

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234252**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420167**

(22) Data zgłoszenia: **13.01.2017**

(51) Int.Cl.

B01J 20/02 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

(54)

**Sposób otrzymywania stabilnego sorbenta CO₂ na bazie
modyfikowanego potasem ditlenku tytanu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.07.2018 BUP 15/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WALDEMAR ANTONI MORAWSKI,
Szczecin, PL**

JOANNA KAPICA-KOZAR, Szczecin, PL

EWA PIRÓG, Szczecin, PL

AGNIESZKA MARIA WANAG, Szczecin, PL

EWELINA KUSIAK-NAJMAN, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 234252 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania stabilnego sorbenta CO₂ na bazie modyfikowanego potasem ditlenku tytanu. Otrzymany materiał może być wykorzystywany w cyklicznym procesie sorpcji/desorpcji CO₂.

Na przełomie ostatniej dekady produkcja nanomateriałów stała się dominującym trendem w wielu dziedzinach nauk i technologii. Obecna miniaturyzacja to nie tylko redukcja rozmiarów cząsteczek, między innymi materiałów katalizatorów, ale również odkrycie zupełnie nowych właściwości chemicznych i fizycznych. W ostatnich latach zintensyfikowano poszukiwania przyjaznych dla środowiska metod usuwania zanieczyszczeń zarówno z fazy wodnej jak i gazowej. Jedną z metod zasługującą na szczególną uwagę jest fotokatalityczna degradacja w obecności nanocząsteczki TiO₂. Techniki te znalazły zastosowanie między innymi w rozkładzie związków organicznych (Liu H., Yuan G., *Reac. Kinet. Catal. L.*, 83 (2004) 213–219), nieorganicznych (Aguado J., van Grieken R., Lopez-Munoz M.J., Marugan J., *Catal Today*, 75 (2002) 95–101), usuwanie odorów (Kim S.B., Hwang H.T., Hong S.C., *Chemosphere*, 48 (2002) 347–444), bakterii (Kociotek-Balawejder E., Szymczyk M., *Akademia Ekonomiczna Wrocław* 8612 (2007) 1179) oraz powierzchni samoczyszczących (Takeuchi M., Sakamoto K., Martra G. Coluccia S., Anpo M. J. *Phys. Chem. B*, 109 (2005) 15422–15428, Agrios A. G., Pichat P., *J. Appl. Elec.* 35 (2005) 655). W związku z tym, większość prac prowadzonych na świecie w ostatnich latach, ukierunkowana jest na modyfikację TiO₂, celem uzyskania materiałów o jak najlepszych właściwościach. Jedną z takich właściwości ditlenku tytanu jest sorpcja CO₂ ze strumienia gazów odlotowych, zawdzięcza to swoistej powierzchni oraz wymienności jonowej (Song F., Zhao Y., Zhong Q., *J. Environ. Sci.*, 25 (2013) 554–560; Song F., Zhong Q., Zhao Y., Bu Y., *RSC Adv.*, 3 (2013) 23785; Heinrich V., *Rep. Prog. Phys.*, 48 (1985) 1481; Raupp G. B., Dumesic J. A., *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5240). Obecnie szerokie grono naukowców bada adsorpcje CO₂ na mezoporowatych materiałach jak krzemionka czy węgle aktywne modyfikowane aminami (Feng X. X., Hu G. S., Hu X., Xie G. Q., Lu J. Q., Luo M. F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 4221–4228; Zhou L., Liu W., Li J. W., Wang N., Wang Z., Zhou Y. P., *Chem. Phys. Lett.* 413 (2005) 6–9; Yan X., Zhang Y., Qiao K., Yan Z., Komameni S., *Chem. Eng. J.*, 168 (2011) 918–924). Ditlenek tytanu z racji swoich właściwości chemicznych i fizycznych również należy do grupy sorbentów. Obecnie, prowadzi się liczne badania właściwości i zastosowania nanorurek z ditlenku tytanu. Znajdują one coraz szersze zastosowanie praktyczne, głównie w procesach katalitycznych i fotokatalitycznych. Podstawową zaletą nanorurek w stosunku do ditlenku tytanu jest znacznie większe rozwinięcie powierzchni (Zhang S. M., Chen Y. Y., Yu Y., Wu H. H., Wang S. R., Zhu B. L., Huang W. P., Wu S. H., *J. Nano Res.* 10 (2008) 871–875) oraz wzrost objętości mezoporów.

Ze zgłoszenia patentowego P.407034 znany jest sposób otrzymywania sorbenta do sorpcji gazowego CO₂, polegający na modyfikacji ditlenku tytanu, który charakteryzuje się tym, że wysuszony ditlenek tytanu o strukturze anatazu przemycza się wodą amoniakalną i wodą destylowaną do uzyskania wartości pH w granicach 6–8, a następnie suszy się przez co najmniej 24 godziny w temperaturze 105–120°C. Korzystnie tak otrzymany materiał gotuje się w roztworze wodorotlenku potasu, przemycza się wodą destylowaną do uzyskania pH mocno alkalicznego, a następnie suszy się co najmniej 24 godziny w temperaturze od 100 do 120°C. Otrzymuje się wówczas materiał o dużo lepszych właściwościach adsorpcyjnych.

Ze zgłoszenia patentowego P.413082 znany jest sposób sorpcji CO₂ z fazy gazowej z wykorzystaniem modyfikowanego ditlenku tytanu jako adsorbenta, polegający na tym, że stosuje się ditlenek tytanu modyfikowany alkaliom w ten sposób, że miesza się go z 10 M roztworem KOH w stosunku wagowym 1:20, aż do czasu otrzymania jednolitej zawiesiny, następnie materiał podgrzewa do temperatury 140°C, po czym po samoistnym ochłodzeniu do temperatury pokojowej zawiesinę kilkakrotnie przemycza się 0,1 M roztworem HCl nieustannie mieszając do uzyskania pH silnie kwaśnego, a następnie materiał przemycza się wodą destylowaną do uzyskania pH obojętnego i tak otrzymany nanomateriał suszy się w piecu w atmosferze powietrza przez 2 godziny w temperaturze 350°C, a następnie mieli. Istotą wynalazku jest to, że TiO₂ otrzymany na bazie amorficznego ditlenku tytanu przemycza się wodą amoniakalną do uzyskania wartości pH w zakresie 6–7, następnie filtruje i suszy przez dobę, zaś wygrzewanie prowadzi się w czasie od 12 do 48 godzin. Stosuje się TiO₂ otrzymany na bazie amorficznego ditlenku tytanu, czyli komercyjnego kwasu metatytanowego TiO(OH)₂, który wykorzystywany jest jako półprodukt do produkcji TiO₂ metodą siarczanową.

Ze zgłoszenia patentowego P.411452 znany jest sposób sorpcji CO₂ z wykorzystaniem modyfikowanego ditlenku tytanu jako adsorbenta, który charakteryzuje się tym, że stosuje się ditlenek tytanu modyfikowany alkaliami w ten sposób, że miesza się go z 10 M roztworem NaOH albo KOH w stosunku wagowym 1:20, aż do czasu otrzymania jednolitej zawiesiny. Następnie materiał podgrzewa do temperatury 140°C przez 24 po czym po samoistnym ochłodzeniu do temperatury pokojowej zawiesinę kilkakrotnie przemywa się 0,1 M roztworem HCl nieustannie mieszając do uzyskania pH silnie kwaśnego, po czym materiał przemywa się wodą destylowaną do uzyskania pH obojętnego i tak otrzymany nanomateriał suszy się w piecu w atmosferze powietrza przez 2 godziny w temperaturze 350°C, a następnie mieli. Adsorbent przed użyciem do sorpcji CO₂ wygrzewa się w gazie inertnym w temperaturze 100°C z szybkością ogrzewania 5 °/min. Jako gaz inertny stosuje się azot.

Sposób otrzymywania stabilnego sorbenta CO₂, według wynalazku, na bazie modyfikowanego potasem ditlenku tytanu polega na tym, że wysuszony anatazowy ditlenek tytanu miesza się z 10 M roztworem KOH w stosunku wagowym 1:20, aż do czasu otrzymania jednolitej zawiesiny. Następnie materiał podgrzewa do temperatury 140°C, po czym po samoistnym ochłodzeniu do temperatury pokojowej zawiesinę kilkakrotnie przemywa się 0,1 M roztworem HCl nieustannie mieszając do uzyskania pH silnie kwaśnego. Otrzymany materiał przemywa się wodą destylowaną do uzyskania pH obojętnego i suszy się w piecu w atmosferze powietrza przez 2 godziny w temperaturze 350°C, a następnie mieli. Istota wynalazku polega na tym, że stosuje się ditlenek tytanu o zawartości anatazu 100% i węgla 1,06% wagowych, a materiał podgrzewa do temperatury 140°C przez 12, 24 lub 48 godzin.

Stosuje się ditlenek tytanu otrzymywany na skalę przemysłową metodą siarczanową, która polega na tym, że złożę ilmenitu po rozdrobnieniu jest ogrzewane ze stężonym kwasem siarkowym (Główczyk-Zubek J., Gabrylewicz A. Wiadomości PTK, 2001, 4 (3/4), 54; Braun J. H., Baidins A., Marganski R. E., Prog. Org. Coat, 20 (1992) 105–138; Przepiera, A., Sosnowski, J. Przem Chem, 77/9 (1998) 328–334). W składzie wykorzystanego ditlenku tytanu oprócz anatazu 100% stwierdzono obecność węgla 1,06% wagowych. Otrzymany tą metodą materiał posiada powierzchnię właściwą BET 249 m²/g, ale charakteryzuje się niską mezoporowatością, co jest niekorzystne dla sorbentów stosowanych do oczyszczania gazów. Po jego modyfikacji na drodze hydrotermalnej reakcji w obecności wodorotlenku potasu nieoczekiwanie okazało się, że można zwiększyć jego mezoporowatość, a otrzymany sorbent anatazowego TiO₂ posiada wyższą powierzchnię właściwą, do 270 m²/g i objętość mezoporów 0,86–0,94 cm³/g.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Ditlenek tytanu o zawartości anatazu 100% oraz węgla 1,06% wagowych otrzymany metodą siarczanową, o masie około 40 g suszono w temperaturze 105°C przez 24 godziny w suszarce próżniowej w celu usunięcia wody zaadsorbowanej na jego powierzchni a następnie zmielono w celu rozdrobnienia wysuszonego TiO₂. Powierzchnia właściwa (S_{BET}) wyjściowego ditlenku tytanu wyznaczona według modelu Brunauer-Emmett-Teller wyniosła 249 m²/g, a objętość mezoporów wyliczona metodą Dubinina-Raduszkiewicza (DR) wyniosła $V_{\text{meso}} = 0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ditlenek tytanu o masie ok. 4 g umieszczono w naczyniu teflonowym, dodano 80 ml 10 M roztworu KOH i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 30 min. Po upływie 30 minut naczynie teflonowe z ditlenkiem tytanu i 10 M roztworem KOH umieszczono w reaktorze i ogrzewano w temperaturze 140°C przez okres 12 godzin. Po upływie tego czasu i po samoistnym ochłodzeniu reaktora do temperatury pokojowej materiał kilkakrotnie przemywano 0,1 M roztworem HCl do uzyskania pH silnie kwaśnego. Po osiągnięciu żądanego pH materiał przemywano wodą destylowaną do uzyskania pH obojętnego. Tak otrzymany nanomateriał suszono w piecu w atmosferze powietrza przez 2 godziny w temperaturze 350°C, a następnie zmielono w celu rozdrobnienia wysuszonego TiO₂-NRsKOH-12h.

Powierzchnia właściwa (S_{BET}) sorbentu wyznaczona według modelu Brunauer-Emmett-Teller wyniosła 236 m²/g, a objętość mezoporów wyliczona metodą Dubinina-Raduszkiewicza (DR) wyniosła $V_{\text{meso}} = 0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Przykład 2

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że naczynie teflonowe z ditlenkiem tytanu i 10 M roztworem KOH ogrzewano w temperaturze 140°C przez okres 24 godziny.

Powierzchnia właściwa (S_{BET}) sorbenta wyznaczona według modelu Brunauer-Emmett-Teller wyniosła 270 m²/g, a objętość mezoporów wyliczona metodą Dubinina-Raduszkiewicza (DR) wyniosła odpowiednio $V_{\text{meso}} = 0,94 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Przykład 3

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 2 z tą różnicą, że naczynie teflonowe z ditlenkiem tytanu i 10 M roztworem KOH ogrzewano w temperaturze 140°C przez okres 48 godzin.

Powierzchnia właściwa (S_{BET}) sorbentu wyznaczona według modelu Brunauer-Emmett-Teller wyniosła 253 m²/g, a objętość mezoporów wyliczona metodą Dubinina-Raduszkiewicza (DR) wyniosła $V_{\text{meso}} = 0,86 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania stabilnego sorbenta CO₂ na bazie modyfikowanego potasem ditlenku tytanu polegający na tym, że wysuszony anatazowy ditlenek tytanu miesza się z 10 M roztworem KOH w stosunku wagowym 1:20, aż do czasu otrzymania jednolitej zawiesiny, następnie materiał podgrzewa do temperatury 140°C, po czym po samoistnym ochłodzeniu do temperatury pokojowej zawiesinę kilkakrotnie przemywa się 0,1 M roztworem HCl nieustannie mieszając do uzyskania pH silnie kwaśnego, a następnie materiał przemywa się wodą destylowaną do uzyskania pH obojętnego i tak otrzymany nanomateriał suszy się w piecu w atmosferze powietrza przez 2 godziny w temperaturze 350°C, a następnie mieli, **znamienny tym**, że stosuje się ditlenek tytanu o zawartości anatazu 100% i zawartości węgla 1,06% wagowych, a materiał podgrzewa do temperatury 140°C przez 12, 24 lub 48 godzin.