(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 244171 B1**

(12) **Opis patentowy**

(21) Numer zgłoszenia: **439352**
(22) Data zgłoszenia: **2021.10.29**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.02 BUP 18/2023**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.11 WUP 50/2023**

(51) MKP:
B01D 53/86 *(2006.01)*
C01B 32/40 *(2017.01)*
B01J 21/06 *(2006.01)*
B01J 21/18 *(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, Szczecin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
URSZULA NARKIEWICZ, Szczecin, PL
ANTONI WALDEMAR MORAWSKI, Szczecin, PL
KATARZYNA ĆMIELEWSKA, Szczecin, PL
EWELINA KUSIAK-NAJMAN, Szczecin, PL
IWONA PEŁECH, Dobra, PL
PIOTR STACIWA, Szczecin, PL
EWA EKIERT, Mierzyn, PL
DANIEL SIBERA, Szczecin, PL
AGNIESZKA MARIA WANAG, Szczecin, PL
MARCIN GANO, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:
Sposób selektywnej redukcji dwutlenku węgla do tlenku węgla

PL 244171 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób selektywnej redukcji dwutlenku węgla do tlenku węgla z wykorzystaniem TiO_2 jako fotokatalizatora.

Eliminacja dwutlenku węgla z atmosfery staje się naczelnym zadaniem wobec globalnego ocieplenia i zmian klimatycznych. Stosowane procesy wychwytu dwutlenku węgla z gazów prowadzą do skutecznego wydzielenia CO_2 i tymczasowego przechowywania do czasu opracowania ekonomicznej utylizacji w kierunku użytecznych gazów, cieczy, w tym paliw, oraz produktów stałych jak choćby polimery z dwutlenku węgla.

Wszystkie wymienione kierunki utylizacji potrzebują energii do przeprowadzenia wysokotemperaturowych reakcji przerobu CO_2, co staje się mało ekonomiczne i zostawiają tzw. „ślad węglowy", gdyż generuje nowe ilości CO_2.

Od pewnego czasu trwają intensywne prace nad utylizacją CO_2 z udziałem procesów fotokatalitycznych przebiegających na powierzchni półprzewodnikowego ditlenku tytanu, lub innych półprzewodników, z udziałem promieniowania UV-Vis, co daje nadzieje na zastosowanie nie emitującej CO_2 zielonej energii słonecznej. Produktami przerobu jest mieszanina gazów takich jak głównie: wodór, metan, tlenek węgla oraz w mniejszej ilości wyższe węglowodory oraz metanol i inne związki organiczne. Mieszanina tych gazów wymaga następnego kosztownego etapu rozdziału tych gazów celem wykorzystania ich w odpowiednich procesach. Zmiana składu fotokatalizatora, jego modyfikacja, jak i użycie odpowiedniego nośnika może poprawiać kierunkowość reakcji i selektywnie podwyższać wytwarzanie żądanych produktów. Opublikowano szereg prac w czasopismach, gdzie przedstawiano różne fotokatalizatory i wydajności.

W pracy Jeong Yeon Do, Byeong Sub Kwak, Sun-Min Park, Missook Kang, *Effective carbon dioxide photoreduction over metals (Fe-, Co-, Ni- and Cu-) incorporation TiO_2/basalt fiber films*, **International Journal of Photoenergy**, Volume 2016, Article ID 5195138, 12 pages; https://dx.doi.org/10.1155/2016/5195138 przedstawiono fotokatalizatory Fe-Co-Ni- oraz Cu-TiO_2 osadzone w postaci filmu na włóknach bazaltowych, które wykazywały wysoką selektywność redukcji CO_2 do metanu.

W pracy Peng Wang, Guaheng Yin, Qingyuan Bi, Xieyi Huang, Xianlong Du, Wei Zhao, Fuqiang Huang, *Efficient Photocatalytic Reduction of CO_2 Using Carbon-doped Amorphous Titanium Oxide,* **ChemCatChem, 10** (2018) 3854–3861; https://doi.org/10.1002/cctc.201800476 przedstawiono amorficzny TiO_2 wygrzewany w temperaturze 300°C, który wytwarzał CH_4 i CO z wydajnością 4.1 micromol$g^{-1}h^{-1}$ i 2.5 micromol$g^{-1}h^{-1}$ z udziałem promieniowania UV-Vis oraz odpowiednio 0.53 micromol$g^{-1}h^{-1}$ i 0.63 micromol$g^{-1}h^{-1}$ z udziałem promieniowania słonecznego.

Sposób selektywnej redukcji dwutlenku węgla do tlenku węgla, według wynalazku, z wykorzystaniem TiO_2 jako fotokatalizatora, charakteryzuje się tym, że reakcję redukcji gazowego CO_2 prowadzi się w fotoreaktorze kwarcowym ze złożem w postaci tkaniny z włókien szklanych pokrytych fotokatalizatorem. Jako fotokatalizator stosuje się TiO_2 o niskiej adsorpcji CO_2 wymieszany mechanicznie ze sferami węglowymi o wysokiej adsorpcji CO_2, w proporcji wagowej od 1 część TiO_2/0,05 części sfer węglowych do 1 część TiO_2/0,5 części sfer węglowych. Złoże naświetla się promieniowaniem UV-Vis, a reakcję redukcji prowadzi się z udziałem pary wodnej o prężności właściwej dla temperatury w reaktorze.

W sposobie można stosować rutylowe i/lub anatazowe formy TiO_2.

Korzystnie stosuje się sfery węglowe o średnicy około 600 nm.

Korzystnie reakcję prowadzi się przez co najmniej cztery godziny w temperaturze otoczenia.

Korzystnie jako źródło pary wodnej stosuje się wodę umieszczoną na dnie reaktora w ilości 1 cm^3 wody/0,4 dm^3 objętości reaktora.

Korzystnie reakcję prowadzi się z zachowaniem czterokrotnej wymiany gazów na godzinę.

W wyniku zastosowania wynalazku można uzyskać 100% przemianę do tlenku węgla bez kosztownej operacji separacji CO z innych użytecznych gazów poreakcyjnych. Tlenek węgla jest cennym surowcem do różnych reakcji chemicznych, w których najważniejszą jest synteza Fischera-Tropscha.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania, przy czym przykład pierwszy jest porównawczy.

Do badań przedstawionych poniżej w przykładach (za wyjątkiem przykładu 5) użyto wyjściowego fotokatalizatora komercyjnego P 25 o powierzchni właściwej 54 m^2/g i składzie 89% anatazu o wymia-

rach krystalitów 27 nm oraz 11% rutylu o wymiarach krystalitów 43 nm. Drugim składnikiem (za wyjątkiem przykładu 1) były tzw. sfery węglowe o strukturze grafitycznej, które posiadały średnicę ok. 600 nm i powierzchnię właściwą 455 m^2/g. Zdolność do adsorpcji CO_2 z gazów wynosiła 0,72 mml/g dla P25 (w temperaturze 30°C) oraz 2,43 mmol/g (w temperaturze 30°C) dla sfer węglowych. Po mechanicznym wymieszaniu TiO_2 i sfer węglowych w moździerzu przez 15 minut, fotokatalizator nanoszony był znaną metodą z zawiesiny wodno-alkoholowej na tkaninę z włókien krzemianowych i suszony w temperaturze 100°C. Następnie tkaninę z fotokatalizatorem umieszczano w fotoreaktorze kwarcowym o objętości ok. 400 cm^3 z cyrkulacją powodującą 4-krotną wymianę gazu w reaktorze na godzinę. Na dnie reaktora pod rusztem z fotokatalizatorem umieszczano 1 cm^3 wody redestylowanej, aby zapewnić prężność par wody odpowiednią do temperatury w termostatowanym reaktorze, tzn. 20°C. Fotoreaktor wyposażony był w lampę UV-A o mocy 88 W, emitująca promieniowanie w zakresie długości fal 388–400 nm.

Analizę gazu prowadzono z użyciem chromatografu gazowego SRI 310C posiadającego kolumnę wypełnioną sitami molekularnymi 5A i detektor HID (Helium Ionization Detector). Obliczenia aktywności odnoszono do 1 grama osadzonego TiO_2.

Przykład 1

Na tkaninie włókna szklanego osadzono (metodą wskazaną powyżej) czysty, komercyjny TiO_2. Tak otrzymane złoże fotokatalityczne umieszczano w fotoreaktorze, który wypełniano gazowym CO_2. Po 4 godzinach prowadzenia procesu fotokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla z udziałem promieniowania UV otrzymano następujące ilości produktów w gazach: 2,07 $micromolg^{-1}dm^3$ H_2, 9,02 $micromolg^{-1}dm^3$ CH_4 oraz 55,75 $micromolg^{-1}dm^3$ CO. Wyliczona selektywność do wodoru wynosiła 3,1%, do metanu 13,5% oraz do tlenku węgla wynosiła 83,4%.

Przykład 2

Na tkaninie włókna szklanego osadzono fotokatalizator składający się z mieszaniny komercyjnego TiO_2 oraz grafitycznych sfer węglowy w proporcji 1 g TiO_2 do 0,05 g sfer węglowych. Tak otrzymane złoże fotokatalityczne umieszczano w fotoreaktorze, który wypełniano gazowym CO_2. Po 4 godzinach prowadzenia procesu fotokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla z udziałem promieniowania UV otrzymano następujące ilości produktów w gazach: 0,82 $micromolg^{-1}dm^3$ H_2, 4,76 $micromolg^{-1}dm^3$ CH_4 oraz 55,94 $micromolg^{-1}dm^3$ CO. Wyliczona selektywność do wodoru wynosiła 1,33%, do metanu 7,74% oraz do tlenku węgla wynosiła 90,93%.

Przykład 3

Na tkaninie włókna szklanego osadzono fotokatalizator składający się z mieszaniny komercyjnego TiO_2 oraz grafitycznych sfer węglowy w proporcji 1 g TiO_2 do 0,1 g sfer węglowych. Tak otrzymane złoże fotokatalityczne umieszczano w fotoreaktorze, który wypełniano gazowym CO_2. Po 4 godzinach prowadzenia procesu fotokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla z udziałem promieniowania UV otrzymano następujące ilości produktów w gazach: 0,73 $micromolg^{-1}dm^3$ H_2, 4,02 $micromolg^{-1}dm^3$ CH_4 oraz 43,62 $micromolg^{-1}dm^3$ CO. Wyliczona selektywność do wodoru wynosiła 1,51%, do metanu 8,31% oraz do tlenku węgla wynosiła 90,17%.

Przykład 4

Na tkaninie włókna szklanego osadzono fotokatalizator składający się z mieszaniny komercyjnego TiO_2 oraz grafitycznych sfer węglowy w proporcji 1 g TiO_2 do 0,5 g sfer węglowych. Tak otrzymane złoże fotokatalityczne umieszczano w fotoreaktorze, który wypełniano gazowym CO_2. Po 4 godzinach prowadzenia procesu fotokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla z udziałem promieniowania UV otrzymano następujące ilości produktów w gazach: 0,00 $micromolg^{-1}dm^3$ H_2, 0,00 $micromolg^{-1}dm^3$ CH_4 oraz 46,79 $micromolg^{-1}dm^3$ CO. Wyliczona selektywność do wodoru wynosiła 0%, do metanu 0% oraz do tlenku węgla wynosiła 100%.

Przykład 5

Na tkaninie włókna szklanego osadzono fotokatalizator składający się z mieszaniny **anatazowego TiO_2** oraz grafitycznych sfer węglowy w proporcji 1 g TiO_2 do 0.1 g sfer węglowych. Tak otrzymane złoże fotokatalityczne umieszczano w fotoreaktorze, który wypełniano gazowym CO_2. Po 4 godzinach prowadzenia procesu fotokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla z udziałem promieniowania UV otrzymano następujące ilości produktów w gazach: 2.7 $micromolg^{-1}dm^3$ H_2, 3.099 $micromolg^{-1}dm^3$ CH_4 oraz 9.23 $micromolg^{-1}dm^3$ CO. Wyliczona selektywność do wodoru wynosiła 17.96%, do metanu 2.62% oraz do tlenku węgla wynosiła 61.42%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnej redukcji dwutlenku węgla do tlenku węgla z wykorzystaniem TiO_2 jako fotokatalizatora, **znamienny tym**, że reakcję redukcji gazowego CO_2 prowadzi się w fotoreaktorze kwarcowym ze złożem w postaci tkaniny z włókien szklanych pokrytych fotokatalizatorem, przy czym jako fotokatalizator stosuje się TiO_2 o niskiej adsorpcji CO_2 wymieszany mechanicznie ze sferami węglowymi o wysokiej adsorpcji CO_2, w proporcji wagowej od 1 część TiO_2/0,05 części sfer węglowych do 1 część TiO_2/0,5 części sfer węglowych, zaś złoże naświetla się promieniowaniem UV-Vis, a reakcję redukcji prowadzi się z udziałem pary wodnej o prężności właściwej dla temperatury w reaktorze.
2. Sposób selektywnej redukcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rutylowe i/lub anatazowe formy TiO_2.
3. Sposób selektywnej redukcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sfery węglowe o wymiarze 600 nm.
4. Sposób selektywnej redukcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przez co najmniej cztery godziny w temperaturze otoczenia.
5. Sposób selektywnej redukcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako źródło pary wodnej stosuje się wodę umieszczoną na dnie reaktora w ilości 1 cm^3 wody/0.4 dm^3 objętości reaktora.
6. Sposób selektywnej redukcji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się z zachowaniem czterokrotnej wymiany gazów na godzinę.