

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237101**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419332**

(51) Int. Cl.

C01B 32/00 (2017.01)

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **03.11.2016**

(54) **Sposób wytwarzania mikroporowatych materiałów węglowych do adsorpcji CO₂**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

07.05.2018 BUP 10/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.03.2021 WUP 06/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DANIEL SIBERA, Szczecin, PL
URSZULA NARKIEWICZ, Szczecin, PL
BEATA MICHAŁKIEWICZ, Szczecin, PL
WALDEMAR ANTONI MORAWSKI,
Szczecin, PL
RAFAŁ WRÓBEL, Szczecin, PL**

PL 237101 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mikroporowatych materiałów węglowych do adsorpcji CO₂ przy wykorzystaniu metody Stobera. Materiałem wyjściowym jest mieszanina rezorcyny, tetraetylenopentaaminy, szczawianu potasu, etanolu, wody destylowanej, wodnego roztworu amoniaku i roztworu wodnego formaldehydu.

Istnieje szereg metod otrzymywania sferycznych materiałów węglowych do adsorpcji CO₂ z wykorzystaniem rezorcyny i roztworu wodnego formaldehydu. Po raz pierwszy otrzymywanie sfer węglowych przy użyciu metody Stobera opisali J. Liu, S.Z. Qiao, H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Zhao, *et al.* *Angew Chem Int Ed*, 50 (2011), pp. 5947–5951. W przedstawionej pracy do otrzymywania sfer węglowych wykorzystano autoklaw z wkładem teflonowym a próbki karbonizowano w atmosferze azotu. Otrzymane materiały charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą oraz jednorodną strukturą. W publikacji J. Ludwinowicz, M. Jaroniec *CARBON*, 82 (2015) 297–303 otrzymano sfery węglowe przez modyfikację metody J. Liu. Ludwinowicz w trakcie preparatyki wykorzystwała szczawian potasu. Materiały otrzymywane były również przy wykorzystaniu autoklawu oraz zwęglane w atmosferze azotu. Materiały otrzymane przez Ludwinowicz charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą (460–2130 m²/g), oraz adsorpcją CO₂ w temperaturze 0°C w przedziale (2,8–6,6 mmol/g). Sfery węglowe otrzymane na bazie rezorcyny i formaliny oraz modyfikowane etylenodiaminą (EDA) zostały opisane przez Nilantha P. Wickramaratne *et al.* *Chem. Mater.* 2014, 26, 2820–2828. Powierzchnia właściwa otrzymanych materiałów w tej pracy wynosiła od 514 do 1184 m²/g natomiast zdolność adsorpcji CO₂ w temperaturze 0°C wynosiła od 2,5 do 4,1 mmol/g. Nilantha P. Wickramaratne również otrzymywał nie modyfikowane sfery węglowe według metody opisanej przez J. Liu. W publikacji Nilantha P. Wickramaratne and Mietek Jaroniec *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 1849–1855 zostały przedstawione wyniki takich materiałów, gdzie powierzchnia właściwa wynosiła od 390 do 2930 m²/g, a adsorpcja CO₂ w 25°C wynosiła od 1,40 do 4,55 mmol/g. Znamienne jest to, że we wszystkich publikacjach dotyczących otrzymywania sfer węglowych opisane jest zastosowanie autoklawu na jednym z etapów. Z publikacji Jowita Ludwinowicz, Mietek Jaroniec „Potassium salt-assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO₂ adsorption” znany jest sposób otrzymywania sferycznych materiałów węglowych polegający na przygotowaniu roztworu rezorcynolu, etanolu i wodorotlenku amonowego, mieszanii mieszałem magnetycznym. Następnie do mieszaniny dodaje się węglan potasu i formaldehyd i poddaje się obróbce hydrotermalnej w autoklawie. Otrzymany materiał suszy się, poddaje karbonizacji, po czym przemywa się roztworem kwasu solnego i wodą dejonizowaną i suszy się.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P. 416007 znany jest sposób otrzymywania sferycznych materiałów węglowych do adsorpcji CO₂ polegający na przygotowaniu roztworu wody, etanolu, wody amoniakalnej, rezorcyny, szczawianu potasu oraz formaliny i poddaniu go obróbce ciśnieniowej, który charakteryzuje się tym, że roztwór poddaje się obróbce ciśnieniowej w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym, przez 15 minut przy ciśnieniu od 1 do 3 MPa, następnie otrzymany materiał poddaje się zwęglaniu. Zwęglanie prowadzi się w atmosferze argonu zwiększając temperaturę o 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymując materiał przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie zwiększając temperaturę 1°C/min do temperatury 600°C–800°C i przetrzymanie próbki przez 2 godziny w zadanej temperaturze, po czym materiał płucze się wodą destylowaną i suszy. Z innego polskiego zgłoszenia patentowego P. 417365 znany jest sposób otrzymywania sferycznych materiałów węglowych modyfikowanych etylenodiaminą do adsorpcji CO₂ polegający na przygotowaniu roztworu wody, etanolu, wody amoniakalnej, rezorcyny, etylenodiaminy, szczawianu potasu oraz formaliny, mieszanii go przez 24 godziny w temperaturze pokojowej i następnie poddaniu go obróbce ciśnieniowej, charakteryzuje się tym, że roztwór poddaje się obróbce ciśnieniowej w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym, przez 15 minut, przy ciśnieniu 1–3 MPa, następnie otrzymany materiał poddaje się zwęglaniu. Zwęglanie prowadzi się w atmosferze argonu zwiększając temperaturę o 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymując materiał przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie zwiększając temperaturę 1°C/min do temperatury 600°C–750°C i przetrzymanie próbki przez 2 godziny.

W trakcie prowadzenia badań okazało się, że przez dodanie tetraetylenopentaaminy w trakcie powstawania żywicy rezorcynowo-fomaldehydowej oraz późniejszą syntezę ciśnieniową w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym uzyskuje się również bardzo dobre wyniki.

Sposób otrzymywania sferycznych materiałów węglowych do adsorpcji CO₂, według wynalazku, polegający na przygotowaniu roztworu wody, etanolu, wody amoniakalnej, rezorcyny, szczawianu po-

tasu oraz formaliny, mieszanemu go w temperaturze pokojowej i następnie poddaniu go obróbce ciśnieniowej, charakteryzuje się tym, że do roztworu, przed dodaniem rezorcyny, szczawianu potasu oraz formaliny, dodaje się tetraetylenopentaaminę w ilości od 0,2% do 1,2% w odniesieniu do całości roztworu, po czym roztwór poddaje się obróbce ciśnieniowej w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym, przez 15 do 60 minut, przy ciśnieniu 1–3 MPa. Następnie otrzymany materiał poddaje się zwęglaniu w atmosferze argonu zwiększając temperaturę o 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymując materiał przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie zwiększając temperaturę 1°C/min do temperatury 600°C–750°C i przetrzymanie próbki przez 2 godziny w zadanej temperaturze. Tak otrzymany materiał płucze się wodą destylowaną i suszy.

Dzięki zastosowaniu tetraetylenopentaaminy oraz solwotermalnego reaktora mikrofalowego do obróbki ciśnieniowej, zamiast autoklawu, uzyskano bardzo znaczące skrócenie czasu procesu, a także wzrost zdolności adsorpcyjnych otrzymanego materiału. Otrzymane wyniki pokazały, że zastosowanie tetraetylenopentaaminy umożliwiło otrzymanie materiałów o bardzo wysokich zdolnościach adsorpcyjnych dla CO₂ rzędu 7,6 mmol/g. Zastosowanie mikrofal w procesie ciśnieniowym powoduje skrócenie całego procesu z kilku bądź kilkunastu godzin do kilkadziesiąt minut.

Przedmiot wynalazku został bliżej objaśniony w przykładach wykonania i na rysunku na którym fig. 1 przedstawia zdjęcie SEM próbki z przykładu 1, fig. 2 zdjęcie SEM próbki z przykładu 2, fig. 3 zdjęcie SEM próbki z przykładu 3.

Przykład 1

Sporządza się roztwór wody (60 ml), etanolu (24 ml), wody amoniakalnej (0,3 ml) i tetraetylenopentaaminy (0,2 ml). Następnie w tak sporządzonym roztworze rozpuszcza się rezorcynę (0,6 g). Po rozpuszczeniu rezorcyny do roztworu dodaje się szczawian potasu (4,95 g). Po rozpuszczeniu w roztworze szczawianu potasu dodaje się do niego formalinę (0,9 ml), dzięki czemu powstaje prekursor sfer węglowych. Tak sporządzony roztwór miesza się przez 24 h. Sporządzony roztwór poddaje się obróbce w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym. Czas obróbki w reaktorze wynosił 15 minut przy ciśnieniu 2 MPa. Otrzymany materiał po obróbce w reaktorze mikrofalowym został zwęglony w piecu rurowym w atmosferze argonu w następujący sposób: narost temperatury 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymanie próbki przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie narost temperatury 1°C/min do temperatury 600°C lub 650°C lub 700°C lub 750°C i przetrzymanie próbki przez 2 godziny w zadanej temperaturze. Następnie otrzymany materiał przepłukano wodą destylowaną i wysuszono oraz poddano analizie adsorpcji CO₂ w 0°C.

Przykład 2

Sporządzono roztwór i postępowano jak w przykładzie 1, z tym, że zawartość tetraetylenopentaaminy zwiększono do 0,5 ml.

Przykład 3

Sporządzono roztwór i postępowano jak w przykładzie 1, z tym, że zawartość tetraetylenopentaaminy zwiększono do 1 ml.

Przykład 4

Sporządzono roztwór jak w przykładzie pierwszym, który poddano obróbce w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym. Czas obróbki w reaktorze mikrofalowym wynosił 30 minut przy ciśnieniu 1 MPa. Otrzymany materiał po obróbce w reaktorze mikrofalowym został zwęglony w piecu rurowym w atmosferze argonu w następujący sposób: narost temperatury 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymanie próbki przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie narost temperatury 1°C/min do temperatury 750°C i przetrzymanie próbki przez 2 godziny w temperaturze 750°C. Następnie otrzymany materiał przepłukano wodą destylowaną i wysuszono oraz poddano analizie adsorpcji CO₂ w 0°C.

Przykład 5

Sporządzono roztwór jak w przykładzie pierwszym, który poddano obróbce w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym. Czas obróbki w reaktorze mikrofalowym wynosił 30 minut przy ciśnieniu 3 MPa. Otrzymany materiał po obróbce w reaktorze mikrofalowym został zwęglony w piecu rurowym w atmosferze argonu w następujący sposób: narost temperatury 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymanie próbki przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie narost temperatury 1°C/min do temperatury 750°C i przetrzymanie próbki przez 2 godziny w temperaturze 750°C. Następnie otrzymany materiał przepłukano wodą destylowaną i wysuszono oraz poddano analizie adsorpcji CO₂ w 0°C.

W tabeli przedstawiano wyniki adsorpcji CO₂ wybranych próbek.

Tabela

Numer przykładu	Nazwa próbki	Adsorpcja CO ₂ [mmol/g] [0°C]
Przykład 1	R+F600C_0,2mlTEPA	5,05
Przykład 2	R+F600C_0,5mlTEPA	4,61
Przykład 3	R+F600C_1mlTEPA	4,48
Przykład 1	R+F700C_0,2mlTEPA	6,43
Przykład 3	R+F700C_1mlTEPA	5,87
Przykład 1	R+F750C_0,2mlTEPA	7,60
Przykład 3	R+F750C_1mlTEPA	7,12
Przykład 4	R+F750C_0,2mlTEPA	6,03
Przykład 5	R+F750C_0,2mlTEPA	5,89

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania sferycznych materiałów węglowych do adsorpcji CO₂ polegający na przygotowaniu roztworu wody, etanolu, wody amoniakalnej, rezorcyny, szczawianu potasu oraz formaliny, mieszaniu roztworu w temperaturze pokojowej i poddaniu go obróbce ciśnieniowej, **znamienny tym**, że do roztworu, przed dodaniem rezorcyny, szczawianu potasu oraz formaliny, dodaje się tetraetylenopentaaminę w ilości od 0,2% do 1,2% w odniesieniu do całości roztworu, po czym roztwór poddaje się obróbce ciśnieniowej w solwotermalnym reaktorze mikrofalowym, przez czas od 15 do 60 minut przy ciśnieniu od 1 do 3 MPa, następnie otrzymany materiał poddaje się zwęglaniu w atmosferze argonu zwiększając temperaturę o 1°C/min do temperatury 350°C, przetrzymując materiał przez 2 godziny w tej temperaturze, następnie zwiększając temperaturę 1°C/min do temperatury 600°C–750°C i przetrzymanie próbki przez 2 godziny w zadanej temperaturze, po czym materiał płucze się wodą destylowaną i suszy.