atmosferze bez-tlenowej uzyskanej z użyciem gazów inertnych. Stosunek masowy azotu znajdującego się w biurecie do TiO_2 wynosi od 0,5 : 9,5 do 3 : 7.

Jako gaz inertny stosuje się argon.

Zastosowanie katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku do fotokatalitycznego rozkładu i mineralizacji związków organicznych w wodzie, zwłaszcza ketoprofenu, w obecności promieniowania widzialnego.

Zaletą zastosowania fotokatalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku do oczyszczania wody jest umożliwienie fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych, między innymi leków, np. ketoprofenu, w obecności promieniowania widzialnego.

Sposób według wynalazku opisano w przykładach wykonania.

Przykład 1

Fotokatalizator TiO_2 -biuret (0,5 : 9,5–700) otrzymano w następujący sposób. Jako prekursor fotokatalizatora zastosowano uwodniony amorficzny ditlenek tytanu (kwas metatytanowy H_2TiO_3), będący półproduktem do produkcji TiO_2 metodą siarczanową, zawierający jony SO_4^{2-} . Przed obróbką, uwodniony ditlenek tytanu suszono w temperaturze 105°C przez 24 h, a następnie rozcierano w moździerzu agatowym. Do zlewki wprowadzono 1,227 g biuretu oraz 9,5 g ditlenku tytanu i 50 cm^3 wody dejonizowanej. Otrzymaną zawieszinę mieszano mieszadłem magnetycznym w temperaturze pokojowej przez 18 h. Po tym czasie zlewkę z zawiesziną umieszczono na mieszadle magnetycznym z funkcją grzania, aby odparować wodę. Uzyskany osad suszono w suszarce (105°C) przez co najmniej 24 h. Wysuszony materiał roz tarto w moździerzu agatowym i poddano prażeniu w piecu rurowym przez 1 h w temperaturze 700°C , w atmosferze argonu. Szybkość grzania wynosiła $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a natężenie przepływu argonu $50\text{ cm}^3/\text{min}$. Przed rozpoczęciem ogrzewania piec przedmuchiwano argonem przez 30 min. Po zakończeniu ogrzewania fotokatalizator był utrzymywany w atmosferze argonu do osiągnięcia w piecu temperatury pokojowej.

W badaniach aktywności fotokatalitycznej zastosowano układ badawczy wyposażony w lampę o mocy 150 W emitującą światło widzialne. Użyto fotokatalizatora w zawiesinie o stężeniu $1\text{ g}/\text{dm}^3$ oraz roztworu ketoprofenu o stężeniu $1\text{ mg}/\text{dm}^3$. Przez pierwsze 60 min prowadzono adsorpcję w ciemności. Po tym czasie uruchomiono lampę emitującą światło widzialne. Oznaczeń ilości ketoprofenu dokonano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Po 5 godzinach fotokatalizy w obecności światła widzialnego stężenie ketoprofenu zmniejszyło się o 95%.

Przykład 2

Fotokatalizator TiO_2 -biuret (0,5 : 9,5–600) otrzymano jak w przykładzie pierwszym, z tym że wysuszony materiał poddano prażeniu w piecu rurowym przez 1 h w temperaturze 600°C , w atmosferze argonu.

W celu sprawdzenia aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym zastosowano instalację jak w przykładzie 1. Użyto roztworu ketoprofenu o stężeniu $1\text{ mg}/\text{dm}^3$ oraz fotokatalizatora w zawiesinie o stężeniu $1\text{ g}/\text{dm}^3$. Przez pierwsze 60 min prowadzono adsorpcję w ciemności. Po tym czasie uruchomiono lampę emitującą światło widzialne. Oznaczeń ilości ketoprofenu dokonano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Po 5 h naświetlania stężenie ketoprofenu uległo obniżeniu o 90%.

Przykład 3

Fotokatalizator TiO_2 -biuret (1 : 9–500) otrzymano jak w przykładzie pierwszym, z tym że do zlewki wprowadzono 2,453 g biuretu oraz 9 g ditlenku tytanu. Otrzymany w ten sposób materiał poddano prażeniu w piecu rurowym przez 1 h w temperaturze 500°C , w atmosferze argonu.

W celu sprawdzenia aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym zastosowano instalację jak w przykładzie 1. Użyto roztworu ketoprofenu o stężeniu $1\text{ mg}/\text{dm}^3$ oraz fotokatalizatora w zawiesinie o stężeniu $1\text{ g}/\text{dm}^3$. Przez pierwsze 60 min prowadzono adsorpcję w ciemności. Po tym czasie uruchomiono lampę emitującą światło widzialne. Oznaczeń ilości ketoprofenu dokonano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Po 5 h naświetlania stężenie ketoprofenu uległo obniżeniu o 86%.

Przykład 4

Fotokatalizator TiO₂-biuret (1 : 9–800) otrzymano jak w przykładzie pierwszym, z tym że do zlewki wprowadzono 2,453 g biuretu oraz 9 g ditlenku tytanu. Otrzymany w ten sposób materiał poddano prażeniu w piecu rurowym przez 1 h w temperaturze 800°C, w atmosferze argonu.

W celu sprawdzenia aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym zastosowano instalację jak w przykładzie 1. Użyto roztworu ketoprofenu o stężeniu 1 mg/dm³ oraz fotokatalizatora w zawiesinie o stężeniu 1 g/dm³. Przez pierwsze 60 min prowadzono adsorpcję w ciemności. Po tym czasie uruchomiono lampę emitującą światło widzialne. Oznaczeń ilości ketoprofenu dokonano za pomocą wysoko-sprawnej chromatografii cieczowej.

Po 5 h naświetlania stężenie ketoprofenu uległo obniżeniu o 50%.

Przykład 5

Fotokatalizator TiO₂-biuret (2 : 8–700) otrzymano jak w przykładzie pierwszym, z tym że do zlewki wprowadzono 4,906 g biuretu oraz 8 g ditlenku tytanu. Otrzymany w ten sposób materiał poddano prażeniu w piecu rurowym przez 1 h w temperaturze 700°C, w atmosferze argonu.

W celu sprawdzenia aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym zastosowano instalację jak w przykładzie 1. Użyto roztworu ketoprofenu o stężeniu 1 mg/dm³ oraz fotokatalizatora w zawiesinie o stężeniu 1 g/dm³. Przez pierwsze 60 min prowadzono adsorpcję w ciemności. Po tym czasie uruchomiono lampę emitującą światło widzialne. Oznaczeń ilości ketoprofenu dokonano za pomocą wysoko-sprawnej chromatografii cieczowej.

Po 5 h naświetlania stężenie ketoprofenu uległo obniżeniu o 12%.

Przykład 6

Fotokatalizator TiO₂-biuret (3 : 7–600) otrzymano jak w przykładzie pierwszym, z tym że do zlewki wprowadzono 7,359 g biuretu oraz 7 g ditlenku tytanu. Otrzymany w ten sposób materiał poddano prażeniu w piecu rurowym przez 1 h w temperaturze 600°C, w atmosferze argonu.

W celu sprawdzenia aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym zastosowano instalację jak w przykładzie 1. Użyto roztworu ketoprofenu o stężeniu 1 mg/dm³ oraz fotokatalizatora w zawiesinie o stężeniu 1 g/dm³. Przez pierwsze 60 min prowadzono adsorpcję w ciemności. Po tym czasie uruchomiono lampę emitującą światło widzialne. Oznaczeń ilości ketoprofenu dokonano za pomocą wysoko-sprawnej chromatografii cieczowej.

Po 5 h naświetlania stężenie ketoprofenu uległo obniżeniu o 24%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania fotokatalizatora na bazie TiO₂ aktywnego w świetle widzialnym, z wykorzystaniem uwodnionego amorficznego kwasu metatytanowego, **znamienny tym**, że zawiesinę uwodnionego amorficznego kwasu metatytanowego H₂TiO₃ zawierającą jony SO₄²⁻ poddaje się suszeniu, a następnie rozciera i wprowadza do wodnego roztworu biuretu, po czym odparowuje się wodę, a otrzymany osad poddaje się prażeniu w temperaturze 500–800°C, w atmosferze beztlenowej uzyskanej z użyciem gazów inertnych, przy czym stosunek masowy azotu do TiO₂ wynosi od 0,5 : 9,5 do 3 : 7.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz inertny stosuje się argon.
3. Zastosowanie katalizatora opisanego w zastrz. od 1 do 2 do fotokatalitycznego rozkładu i mineralizacji związków organicznych w wodzie, zwłaszcza ketoprofenu, w obecności promieniowania widzialnego.