

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 307 971

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

*C02F 1/72* (2006.01)  
*B01J 23/745* (2006.01)  
*B01J 23/76* (2006.01)  
*B01J 21/04* (2006.01)  
*B01J 32/00* (2006.01)  
*B01J 35/10* (2006.01)  
*B01J 37/34* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-548**  
(22) Přihlášeno: **15.10.2018**  
(40) Zveřejněno: **18.09.2019**  
**(Věstník č. 38/2019)**  
(47) Uděleno: **07.08.2019**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **18.09.2019**  
**(Věstník č. 38/2019)**

(56) Relevantní dokumenty:  
Pokorná, D., Cuřinová P., Šnajdaufová H., Křenek T., Pola M., Novák L., Janeček V. Pola J., Fentonova degradace antibiotik a jiných léčiv v odpadních vodách - vliv železnatých spinelů, Waste Forum. Roč. 2016, č. 3 (2016), s. 154-165. ISSN 1804-0195.  
CN 105536795 A; CN 104289223 A; CN 105381797 A.

(73) Majitel patentu:  
Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha 6,  
Lysolaje, CZ

(72) Původce:  
RNDr. Josef Pola, DrSc., Praha 5, Stodůlky, CZ  
Ing. Dana Pokorná, Libčice nad Vltavou, CZ  
Dr. Ing. Libor Novák, Braškov, CZ  
Vladimír Janeček, Ústí nad Labem, Bukov, CZ

(74) Zástupce:  
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,  
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:  
**Způsob přípravy materiálu na bázi oxidu  
hlinitého s vrstvou železnatých spinelů**

(57) Anotace:  
Předkládané řešení poskytuje způsob přípravy materiálů na bázi oxidu hlinitého s vrstvou železnatých spinelů na povrchu, v němž se nanočástice železnatých spinelů suspendují v nepolárním organickém rozpouštědle za působení ultrazvuku, a následně se tato suspenze uvede do kontaktu s materiálem na bázi oxidu hlinitého. Výsledné materiály lze použít jako katalyzátory.

CZ 307971 B6

## Způsob přípravy materiálu na bázi oxidu hlinitého s vrstvou železnatých spinelů

### Oblast techniky

5

Předkládaný vynález poskytuje způsob přípravy materiálů na bázi oxidu hlinitého, zejména aluminy, aluminosilikátů nebo kompozitních materiálů s více než 30 % hmotn. oxidu hlinitého, s katalytickou vrstvou železnatých spinelů na povrchu. Takové materiály jsou vhodné například jako heterogenní katalyzátory pro Fentonovu oxidaci organických sloučenin.

10

### Dosavadní stav techniky

Porézní materiály mohou být pokrývány anorganickými nanočásticemi účinkem fyzikálních metod ve vakuu (např. magnetronovým naprášením, laserovou a plasmatickou deposicí nebo epitaxi z molekulárních svazků) a impregnací nebo precipitačními reakcemi ve vodném prostředí. Velké pozornosti se obzvláště dostává vývoji materiálů (písek, polymer, uhlík, grafen, silika, zeolity) pokrytých ve vodném prostředí různými oxidy kovů impregnací, tedy účinkem anorganických solí ve vodě a následným záhřevem.

20

Této impregnační metody bylo použito pro pokrývání porézní aluminy a aluminosilikátových materiálů s cílem připravit katalyzátory pro průmyslové procesy a syntézy organických sloučenin. Je známa např. impregnace  $\gamma$ -aluminy účinkem Cu, Fe, Mn, Cr, Co, Mo, Ni, W, Ho, La, Li, Cs, Re, Nb and Bi solí, impregnace nosičů  $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ln = Sm, La, Ce) účinkem roztoku metavanadátu amonného a oxalovou kyselinou, nebo impregnace aluminy roztoky kyseliny chromové. Méně známé jsou impregnace aluminy účinkem isopropoxidu vanadylnatého  $\text{VO}(\text{O-Pr})_3$  v propanolu a dusíkové atmosféře.

25

Dalšími využívanými postupy pro pokrývání porézních keramických povrchů je deposičně-precipitační metoda a chemická deposice z kapalně fáze účinkem kov-obsahujících těkavých prekurzorů. V první z těchto metod sloužících k pokrývání porézní aluminy nebo porézních keramických materiálů (kordierit, mullit) oxidy kovů je používáno anorganických sloučenin kovů a močoviny jako precipitačního činidla přidávaných k suspensi aluminy nebo aluminosilikátu v kyselině octové. V druhé z těchto metod je pokrývání porézní aluminy a porézních aluminu-obsahujících materiálů prováděno adsorpcí těkavých acetylacetonátů kovů a následujícím rozkladem adsorbovaných komplexů v kyslíkové atmosféře. Tento postup uskutečňující se v polárních a aromatických rozpouštědlech (metanol, acetonitril, toluen) je znevýhodňován koordinací molekul rozpouštědla k acetylacetonátům.

30

Aluminové a aluminosilikátové nosiče, dosud pokrývané oxidy železa a magnetitem metodou impregnace a precipitace či ko-precipitace ve vodných roztocích prekurzorů a následným výpalem, jsou použitelné jako katalyzátory Fentonovy degradace organických nečistot obsažených v odpadních vodách. Doposud byly studovány materiály nanočástic oxidů železa na vrstvě aluminy pokrývající mesoporézní SBA-15 siliku (H. Lim et al., Chem. Commun. 46 (2006) 463-465), bimetalické Fe-Cu oxidy nanosené na aluminu-obsahující mesoporézní silikato-aluminosilikátový materiál MCM-41 (M. Xia et al., Appl. Catal. B 110 (2011) 118125),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanočástice nanosené na mesoporézní aluminosilikáty (A. M. Balu et al., Chem. Commun., 2010, 46, 7825-7827), silika-aluminové materiály modifikované ionty přechodných kovů včetně Fe(III) (A. H. Gemeay, M. A. Salem, I. A. Salem, Coll. Surf. A 117 (1996) 245-252), magnetit nanosený na alumině (M.C. Rangel, F. Galembeck, J. Catal. 145, 1994, 364-371), Fe(II) ionty inkorporované v alumině (H. H. Monfared, M. Ghadimi, J. Chem. Research (S), 2003, 313-314) a směsný  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CoO katalyzátor na alumině (S. Tong, R. Shi, H. Zhang, C. Ma, J. Environ. Sci. 2010, 22 1623-1628), připravené impregnací ve vodě.

40

Impregnacemi porézních povrchů materiálů na bázi oxidu hlinitého, prováděnými ve vodě, byly

55

získány katalyzátory s relativně nízkým obsahem nano-rozměrných oxidů železa (několik atomárních procent v daném kompozitním materiálu). Impregnační metody obecně jsou výhodné z hlediska katalytické účinnosti, neboť precipitační a ko-precipitační metody ve vodě jsou obecně ovlivněny agregací vytvářených nanočástic a vedou k rychlé sedimentaci aglomerovaných částic a tvorbě sedimentu vně porézního materiálu.

Železnaté spinely jeví katalytickou aktivitu ve Fentonově degradaci organických nečistot ve vodě.

Předkládaný vynález si klade za cíl poskytnout takový způsob přípravy porézních materiálů na bázi oxidu hlinitého s katalytickou vrstvou železnatých spinelů, který dovolí dosáhnout vyššího obsahu spinelů v materiálu, a tím zvýšit katalytickou aktivitu a kapacitu výsledného produktu.

### 15 Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je způsob přípravy materiálů na bázi oxidu hlinitého s katalytickou vrstvou železnatých spinelů na povrchu, jehož podstata spočívá v tom, že nanočástice železnatých spinelů se suspendují v nepolárním organickém rozpouštědle za působení ultrazvuku, následně se tato suspenze uvede do kontaktu s materiálem na bázi oxidu hlinitého, a výsledný materiál se volitelně izoluje.

Materiály na bázi oxidu hlinitého jsou materiály obsahující oxid hlinitý, zejména vybrané z aluminy, aluminosilikátů nebo kompozitních materiálů s více než 30 % hmotn. oxidu hlinitého. Tyto materiály jsou typicky porézní.

Železnaté spinely jsou železnaté sloučeniny se spinelovou strukturou, zejména vybrané ze skupiny zahrnující magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ulvöspinel ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ), chromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), hercynit ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) a fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Tyto sloučeniny lze použít čisté nebo v podobě nerostných materiálů, kde je přítomna příměs jiných prvků nebo sloučenin.

Nanočásticemi jsou zde míněny částice s velikostí do 1000 nm, s výhodou s velikostí v rozmezí 1 až 500 nm, výhodněji 10 až 200 nm.

Nepolární organické rozpouštědlo je zejména alifatické nepolární organické rozpouštědlo, zejména alkan, výhodněji C5 až C12 alkan, lineární, rozvětvený nebo cyklický. Nejvýhodněji je rozpouštědlem hexan nebo heptan.

Působení ultrazvuku (sonikace) se s výhodou provádí alespoň po dobu 1 minuty, výhodněji po dobu alespoň 2 minut, nebo alespoň 5 minut, nebo alespoň 10 minut.

V jednom výhodném provedení se suspenze nanočástic železnatých spinelů v nepolárním organickém rozpouštědle během a/nebo po uvedení do kontaktu s materiálem na bázi oxidu hlinitého podrobí dalšímu působení ultrazvuku. Toto další působení ultrazvuku se s výhodou provádí po dobu alespoň 1 minuty.

V konkrétním provedení způsobu podle vynálezu se nanočástice železnatého spinelu dispergují (suspendují) v nádobě kývané v ultrazvukové lázni, tím se vytvoří de-aglomerující nanočástice. Následně se přidá materiál na bázi oxidu hlinitého, a ponechá se proběhnout proces pokrytí, volitelně za působení ultrazvuku.

Proběhnutí pokryvu je obvykle viditelné jako změna barvy materiálu na bázi oxidu hlinitého. Separace výsledného produktu může být provedena zachycením na filtru nebo na nuči. Produkt lze po separaci promýt nepolárním organickým rozpouštědlem.

55

Postup podle předkládaného vynálezu umožňuje extensivní ultrazvukem-indukované pokrývání vysušených poréznicích aluminových a aluminosilikátových granulí, sferulí a jinak tvarovaných těles, ponořených do organických rozpouštědel obsahujících působením ultrazvuku se *in-situ* deaglomerující nanočástice železnatých spinelů.

- 5 Nová, snadná a levná pokrývací metoda, která je předmětem vynálezu, je umožněna interakcí deaglomerovaných nanočástic železnatých spinelů s povrchy těles chráněnými proti styku s vodou a proti hydrataci ponořením do nepolárního organického rozpouštědla. Během pokrývací procedury dochází k interakci mezi nanočásticemi a povrchy těles, která je řízena pouze přitažlivými
- 10 Coulombickými silami. Sorpce nanočástic tak není znevýhodněna polární fází (voda, polární organické rozpouštědlo), ve které by docházelo k významné interakci povrchu těles a nanočástic s polární fází a v některých případech i k možné hydrataci povrchu těles a chemické sorpci (koordinaci) polárního rozpouštědla na obě interagující entity, které by pak bránily jejich
- 15 pokryvu aluminových granulí v alkanech jako reprezentantech nepolárních organických rozpouštědel, etanolu a ve vodě: k významnému pokryvu dochází pouze v nepolárních organických rozpouštědlech, zatímco například v etanolu a vodě, tedy v polárních rozpouštědlech, k pokrývání vůbec nebo takřka nedochází.
- 20 Atraktivní interakce mezi povrchy poréznicích alumin a aluminosilikátů a mezi nanočásticemi přetrvávají i ve vodném prostředí, kdy pokrytá tělesa při ponoření do nepohyblivé vodné fáze si zachovávají vrstvu svého pokryvu a v pohyblivé vodné fázi ztrácejí pouze velmi malou část tohoto pokryvu a zachovávají si svůj barevný vzhled.
- 25 Výhoda katalyzátorů získaných postupem podle předkládaného vynálezu tedy spočívá v rigiditě pokryvu ve vodném prostředí i v prostředí organických rozpouštědel. Testování magnetitem pokrytých poréznicích geopolymerních filtrů v průtočném reaktoru prokázalo, že magnetitový povlak na těchto filtrech zůstává rigidní i po několikaměsíčním průtoku zředěného roztoku peroxidu vodíku.

30

### Objasnění výkresů

35 Obr. 1 znázorňuje materiál získaný v Příkladu 1 postupem podle vynálezu. Snímky z SEM-EDX, atomární % Fe, vztaženo na Al, v lokalitách označených na snímku vpravo 1 až 3 v daném pořadí 3,40, 2,65 a 0,16.

Obr. 2 znázorňuje materiál získaný v Příkladu 1 postupem podle vynálezu před (a) a po (b) promývání vodou.

40

Obr. 3 ukazuje porovnání 3 až 5 mm sferulí aktiované aluminy pokrytých nano-magnetitem podle Příkladu 1 ve vodě (a), etanolu (b) a hexanu (c) s nepokrytými sferulemi (d).

Obr. 4. ukazuje geopolymerní filtr pokrytý částicemi hercynitu získaný podle Příkladu 2.

45

Obr. 5. ukazuje vstupní materiál a produkty získané v Příkladu 3. Původní geopolymerní částice (a), částice po pokrytí ve vodě (b) a v heptanu (c).

Obr. 6. ukazuje stechiometrie pro vstupní materiál a produkty získané v Příkladu 3. Původní geopolymerní částice (a), částice po pokrytí ve vodě (b) a v heptanu (c).

50

Obr. 7 znázorňuje válečky MacroTrap® 1.5 pokryté podle Příkladu 4 ze suspence nanomagnetitu (0,2 g, a) a (0,1 g, b) v hexanu a ze suspence nanomagnetitu (0,1 g) ve vodě (c).

55 Obr. 8 ukazuje granule vypáleného kaolinu (a), pokryté podle příkladu 5 v heptanu

nanomagnetitem (b) a promyté vodou (c).

### Příklady uskutečnění vynálezu

5

Chemikálie a metody:

Hexan (Lach-ner, p.a.), heptan (Merck, p.a.), ethanol (Penta, p.a.) a magnetitový prášek (Aldrich, 50 až 100 nm) byly zakoupeny. Hercynitový prášek (převážně 50 až 100 nm) byl získán z  
10 Hercynitového písku (H.R. Thermo Tech. New Mater. Co.) drceného v achátové misce a následně v třecím achátovém mlýně (A. Fritsch, NSR).

Dále byly použity Ultrazvuková lázeň Tesla (300 W, typ UO 002 FW1) a pro odhad velikosti  
15 částic a jejich rozptýlení na povrchu aluminových a aluminosilikátových těles byly využity analýzy pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan Indusem (Bruker Quantax) s EDAX detektorem a transmisního elektronového mikroskopu JEOL JEM 3010TEM vybaveného EDS detektorem (INCA/Oxford).

Příklad 1: Adsorpce nano-magnetitu na porézní aktivní  $\gamma$ -aluminu

20

Suspense 1,1 g nanomagnetitu (50 nm) ve 300 ml heptanu byla po dobu 20 min. sonifikována v 1  
1 Erlenmayerově baňce. Bezprostředně po sonifikaci bylo přidáno 200 ml (160 g) kuliček komerčního vzorku aktivované  $\gamma$ -aluminu (typ KA404, Jiangxi Xintao Technol. Co.) o průměru 2 až 3 mm a směs byla střídavě sonifikována a ručně míchána pohybem baňky po dobu 10 min.  
25 Dochází k rychlému zčernání kuliček, které byly separovány, promyty heptanem a sušeny na vzduchu. SEM-EDX analýza (obr. 1) je konsistentní s heterogenním pokryvem.

Obr. 2 znázorňuje výsledný pokrytý materiál (a) a stav po několikahodinovém promývání vodou  
(b).

30

Pro porovnání byl proveden stejný postup s tou odlišností, že jako suspenzní rozpouštědlo byla  
použita voda nebo ethanol. Již z vizuálního porovnání výsledných produktů je vidět, že ve vodě a ethanolu téměř nedošlo k pokrytí nanomagnetitem, zatímco v hexanu k pokrytí došlo (obr. 3).

35 Příklad 2: Adsorpce nano-hercynitu na geopolymerní aluminosilikát Vukopor

Suspense 0,04 g nano-hercynitu (50 až 100 nm) v 50 ml hexanu byla sonifikována ve 100 ml  
Erlenmayerově baňce. Poté byl geopolymerní filtr Vukopor  $\varnothing$  4 cm x 1 cm (Lanik, s.r.o. Boskovice) vložen po dobu 10 min do sonifikované suspence a dále ponechán na vzduchu ca 30  
40 minut pro odpaření hexanu. Pokrytý geopolymer (Obr. 4) vykazuje milimetrové, mikronové a submikronové póry keramického nosiče a submikronové i několikamikronové částice hercynitu rozptýlené na porézním povrchu a je konsistentní s SEM-EDX analýzou (SEM-EDX - atom. %) C (5,8), O (59,1), Na (0,5), Mg (0,7), Al (28,8), Si (5,1), Fe (0,04).

45 Příklad 3: Adsorpce nano-magnetitu na vypálený geopolymer Baucis LK R54

Pokryvání vypáleného geopolymery Baucis LK R54 (České lupkové závody a.s., Pecínov) proběhlo ve 200 ml heptanu nebo 200 ml deionizované vody (srovnávací pokus) účinkem 0,15 g  
nanomagnetitového prášku postupem zahrnujícím 5 min sonifikaci samotného prášku, přidáním  
50 10 g 3 až 6 mm velkých částic geopolymery a následnou 5 min sonifikaci. Zabarvení granulí a SEM-EDX analýzy prokazují, že k pokryvu ve vodě dochází v malé míře, avšak pokryv v heptanu je velmi účinný (Obr. 5, 6).

Příklad 4: Adsorpce nano-magnetitu na nosiče Saint-Gobain

55

Suspense 0,1 nebo 0,2 g nanomagnetitu v 200 ml hexanu nebo vody byla po dobu 5 min. sonifikována v 500 ml Erlenmayerově baňce. Poté byly porézní válečky Saint-Gobain Nor-Pro MacroTrap® 1.5 (10 ks) vloženy do suspense, a dále sonifikovány po dalších 5 min. Pokryté válečky byly vysušeny na vzduchu. Pokryv suspense z hexanu je mnohem rovnoměrnější, než  
5 pokryv z vody a pokrytí magnetitem se zvyšuje úměrně s koncentrací nano-magnetitu v sonifikované suspensi (obr. 7).

Následné ponoření vysušených váleček do vody však vede k částečné desorpci části nanomagnetitového pokryvu. Adhesní obal nanomagnetitu se tak skládá z tenkého obalu  
10 nanomagnetitu přímo interagujícím se substrátem (v důsledku silné polární interakce) a dalších vrstev, které jsou s tenkým obalem soudržné v důsledku slabších polárních vazeb.

#### Příklad 5: Adsorpce nano-magnetitu na vypálený kaolin

Nanomagnetitový prášek (0,10 g) byl nasypán do 200 ml heptanu v Erlenmayerově baňce a jeho homogenní suspense byla připravena během 2 minut sonifikací v ultrazvukové lázni za podmínek kdy dochází ke ztelné tvorbě kavitačních bublin. Následně bylo do sonifikované suspense nasypáno 0,1 litru granulí bílého kaolinu vypáleného na 1150 °C (České lupkové závody a.s., Pecínov, typ R 842, 3 až 6 mm) a směs bylo intenzivně kýváno (již bez sonifikace) po další  
20 minutu. Během této doby bílé granule zešedly, ale černá barva suspense se příliš neměnila. Šedé granule byly ze suspense rychle separovány na nuči a vysušeny na vzduchu při okolní teplotě. Pětinasobným opakováním tohoto postupu bylo získáno 0,5 l šedých granulí. (V tomto případě byla sonifikace použita jen pro dispersi částic magnetitu.) Granule si podržují šedé zbarvení i při namočení do vody - při mírném kývání granulí ve vodě dochází jen k nepatrné změně barvy a nepatrného uvolnění nanomagnetitového prášku do vody (obr. 8).  
25

#### Průmyslová využitelnost

Způsob podle předkládaného vynálezu je vhodný pro přípravu heterogenních katalyzátorů četných organických reakcí uskutečnitelných v organických rozpouštědlech nebo ve vodě, zejména však pro přípravu katalyzátorů pro dočišťování odpadních vod Fentonovou degradací organických polutantů.  
30

### PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy materiálů na bázi oxidu hlinitého s vrstvou železnatých spinelů na povrchu,  
40 **vyznačený tím**, že nanočástice železnatých spinelů se suspendují v nepolárním organickém rozpouštědle za působení ultrazvuku, a následně se tato suspenze uvede do kontaktu s materiálem na bázi oxidu hlinitého.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že materiály na bázi oxidu hlinitého jsou vybrané z  
45 aluminy, aluminosilikátů nebo kompozitních materiálů s více než 30 % hmotn. oxidu hlinitého.

3. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že železnaté spinely jsou vybrané ze skupiny zahrnující magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ulvöspinel ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ), chromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), hercynit ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) a fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ).  
50

4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že nanočástice mají velikost v rozmezí 1 až 500 nm, výhodněji 10 až 200 nm.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že nepolární organické rozpouštědlo je alkan, s výhodou lineární, rozvětvený nebo cyklický C5 až C12 alkan.  
55

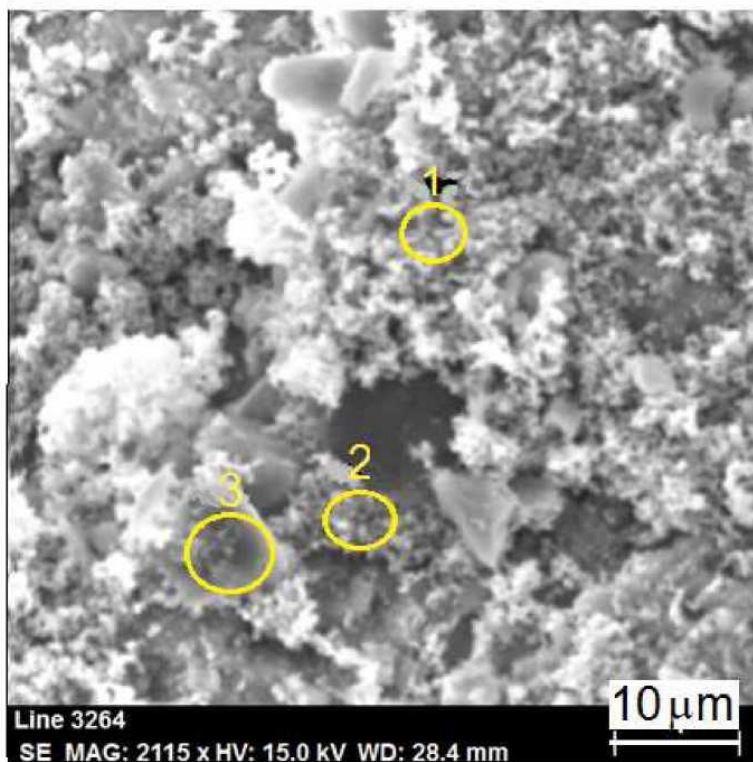
6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že působení ultrazvuku se provádí alespoň po dobu 1 minuty, výhodněji po dobu alespoň 2 minut, nebo alespoň 5 minut, nebo alespoň 10 minut.

5

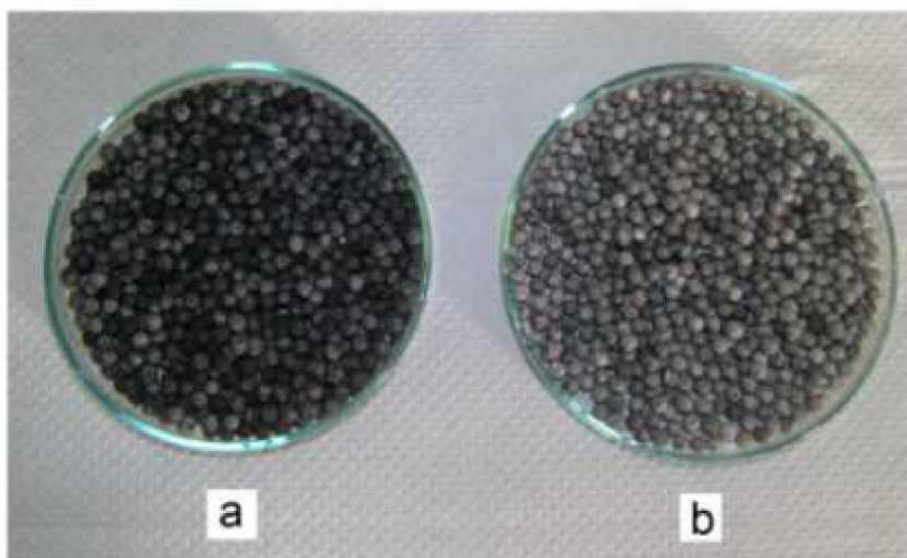
7. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že se suspenze nanočástic železnatých spinelů v nepolárním organickém rozpouštědle během a/nebo po uvedení do kontaktu s materiálem na bázi oxidu hlinitého podrobí dalšímu působení ultrazvuku, přičemž toto další působení ultrazvuku se s výhodou provádí po dobu alespoň 1 minuty.

10

5 výkresů

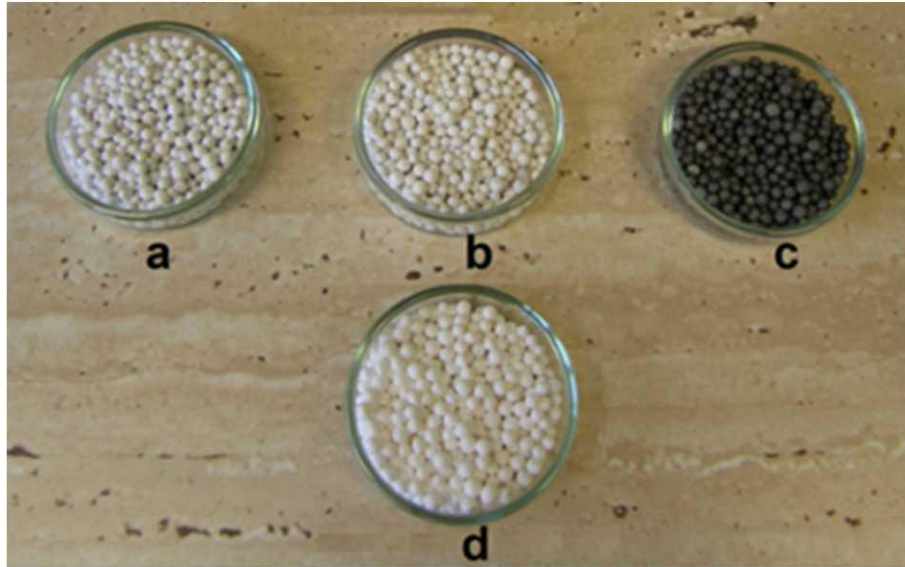


Obr. 1

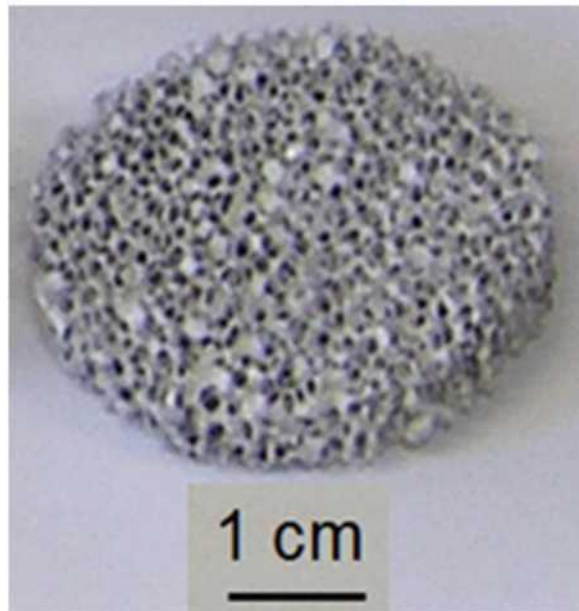


Obr. 2

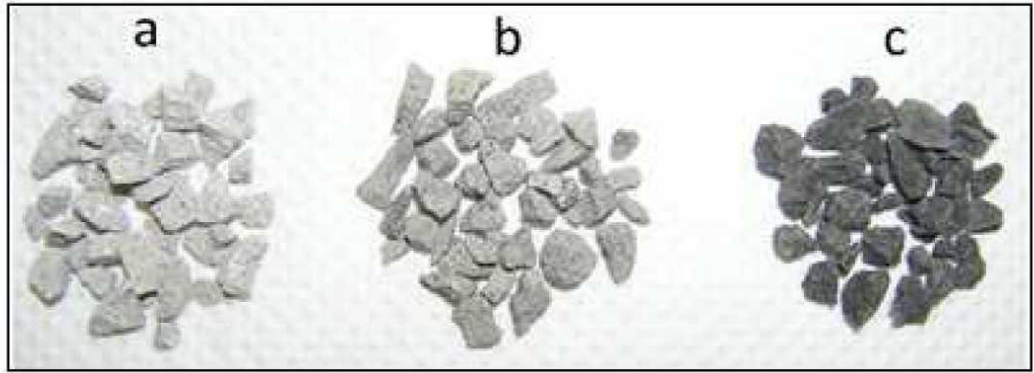




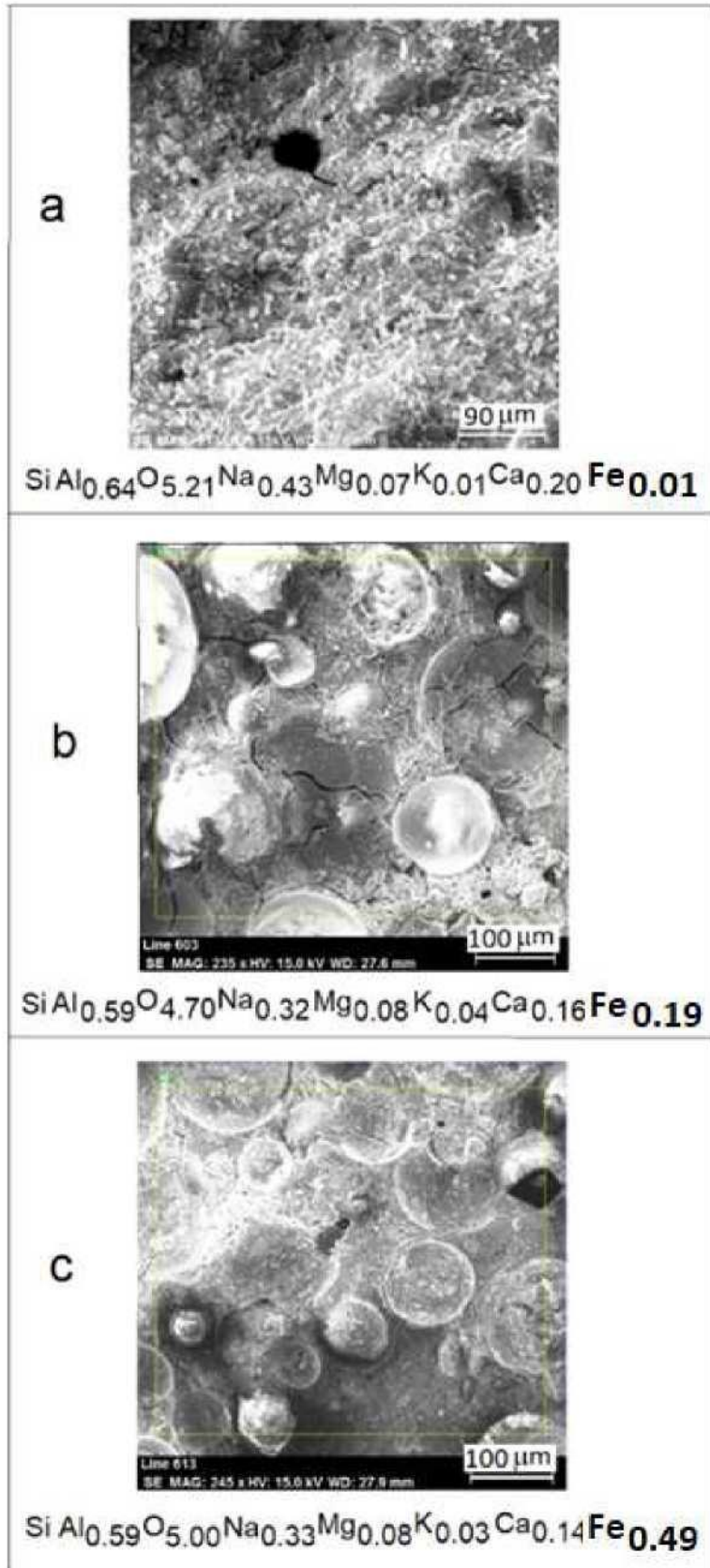
Obr. 3



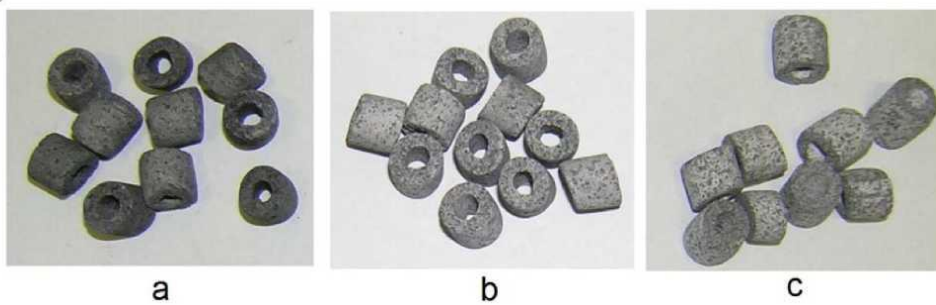
Obr. 4



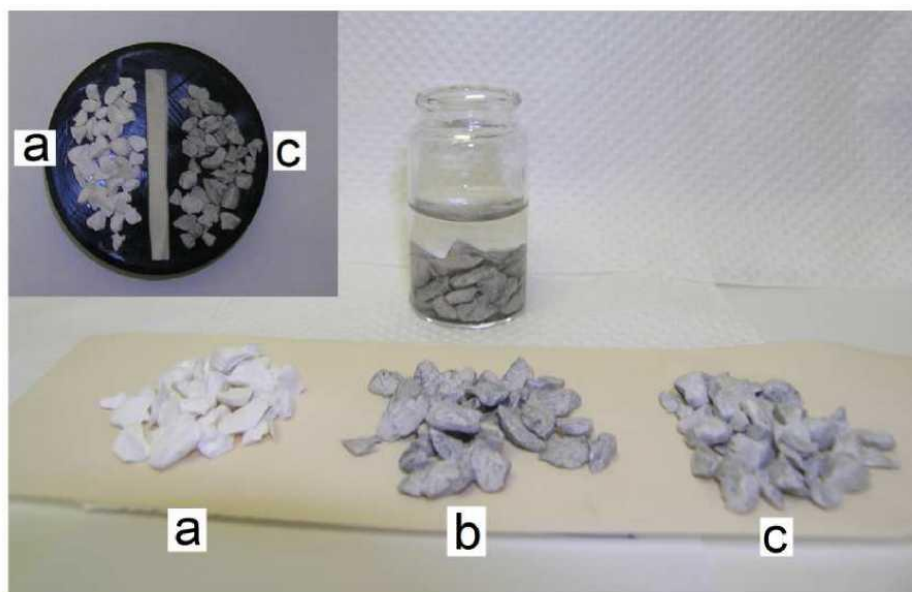
Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7



Obr. 8