

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234386**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417441**

(22) Data zgłoszenia: **04.06.2016**

(51) Int.Cl.
C01B 32/318 (2017.01)
B01J 20/20 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania hybrydowych materiałów węglowo-azotowych
o rozwiniętej strukturze porowatej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
18.12.2017 BUP 26/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:
**UNIwersytet Mikołaja Kopernika
W TORUNIU, Toruń, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANNA ILNICKA, Toruń, PL
PIOTR KAMEDULSKI, Włocławek, PL
JERZY PAWEŁ ŁUKASZEWICZ, Toruń, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Grzegorz Ćwikliński

PL 234386 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania hybrydowych materiałów węglowo-azotowych o rozwiniętej strukturze porowatej z L-lizyny mających zastosowanie w urządzeniach elektrochemicznych jako materiał elektrodowy w superkondensatorach czy ogniwach paliwowych. Hybrydowe materiały węglowo-azotowe (dalej jako **HMW-A**) mogą być również stosowane jako selektywne adsorbenty do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych oraz gazów o charakterze kwasotwórczym z fazy gazowej. Hybrydowość tych materiałów polega na proporcji wagowej węgla do azotu około 5:1 oraz zachowania tej proporcji na powierzchni i we wnętrzu materiału.

Właściwości adsorpcyjne węgla aktywnych wynikają z dużego pola powierzchni, rozwiniętej struktury mikroporowatej i wysokiego stopnia reaktywności związanego z występowaniem na powierzchni węgla tzw. powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających heteropierwiastki – głównie tlen, azot i siarkę. Dzięki temu mogą one selektywnie usuwać lub modyfikować składniki cieczy i gazów dlatego są wykorzystywane do oczyszczania, odbarwiania, odchlorowania, rozdzielania i zatężania, filtrowania, usuwania lub modyfikowania szkodliwych substancji w różnorodnych gałęzi gospodarki takich jak przemysł spożywczy, farmaceutyczny, chemiczny, naftowy, samochodowy, technologia nuklearna i próżniowa, jak również oczyszczanie wody pitnej, ścieków przemysłowych i komunalnych oraz przemysłowych gazów odlotowych.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 222535 sposób wytwarzania nanoporowatych węgla aktywnych o wysokiej zawartości azotu według wynalazku polega na tym, że sproszkowany chitozan spęcznia się poprzez wymieszanie z wodą w stosunku około 2:1 chitozan : woda, a następnie poddaje się procesowi protonizacji i depolimeryzacji za pomocą wodnego roztworu mocnego kwasu nieorganicznego o stężeniu jednomolowym w ilości około 1/5 wagowo do powstałej mieszaniny chitozanu z wodą, a po zakończeniu reakcji dodaje roztwór węglanu sodu o stężeniu od 15% do 20% w ilości wagowo około 1:1 w stosunku do powstałej mieszaniny, po czym podgrzewa w atmosferze gazu niskiej reaktywności chemicznej z szybkością od 5°C na minutę do 15°C na minutę do temperatury od 600°C do 900°C, a po jej osiągnięci wytworzoną masę utrzymuje się w tej temperaturze przez okres nie krótszy niż 1 godzina i schładza do temperatury 50°C w atmosferze gazu niskiej reaktywności chemicznej. Następnie dodaje roztwór jednomolowy kwasu nieorganicznego w ilości wagowo około 6:1 roztwór kwasu:wytworzona masa węgla, po czym przemywa do pH między 6 a 7, odsącza i suszy w znany sposób.

Niedogodnością procesu jest to, że chitozan lub chityna muszą być poddawane wstępnemu przygotowaniu chemicznemu a następnie suszeniu i rozdrabnianiu. Ponadto surowiec ten charakteryzuje się zmiennym składem zależnym od źródła pochodzenia co wpływa na właściwości, porowatość i strukturę końcowego produktu jakim jest węgiel aktywny.

Celem opracowania wynalazku było użycie jako surowca prostego związku organicznego i stałym stosunku węgla do azotu a jednocześnie ogólnodostępnego co pozwoliłoby na kontrolowane prowadzenie procesu otrzymania węgla aktywowanego o żądanym stosunku węgla do azotu.

Okazało się nieoczekiwanie, że L-lizyna spełnia założone warunki. L-lizyna jest prostym związkiem chemicznym o masie cząsteczkowej 146 g/mol ze stosunkiem węgla do azotu około 5:1 a otrzymywana jest w syntezie mikrobiologicznej. W grupie aminokwasów syntetyzowanych tą metodą w skali światowej L-lizyna zajmuje drugie miejsce przy produkcji powyżej 850 tysięcy ton rocznie. Zatem możliwość użycia L- lizyny jako surowca dla wytwarzania **HMW-A** są praktycznie nieograniczone.

Istotą sposobu wytwarzania **HMW-A** jest to, że L-lizyna jest mieszana z surowcem nieorganicznym węglanami metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych rozdrobnionych do ziaren o rozmiarach nanometrycznych w stosunku wagowym (L-lizyna :węglan) od 4:1 do 1:1 w przeliczeniu na suchą masę, następnie homogenizowana mechanicznie, a uzyskana masa podgrzewana jest z szybkością od 5°C/min do 15°C/min w atmosferze gazu obojętnego. Termolizę w warunkach beztlenowych prowadzi się w szerokim zakresie temperatur od 600°C do 900°C przez okres od 60 minut do 150 minut, po czym schładza się otrzymany surowy **HMW-A** do temperatury około 50°C utrzymując atmosferę beztlenową. Następnie uzyskany produkt w postaci nieporowatej, ale zawierającej głównie węgiel i azot, poddaje się działaniu mocnego kwasu nieorganicznego w celu usunięcia składnika nieorganicznego. Następnie wytrawiony kwasem produkt płucze się wodą demineralizowaną do uzyskania wartości pH odcieku w zakresie od 6 do 7, po czym suszy przez okres od 12 godzin do 24 godzin w temperaturze od 70°C do 100°C.

Korzystnie, gdy węglanem metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych jest węglan wapnia.

Bardzo korzystnie, gdy ziarna węglanu wapnia mają wielkość od 2 nanometrów do 50 nanometrów.

Korzystnie, gdy uzyskany produkt pirolizy poddaje się działaniu wodnych roztworów kwasu solnego w stosunku na 1 część wagową węglanu od 0,3 do 0,5 części wagowej kwasu solnego stężonego, przy czym przed dodaniem do produktu pirolizy kwas rozcieńcza się wodą demineralizowaną od 5 do 10 krotnie.

Bardzo korzystnie, gdy produkt pirolizy poddaje się działaniu kwasu solnego przez czas od 20 minut do 120 minut a stężenie kwasu solnego wynosi od 0,1 mola na decymetr sześcienny do 1,8 mola na decymetr sześcienny.

Okazało się, że L-lizyna podczas wygrzewania w zakresie temperatury około 400°C wykazuje unikatową właściwość do cyklizacji, czyli tworzenia 6-cio pierścieniowych aromatycznych węglowodórów zawierających azot, a pierścienie heterocykliczne powstałe w pierwszym etapie pirolizy L-lizyny kondensują do węglowo-azotowych struktur wielopierścieniowych tworząc strukturę **HMW-A** a proces ten jest intensyfikowany w kontakcie ze stałym podłożem przykładowo drobinami węglanów.

Azotowe grupy funkcyjne przeniesione z L-lizyny na powierzchnię, obok wbudowanych we wnętrzu **HMW-A**, pełnią funkcję centrów adsorpcyjnych/katalitycznych w wybranych procesach jak np. redukcja tlenu w środowisku wodnym o wysokim pH (środowisko silnie alkaliczne).

Użycie L-lizyny radykalnie upraszcza technologię wytwarzania węgla aktywnych a zwłaszcza **HMW-A**.

Przedmiot wynalazku został bliżej zilustrowany w przykładach wykonania nieograniczających jego zakresu ochrony.

Przykład I

Do suchego proszku uzyskanego z L-lizyny (surowiec organiczny) dodaje się węglan wapnia (nano-proszek o średnicy ziaren około 30 nm) jako surowiec nieorganiczny, w proporcji wagowej 40 g : 20 g. Następnie oba surowce z dodatkiem wody destylowanej o objętości 100 cm³ są poddawane homogenizacji za pomocą homogenizatora mechanicznego, po czym uzyskana masa jest suszona w temperaturze 80°C, w celu odparowania nadmiaru wody. 10 g homogenicznej mieszaniny surowców poddane jest termolizie tj. ogrzewane w piecu rurowym w strumieniu gazu obojętnego – azotu do temperatury 700°C. Szybkość grzania wynosi 10°C/min. Po osiągnięciu zamierzonej temperatury uzyskany węgiel pozostaje nadal w urządzeniu grzewczym przez 1 godzinę a następnie do jego ochłodzenia do temperatury 50°C cały czas pozostając w stałym przepływie azotu. Otrzymany po termolizie materiał jest poddawany działaniu stężonego kwasu solnego (34–37%), pozostawiając na mieszkadle magnetycznym przez 20 minut. Na każdy 1 g próbki używane jest 12 ml kwasu. Następnie materiał jest odmywany wodą destylowaną na lejku Buchnera do uzyskania obojętnego odcieku, pH w zakresie 6–7. Otrzymany po odmyciu materiał węglowy jest suszony w piecu elektrycznym w temperaturze 100°C w czasie 24 h. Działanie kwasem solnym ma na celu usunięcie okładowanego w matrycy węglowej surowca nieorganicznego i nadanie matrycy charakteru porowatego.

Otrzymana po trawieniu stężonym roztworem kwasu solnego matryca zawiera oczekiwane pierwiastki C – 69,6% wagowo, N – 12,4% wagowo, H – 1,9% wagowo. Zmierzone pole powierzchni właściwej wynosi 794 m²/g, łączna objętość porów wynosi 0,587 cm³/g a wyliczona objętość mikroporów wynosi 0,373 cm³/g. Właściwości powyższe wskazują, że otrzymanym materiałem jest hybrydowy (H) materiał węglowo-azotowy (**MW-A**).

Przykład II

Do suchego proszku uzyskanego z L-lizyny (surowiec organiczny) dodaje się węglan wapnia (nano-proszek o średnicy ziaren około 30 nm) jako surowiec nieorganiczny, w proporcji wagowej 30 g : 30 g. Następnie oba surowce z dodatkiem wody destylowanej o objętości 100 cm³ są poddawane homogenizacji za pomocą homogenizatora mechanicznego, po czym uzyskana masa jest suszona w temperaturze 80°C, w celu odparowania nadmiaru wody. 10 g homogenicznej mieszaniny surowców poddane jest termolizie tj. ogrzewane w piecu rurowym w strumieniu gazu obojętnego – azotu do temperatury 600°C. Szybkość grzania wynosi 10°C/min. Po osiągnięciu zamierzonej temperatury uzyskany węgiel pozostaje nadal w urządzeniu grzewczym przez 1 godzinę a następnie do jego ochłodzenia do temperatury 50°C cały czas pozostając w stałym przepływie azotu. Otrzymany po termolizie materiał jest poddawany działaniu stężonego kwasu solnego (34–37%), pozostawiając na mieszkadle magnetycznym przez 20 minut. Na każdy 1 g próbki używane jest 12 ml kwasu. Następnie materiał jest odmywany wodą destylowaną na lejku Buchnera do uzyskania obojętnego odcieku, pH w zakresie

6-7. Otrzymany po odmyciu materiał węglowy jest suszony w piecu elektrycznym w temperaturze 100°C w czasie 24 h. Działanie kwasem solnym ma na celu usunięcie okładowanego w matrycy węglowej surowca nieorganicznego i nadanie matrycy charakteru porowatego.

Otrzymana po trawieniu stężonym roztworem kwasu solnego matryca zawiera oczekiwane pierwiastki C – 56,9% wagowo, N – 11,2% wagowo, H – 2,0% wagowo. Zmierzone pole powierzchni właściwej wynosi 471 m²/g, łączna objętość porów wynosi 0,599 cm³/g a wyliczona objętość mikroporów wynosi 0,216 cm³/g. Właściwości powyższe wskazują, że otrzymanym materiałem jest hybrydowy (H) materiał węglowo-azotowy (MW-A).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania hybrydowych materiałów węglowo-azotowych o rozwiniętej strukturze porowatej polegający na zmieszaniu substancji organicznej zawierającej węgiel i azot z węglanami nieorganicznymi, homogenizacji mieszaniny, jej pirolizie w atmosferze beztlenowej a po schłodzeniu wytrawianiu kwasem nieorganicznym, **znamienny tym**, że substancją organiczną jest L-lizyna, która jest mieszana z surowcem nieorganicznym – węglanami metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych, rozdrobnionych do ziaren o rozmiarach nanometrycznych, w stosunku wagowym (L-lizyna : węglan) od 4:1 do 1:1 w przeliczeniu na suchą masę, następnie homogenizowana mechanicznie, a uzyskana masa podgrzewana jest z szybkością od 5°C/min do 15°C/min w atmosferze gazu obojętnego, przy czym termolizę w warunkach beztlenowych prowadzi się w szerokim zakresie temperatur od 600°C do 900°C przez okres od 60 minut do 150 minut, po czym schładza się otrzymany surowy **HMW-A** do temperatury około 50°C utrzymując atmosferę beztlenową, po czym uzyskany produkt w postaci nieporowatej, ale zawierającej głównie węgiel i azot, poddaje się działaniu mocnego kwasu nieorganicznego w celu usunięcia składnika nieorganicznego, a wytrawiony kwasem produkt płucze się wodą demineralizowaną do uzyskania wartości pH odcieku w zakresie od 6 do 7, po czym suszy przez okres od 12 godzin do 24 godzin w temperaturze od 70°C do 100°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że węglanem metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych jest węglan wapnia.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że ziarna węglanu wapnia mają wielkość od 2 nanometrów do 50 nanometrów.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uzyskany produkt pirolizy poddaje się działaniu wodnych roztworów kwasu solnego w stosunku na 1 część wagową węglanu od 0,3 do 0,5 części wagowej kwasu solnego stężonego, przy czym przed dodaniem do produktu pirolizy kwas rozcieńcza się wodą demineralizowaną od 5 do 10 krotnie.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że produkt pirolizy poddaje się działaniu kwasu solnego przez czas od 20 minut do 120 minut a stężenie kwasu solnego wynosi od 0,1 mola na decymetr sześcienny do 1,8 mola na decymetr sześcienny.