

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50189/2022
(22) Anmeldetag: 24.03.2022
(45) Veröffentlicht am: 15.12.2024

(51) Int. Cl.: **C07C 29/15** (2006.01)
C07C 29/152 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
US 10047027 B1
WO 2017091857 A1
US 8986511 B1
WO 2013175311 A2
JP S5988436 A
Pawan Kumar et al. "Cobalt Phthalocyanine Immobilized on Graphene Oxide: An Efficient Visible-Active Catalyst for the Photoreduction of Carbon Dioxide" Chemistry A European Journal, Vol 20 (20), 6154-6161; 02 April 2014 [online], [abgerufen am 21.11.2023]. Abgerufen im Internet URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201304189> doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201304189>

(73) Patentinhaber:
Fachhochschule Salzburg GmbH
5412 Puch/Salzburg (AT)

(72) Erfinder:
Baumgartner Bettina Dr.
1040 Wien (AT)
Meindl Alina Dr.
1040 Wien (AT)
Lendl Bernhard Prof. Dr.
1040 Wien (AT)

(54) **Photochemisches Verfahren zur Erzeugung von Alkoholen**

(57) Photochemisches Verfahren zur selektiven Erzeugung von Alkohol aus CO₂ und einer Wasserstoffquelle, wobei CO₂, eine Wasserstoffquelle, O₂ und ein Photosensibilisator miteinander in Kontakt gebracht werden, wobei der Photosensibilisator eine organische oder metallorganische Verbindung ist und in der Lage ist, O₂ in der Anwesenheit von Licht in eine reaktive Sauerstoffspezies zu versetzen, wobei CO₂, die Wasserstoffquelle, O₂ und der Photosensibilisator mit Licht versetzt werden, solange bis die Reaktion von CO₂ mit der Wasserstoffquelle zum Alkohol abgeschlossen ist.

Beschreibung

PHOTOCHEMISCHES VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON ALKOHOLEN

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein photochemisches Verfahren zur Erzeugung von Alkoholen aus CO_2 und Wasser. Weiters betrifft die Erfindung die Verwendung eines Photosensibilisators für die photochemische Herstellung von Alkoholen. Schließlich betrifft die Erfindung ein System zur photochemischen Reduktion von CO_2 zur Gewinnung von Alkoholen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Es gibt verschiedene Systeme zur Reduktion von CO_2 , um energiereichere C_1 - oder C_2 -Verbindungen zu gewinnen, die z.B. in Song et al. „Advances in Clean Fuel Ethanol Production from Electro-, Photo- and Photoelectro-Catalytic CO_2 Reduction“; Catalysts 2020, 10, 1287 zusammengefasst sind. Neben Elektroreduktion und Photoelektroreduktion ist die Photoreduktion ein Weg, um aus CO_2 Solarbrennstoffe zu gewinnen.

[0003] Bekannte Systeme zur Photoreduktion von CO_2 zur Gewinnung von C_1 - oder C_2 -Verbindungen umfassen eine Lichtquelle, einen Photokatalysator und einen Elektronendonator, der bei der Reaktion verbraucht wird (siehe Song et al.). Neben dem unerwünschten Verbrauch des Elektronendonors ist bei den bekannten Verfahren zur Photoreduktion von CO_2 ein Halbleiter, Metallhalbleiter oder Halbleiter/Metallhybrid Katalysator erforderlich.

[0004] Die US 10,047,027 B1 beschreibt ein Verfahren zur Bildung von Methanol durch Belichtung mit UV-Licht eines Reaktionsgemischs umfassend H_2O , CO_2 und einen Halbleiter-Photokatalysator, bei dem ein Farbstoff Photonen für den Halbleiter-Photokatalysator besser nutzbar machen soll. Die US 8,986,511 B1 beschreibt ein ähnliches Verfahren, bei dem CO_2 in Gegenwart von H_2O und eines Photosensibilisators reduziert wird, und bei dem Halbleiter zum Einsatz kommen. Die WO 2017/091857 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen wie Methan oder substituierten Kohlenwasserstoffen wie Methanol. Dabei wird in Gegenwart von Licht ein Katalysator mit H_2O und CO_2 in Kontakt gebracht, um (i) die Spaltung von H_2O in O_2 und H_2 und (ii) die Reaktion von H_2 mit CO_2 zu katalysieren. Der Katalysator weist Au und das sehr oxidationsempfindliche Ru in einem auf einem Träger befindlichen Nanocluster auf. Die Reaktionsbedingungen sind vergleichsweise drastisch (hoher Druck von 20 Torr H_2O , Ar-Atmosphäre 280 Torr). Das System scheint anfällig für Verunreinigungen und ist in mehrfacher Hinsicht ressourcenaufwändig. Die WO 2013/175311 A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Methanol aus CO_2 in Gegenwart von Licht, einem Rutheniumpolypyridin-katalysator und einem Co-Katalysator.

[0005] Der Rutheniumkatalysator wird unter Lichteinwirkung reduziert, nimmt dabei Elektronen von (alternativen) Elektronendonoren auf. Der reduzierte Katalysator bildet ein Addukt mit CO_2 und H^+ und wird dabei oxidiert. Das $[-\text{CO}_2-\text{H}]$ - Addukt wird von einem Co-Katalysator übernommen und mit dessen Hilfe weiter reduziert zum Endprodukt. Der oxidierte Katalysator muss erneut reduziert werden. Der beschriebene Co-Katalysator enthält Co. Das Verfahren verwendet u.a. Metalle als katalytisch aktive Zentren und ist auf einen Co-Katalysator angewiesen, was zusätzlichen Aufwand bedeutet. JPS5988436 A beschreibt die Verwendung von Metall-Porphyrinkomplexen zur Herstellung von Methanol aus CO. Dabei wird der Metallaporphyrinkomplex oxidiert und muss anschließend wieder reduziert werden. Hierzu werden ein Pt-Katalysator als Co-Katalysator und H_2 verwendet. Das Verfahren verwendet Metalle als katalytisch aktive Zentren, darunter einen kostenaufwändigen Co-Katalysator.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein vereinfachtes System für die Photoreduktion von CO_2 bereitzustellen, welches ohne Verbrauch eines Elektronendonors auskommt und mit welchem sich selektiv mit hoher Ausbeute spezifische kurzkettige Alkohole (C_1 bis C_{10} , vorzugsweise Ethanol oder Methanol) erzeugen lassen.

[0007] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein photochemisches Verfahren zum Erzeugen von Alkoholen aus CO_2 und einer Wasserstoffquelle, dadurch gekennzeichnet, dass CO_2 , die Wasserstoffquelle, O_2 und ein Photosensibilisator miteinander in Kontakt gebracht werden, wobei der Photosensibilisator eine organische oder metallorganische Verbindung ist und in der Lage ist, O_2 in der Anwesenheit von Licht in einen reaktive Sauerstoffspezies (ROS) zu versetzen, wobei CO_2 , die Wasserstoffquelle O_2 und der Photosensibilisator mit Licht versetzt werden, solange bis die Reaktion von CO_2 mit der Wasserstoffquelle zum Alkohol abgeschlossen ist.

[0008] Als Alkohole kommen insbesondere solche mit $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ mit $n \leq 10$ in Frage, vorzugsweise mit $n \leq 3$, besonders bevorzugt mit $n = 1$ oder $n = 2$.

[0009] In einer bevorzugten Ausführungsvariante ist vorgehen, dass der Alkohol Ethanol ist. Es hat sich gezeigt, dass sich mit dem Verfahren Ethanol besonders selektiv mit guter Ausbeute erzeugen lässt. Unter selektiv wird verstanden, dass das Verhältnis des gewünschten Alkohols bezogen auf andere Alkohole zumindest 90 Mol% beträgt. Das heißt, dass bezogen auf die Gesamtmenge entstehender Alkohole zumindest 90 Mol% Ethanol ist und maximal 10 Mol% andere Alkohole sind. Die Selektivität lässt sich insbesondere über das Verhältnis Wasserstoffquelle zu CO_2 einstellen.

[0010] In einer Ausführungsvariante ist vorgesehen, dass die Wasserstoffquelle H_2O ist. Dies stellt nicht nur die kostengünstigste, sondern auch die am einfachsten handhabbare Wasserstoffquelle dar.

[0011] Für ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Menge von CO_2 in H_2O 0,02 bis 0,04 mol/L, vorzugsweise etwa 0,023 mol/L beträgt.

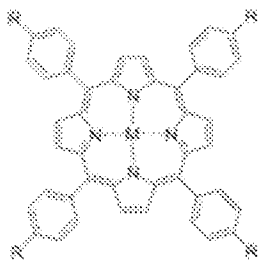
[0012] Für ein Verfahren zur Herstellung von Methanol hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Menge von CO_2 in H_2O 0,005 bis 0,015 mol/l, vorzugsweise etwa 0,01 mol/L H_2O beträgt.

[0013] Bevorzugt ist vorgesehen, dass das Licht eine Wellenlänge von 200 nm bis 800 nm aufweist.

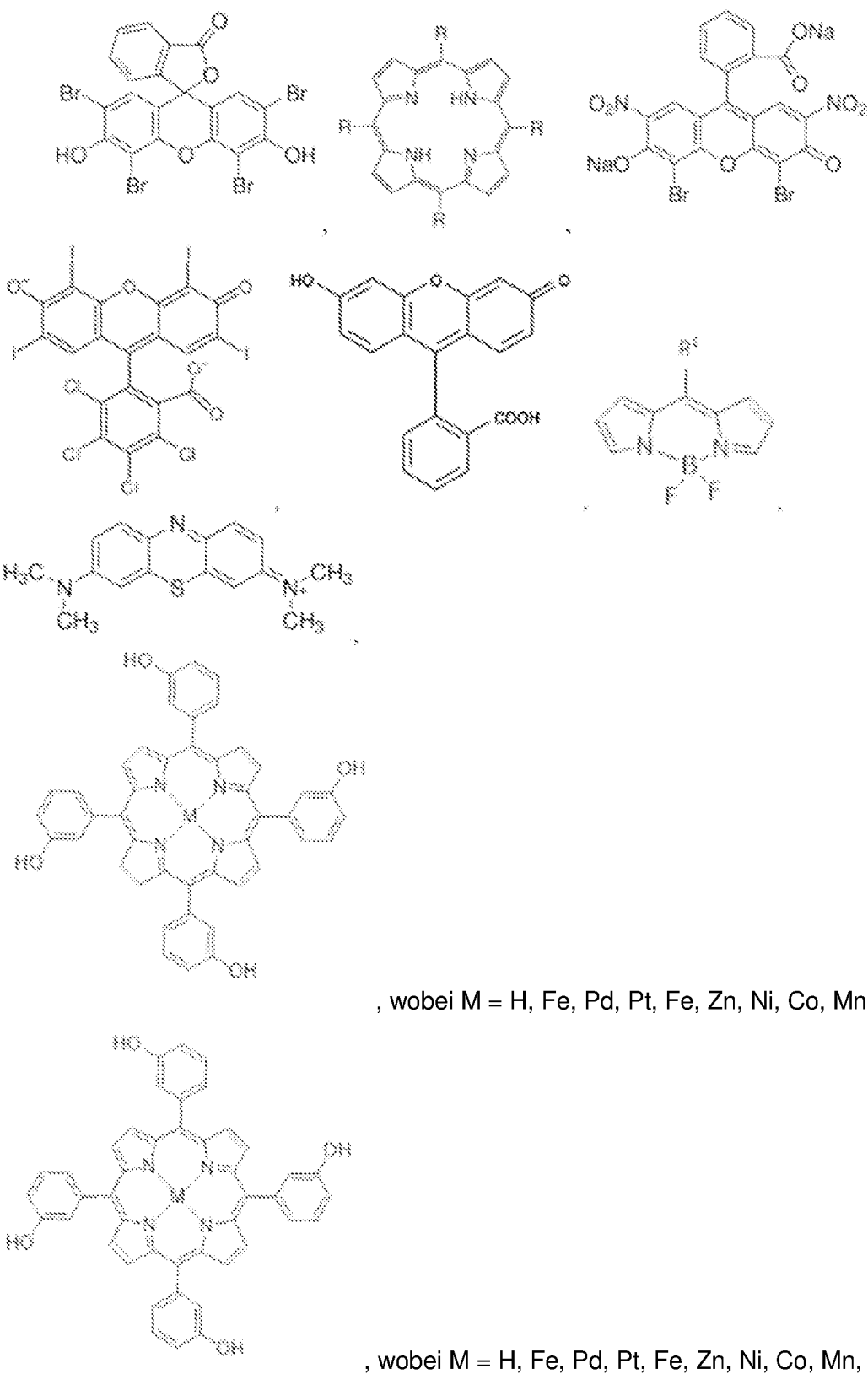
[0014] Die Verfahrensbedingungen benötigen überraschenderweise keine hohen Temperaturen oder Drücke. Die Reaktion kann bei einer Temperatur von 10 °C bis 100 °C, vorzugsweise 20 °C bis 30 °C, und einem Druck von 0,5 bis 2 bar durchgeführt werden.

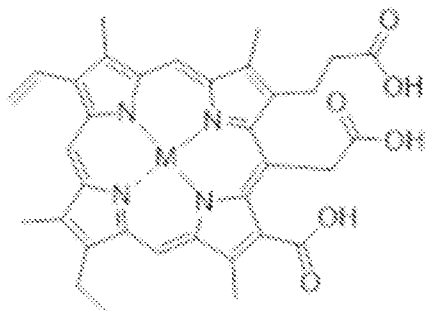
[0015] Außerdem wird die Aufgabe gelöst durch die Verwendung eines Photosensibilisators ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:

[0016] Porphyrine, Chlorine, BODIPYs (Dipyrrrometheneborondifluorid 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen), Psoralen, Fullerene (C_{60} , C_{70}), Hypocrellin, Cercosporin, Methylviolett, Bengalrosa, Methylenblau, Eosinblau, Ruthenium-tris(2,2'-bipyridyl) $^{2+}$ ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$), Ruthenium-tris(1,10-phenanthroline) $^{2+}$ ($\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$), halogenierte Xanthene, Fluorescein, Eosin Y, Acetylameisensäure, Rylene wie Perylen oder Perylendiimid, PCN-224 mit der Summenformel $\text{C}_{144}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{64}\text{Zr}_{15}$ und mit der CAS Nummer 1476810-88-4, PCN-224(H) mit der Summenformel $\text{C}_{144}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{64}\text{Zr}_{15}$ und mit der CAS Nummer 1476810-88-4,

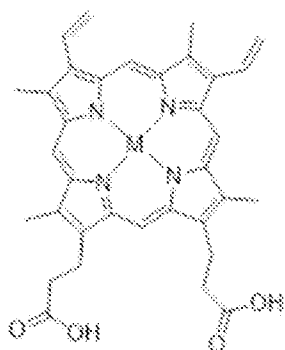


, wobei $M = \text{H}, \text{Fe}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}$ oder Cu ,

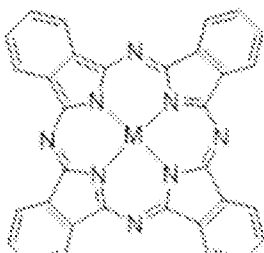




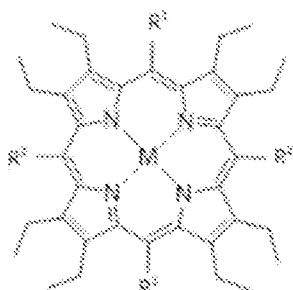
, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,



, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,



, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,



, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,

wobei R und R¹ wenn vorhanden unabhängig voneinander = Phenyl-, Phenylcarbonsäure-, Hydroxyphenyl- oder Pyridinyl,
wobei R² wenn vorhanden = Phenyl-, Phenylcarbonsäure, Hydroxaphenyl, Pyridinyl oder C1-C10-Alkyl,
als Katalysator für die photochemische Gewinnung von Alkoholen aus CO₂.

[0017] Schließlich wird die Aufgabe gelöst durch ein System zur photochemischen Reduktion von CO₂ zur Gewinnung von Alkohol, umfassend eine CO₂-Quelle, eine Wasserstoffquelle, eine O₂-Quelle, zumindest einen Photosensibilisator und einen Reaktor, in welchem CO₂, O₂, und der Photosensibilisator in Kontakt gebracht werden können, wobei der Photosensibilisator eine organische oder metallorganische Verbindung ist und in der Lage ist, O₂ in der Anwesenheit von Licht in einen reaktive Sauerstoffspezies (ROS) zu versetzen, wobei weiters eine Lichtquelle vorgesehen ist, mit welcher der Reaktor bestrahlbar ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Nachfolgend wird anhand von Beispielen, Figuren und der Figurenbeschreibung die Er-

findung im Detail erläutert.

[0019] Fig. 1 zeigt den Reaktionsverlauf eines erfindungsgemäßen Verfahrens. Dabei zeigt Fig. 1a den Reaktionsfortschritt mittels FTIR Spektroskopie. Fig. 1b zeigt den Anstieg von Ethanol (EtOH) und die Abnahme von CO₂ im Reaktionsverlauf, Fig. 1c zeigt den Vergleich der CO₂-Konzentration in Anwesenheit und Abwesenheit von O₂ während der Reaktion und Fig. 1d zeigt die Reproduzierbarkeit der Bildung von EtOH mit dieser Methode.

[0020] Fig. 2 zeigt NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsprodukte gemäß einem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei in Fig. 2a das ¹H-NMR-Spektrum (400MHz, d-DMSO) von gebildetem EtOH, in Fig. 2b der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrum (400MHz, d-DMSO) von EtOH (unten) und ¹³C₂-EtOH (oben) und in Fig. 2c das ¹H-NMR-Spektrum (400MHz, d-DMSO) von ¹³C₂-EtOH gezeigt ist.

[0021] Fig. 3 zeigt den Reaktionsverlauf nach einem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei in Fig 3a der Reaktionsverlauf mit Direct Air Capture (DAC) nach 1h und 2h und in Fig. 3b der Vergleich der Reaktion mit einer 0,1 M Ethanol-Referenz gezeigt ist.

[0022] Im Rahmen der detaillierten Untersuchungen wurden als Photosensibilisatoren unter anderem Porphyrinsysteme verwendet. Das photochemische Verfahren wurde in einem geschlossenen Behälter (5 mL) mit seitlicher Beleuchtung durchgeführt. Für alle durchgeführten Experimente wurden 16 mg photoaktives Material PCN-224 pro ml Reaktionsmedium (H₂O) verwendet. Der Fortschritt der photochemischen Reaktion wurde mittels FTIR Spektroskopie verfolgt.

[0023] Die Reaktion von CO₂ zu Ethanol wurde über reaktive Sauerstoffaktivierung untersucht. Zunächst wurde der Reaktionsverlauf mittels FTIR Spektroskopie, pH-Wert-Messung und Bestimmung des Gehalts an gelöstem Sauerstoff (DO) und der Temperatur verfolgt (siehe Tabelle 1).

[0024] Tabelle 1: Tabelle 1 fasst pH Wert, Temperatur und gelöster Sauerstoff während der Untersuchungen zusammen.

Probe	pH	Temp (°C)	DO (ppm)
Reaktion mit CO ₂			
Start	4.2	22.6	2.7
1h	4.4	22.3	3.7
2h	4.2	22.5	4
5h	4	22.6	4.1
24h	4.1	22.6	4.2
Ausschlussversuche: ohne Licht			
Start	4.1	22.2	2.3
1h	4.2	22.7	3.2
2h	4.3	22.3	3.7
5h	4.5	22.6	4.2
Ausschlussversuche: Ohne Photosensibilisator			
Start	4	22.3	2.7
1h	4.2	22.5	3.7
2h	4.4	22.3	4
5h	4.4	22.6	4.4
Ausschlussversuche: Ohne CO ₂			
Start	5.9	22.7	4.4

1h	5.7	22.5	4.9
2h	5.8	23	4.3
5h	5.4	22.7	4.6
Ausschlussversuche: Ohne O ₂			
Start	4.2	22.5	0.1
1h	3.9	22.4	1.1
2h	4.3	22.7	1.6
5h	4.4	22.5	2.5
Ausschlussversuche: Ohne Photosensibilisator			
Start	4	22.3	2.7
1h	4.6	22.6	2.4
2h	4.4	23.1	3.4
5h	4.4	23.1	4.5
Experiment: ¹³ CO ₂			
Start	4.5	22.5	4.1
1h	4.6	22.7	4.1
2h	4.2	22.8	4.1
5h	4.7	22.5	4.3
24h	4.2	22.7	4.5
Experiment: DAC			
Start	5.3	22.8	4.3
1h	5.1	22.5	4.2
2h	5.2	22.9	4.2
5h	5.4	22.6	4.7
Ausschlussexperiment DAC: Ohne Licht			
Start	5.4	22.6	4.4
1h	5.3	22.7	4.3
2h	5.2	22.5	4.2
5h	5.4	22.7	4
Ausschlussexperiment DAC: ohne Photosensibilisator			
Start	5.4	22.7	4.3
1h	5.1	22.7	4.1
2h	5.2	22.5	4
5h	5.2	22.7	4.1

[0025] Die resultierenden FTIR-Spektren (dargestellt in Fig. 1a) zeigen, dass es zu einer raschen Produktion von EtOH kommt (erkennbar an Zunahme der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1044 cm^{-1}) bei Exposition von PCN-224 mit simulierter Sonneneinstrahlung (weißes Licht, LED, 10 mW) in einer CO₂-gesättigten wässrigen Lösung (pH: 4,2; DO: 2,7 ppm; Temp.: 22,6 °C) unter atmosphärischen Bedingungen (1 atm). Der Reaktionsfortschritt wurde mit FTIR-Spektroskopie über 5 h verfolgt. Der Anstieg der EtOH-Konzentration wird von einem CO₂-Verbrauch begleitet, der in der Abnahme der $\nu(\text{C=O})$ -Bande von CO₂ bei 2344 cm^{-1} sichtbar ist (Fig. 1b). Bereits nach einer Reak-

tionszeit von nur 1 h wurde die Bildung von Ethanol beobachtet und nach 2 h wurde ein Plateau erreicht (Fig. 1a). Der Vergleich der CO₂-Abnahme in Gegenwart und Abwesenheit von O₂ bestätigt zudem die Beteiligung einer reaktiven O₂-Spezies an der CO₂-Umwandlung. In Gegenwart von O₂ wurden 1,75 mmol/L CO₂ verbraucht, während in Abwesenheit von O₂ die Konzentration von CO₂ nur um 0,26 mmol/L abnimmt (Fig. 1c), was allerdings nicht auf eine Reaktion von CO₂ sondern auf das Ausgasen von CO₂ zurückzuführen ist. Um sicherzustellen, dass nur das in der Lösung enthaltene CO₂ umgesetzt wird, wurde der Photosensibilisator über Nacht in Wasser behandelt, um eventuell vom Photosensibilisator aufgenommenes CO₂ zu entfernen. Die Konzentration des gelösten CO₂ wurde bestimmt und der Photosensibilisator wurde dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Die Reaktion wurde 5 h laufen gelassen.

[0026] Die Fläche der dominanten $\nu(\text{C}=\text{O})$ Bande wurde verwendet, um die Ethanolkonzentration im Reaktionsgemisch zu bestimmen. Die CO₂-Konzentration betrug zu Beginn 23,2 mmol/L, welche über 5 Stunden auf 1,1 mmol/L abnahm. Gleichzeitig wurden innerhalb der ersten Stunde 0,47 mmol/L EtOH gebildet, die nach 2 h auf 8,9 mmol/L und nach 5h Reaktionszeit auf 10,4 mmol/L anstiegen (Fig. 1a). Daraus resultiert ein sehr hoher CO₂-zu-Ethanol Umwandlungsgrad (CO₂-to-ethanol conversion efficiency oder kurz CTE) von 90 %. Die IR-Spektroskopie erlaubt neben einer quantitativen Auswertung auch eine stöchiometrische Untersuchung der CO₂-Aktivierung und -Umsetzung. Darüber hinaus wurden Reproduzierbarkeitsexperimente unter Verwendung von 16 mg photoaktivem Material/ml Reaktionsmedium durchgeführt. Die Bildung von EtOH kann aus den sechs Reproduzierbarkeitsexperimenten in Fig. 1d entnommen werden. Die durchschnittliche Konzentration von EtOH, die während dieser Versuche gebildet wurde, beträgt 10,73 mM mit einer Standardabweichung von 0,94 (Tabelle 2).

[0027] Tabelle 2: Reproduzierbarkeitsexperimente.

Versuch	Konzentration (mM)	Konzentration (Mol/L)
16.11.2020	9.86	0.0099
23.12.2020	12.47	0.0125
13.01.2021	9.86	0.0099
19.01.2021	10.38	0.0104
29.01.2021	11.43	0.0114
22.03.2021	10.38	0.0104

Durchschnittliche Konzentration: 10.73 mM; Standardabweichung: 0.94

[0028] Um die potentiell an der Reaktion beteiligten Spezies zu bestimmen, wurden Ausschlussexperimente durchgeführt: Weder in Abwesenheit von Licht (pH: 4.1; DO: 2.3 ppm; Temp.: 22.2 °C) noch in Abwesenheit des Photosensibilisators (pH: 4.0; DO: 2,7 ppm, Temp.: 22,3 °C) erfolgte eine Bildung von Alkoholen (unter den gleichen Bedingungen). Diese Ergebnisse schließen die Möglichkeit einer erheblichen Reduktion/Oxidation von Verunreinigungen, die als Opferreagenzien wirken, aus. Darüber hinaus wurden in Kontrollexperimenten, die in wässrigen Lösungen ohne CO₂ (pH: 5.9; DO: 4.4 ppm; Temp.: 22.7 °C) bzw. ohne O₂ (2 h mit N₂ gespült, pH: 4,2; DO: an der Nachweisgrenze des Sensors von 0,1 ppm; Temp.: 22,5 °C) durchgeführt wurden, keine Produkte nachgewiesen.

[0029] Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass das nachgewiesene EtOH durch photochemische CO₂-Umwandlung und nicht durch Zersetzung des Photokatalysators erzeugt wurde und heben gleichzeitig die katalytische Aktivität von PCN-224 mit der Summenformel C₁₄₄H₇₂N₁₂O₆₄Zr₁₅ und mit der CAS Nummer 1476810-88-4 für die Solarbrennstoffproduktion hervor. Um zu zeigen, dass die Photosensibilisatoren und damit die ROS der unverzichtbare Bestandteil des Photokatalysators sind, wurde ein sogenanntes Blankmaterial synthetisiert, bei dem der Photosensibilisator durch Terephthalsäure ausgetauscht wurde. Auch hier wurde keine Produktbildung unter den Reaktionsbedingungen beobachtet (pH: 4.0; DO: 2.7 ppm; Temp.: 22.3 °C).

[0030] Dies bestätigte die Beteiligung von ROS an der CO₂-Umwandlungsreaktion und das Feh-

len jeglicher Zersetzungsprodukte. Die Bildung von Ethanol wurde auch durch ^1H -NMR bestätigt (Fig. 2a). Darüber hinaus bestätigten Isotopenmarkierungsexperimente mit $^{13}\text{CO}_2$ die Bildung von $^{13}\text{C}_2\text{-EtOH}$ durch sein charakteristisches ^1H - ^{13}C -Aufspaltungsmuster eines Dubletts bei 1,04 ppm im Vergleich zum üblichen Triplett, das unter atmosphärischen Bedingungen sichtbar ist (Fig 2b und Fig. 2c).

PHOTOCHEMISCHE REAKTION ÜBER DIRECT AIR CAPTURE (DAC):

[0031] In einem Versuchsaufbau wurde der Photosensibilisator auch direkten Lufteinfangbedingungen ausgesetzt. Bei diesem Verfahren wird CO_2 ohne zusätzliche Sättigung oder Zugabe von CO_2 direkt aus der Umgebungsluft als Reaktand eingesetzt. Nachdem der Photosensibilisator 2 Stunden lang CO_2 aus der Umgebungsluft adsorbiert hat, wurde destilliertes Wasser zugesetzt. Wie in Fig. 3 gezeigt, trat eine schnelle EtOH-Produktion auf, wenn PCN-224 mit der Summenformel $\text{C}_{144}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{64}\text{Zr}_{15}$ und mit der CAS Nummer 1476810-88-4 einer simulierten Sonnenbestrahlung (weißes Licht, LED, 10 mW) in wässriger Lösung (pH: 5,3; DO: 4,3 ppm; Temp.: 22,8 °C) unter atmosphärischen Bedingungen (1 atm) ausgesetzt wurde. Bereits nach 1 h Reaktionszeit kommt es zu einer nennenswerten Bildung von Ethanol. Die produzierte Ethanolkonzentration betrug 16,1 mmol/L. Dies ist eine deutlich höhere Konzentration als bei den Experimenten mit gelöstem CO_2 , was darauf hindeutet, dass die Löslichkeit von CO_2 in Wasser der limitierende Faktor der vorherigen Reaktion ist. Unter den gleichen Bedingungen wurden weder in Abwesenheit von Licht (pH: 5,4; DO: 4,4 ppm; Temp.: 22,6 °C) noch des Photokatalysators (pH: 5,4; DO: 4,3 ppm; Temp.: 22,7 °C) Produkte erhalten. Diese Ergebnisse schließen wiederum die Möglichkeit einer beträchtlichen Reduktion/Oxidation von Verunreinigungen aus, die als Opferreagenzien wirken.

[0032] Darüber hinaus wurden in Kontrollexperimenten, die in wässrigen Lösungen mit dem Blindmaterial (pH: 5,3; DO: 4,2 ppm; Temp.: 22,6 °C) durchgeführt wurden, keine Produkte nachgewiesen. Diese Experimente demonstrieren die Effizienz und Flexibilität dieser Methode und das Potenzial der Kombination von DAC mit gelöstem CO_2 .

[0033] Zusammenfassend wurde ein Weg zur Aktivierung und Umwandlung von CO_2 sowohl in gelöster als auch in gasförmiger Form über ROS untersucht. Die Methode erweist sich als hoch-effizient und wandelt CO_2 unter atmosphärischen Bedingungen und bei Raumtemperatur innerhalb von 2h in Ethanol um. Bei Verwendung von CO_2 -gesättigtem Wasser wurden 10,4 mmol/L Ethanollösungen erzeugt, was einem CTE von 90 % entspricht. Diese Leistung wurde durch die kombinierte hohe Selektivität und hohe Aktivität des edelmetallfreien Katalysators erreicht. Das System zeigte während der photosynthetischen Reaktion eine hohe Stabilität, ohne dass Opferreagenzien benötigt wurden. Darüber hinaus ergaben DAC-Messungen 16,1 mmol/L EtOH, was die Möglichkeit zeigte, sowohl gelöstes als auch gasförmiges CO_2 aus atmosphärischen Bedingungen umzuwandeln. Dies zeigt sowohl die inhärente Flexibilität dieses Verfahrens als auch die Effizienz, die durch eine Erhöhung der CO_2 -Konzentration noch weiter gesteigert werden kann.

[0034] Bei entsprechenden Mengenverhältnissen zwischen CO_2 und Wasser lässt sich auf entsprechende Art und Weise auch Methanol erzeugen, sodass auch länger-kettige Alkohole bis C_{10} bei entsprechenden Bedingungen herstellbar sind.

MATERIALIEN UND METHODEN:

[0035] Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Chemikalien von Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. 5,10,15,20-(Tetra-4-carboxyphenyl)porphyrin (CAS: 14609-542) wurde von PorphyChem bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Die Reaktionen wurden in 5 ml transparenten manipulationssicheren Probenröhrchen durchgeführt, die von Sigma Aldrich (Z679038) bezogen wurden.

[0036] Photosensibilisator PCN-224 mit der Summenformel $\text{C}_{144}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{64}\text{Zr}_{15}$ und mit der CAS Nummer 1476810-88-4: Als Photosensibilisator wurde das Nanomaterial PCN-224(H) mit der Summenformel $\text{C}_{144}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{64}\text{Zr}_{15}$ und mit der CAS Nummer 1476810-88-4 verwendet.

[0037] Photoinaktives Material/Blindmaterial. Als photoinaktives Nanomaterial wurde UiO-66

ohne Photosensibilisator verwendet.

[0038] Photochemische Experimente: Photosynthetische Reaktionen wurden in einem geschlossenen Kunststoffbehälter mit seitlicher Beleuchtung von Paulmann MaxLED Tunable White 70623 mit 2mW Strahlungsstrom und 870 lm Lichtstrom durchgeführt. Für alle durchgeführten Experimente wurden 16 mg photoaktives Material PCN-224(H) pro ml Reaktionsmedium verwendet. Zu mehreren Zeitpunkten wurden Proben für die FTIR spektroskopischen Messungen entnommen und in eine Durchflussszelle injiziert. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur und unter atmosphärischen Bedingungen ohne Rühren durchgeführt. Die CO₂-Lösungen wurden hergestellt, indem destilliertes Wasser mit CO₂-Gas gesättigt wurde. Die O₂-freie Lösung wurde hergestellt, indem destilliertes Wasser mit N₂ gesättigt und dann CO₂-Gas zugegeben wurde. Die ¹³CO₂-Lösungen wurden hergestellt, indem destilliertes Wasser mit ¹³CO₂-Gas gesättigt wurde. Die verschiedenen Gase wurden in Waschflaschen mit destilliertem Wasser geleitet. Die Waschflaschen wurden in ein temperaturgeregeltes Wasserbad bei 20 °C gestellt. Das gesättigte CO₂-Wasser wurde dann mit destilliertem Wasser (1:1; v/v) verdünnt, was 4-4,2 ppm gelöstes O₂ ergab. Das photoaktive Material wurde vor dem Wasser in 5 ml transparente, manipulationssichere Probenröhrchen gegeben, es wurde verschlossen und einer Bestrahlung ausgesetzt. Um die Ausschlussexperimente ohne Licht durchzuführen, wurden die Probenröhrchen mit Alufolie umwickelt und im Dunkeln aufbewahrt, um jeglichen Lichtkontakt zu vermeiden. Um die Ausschlussexperimente ohne CO₂ durchzuführen, wurde der Reaktion nur destilliertes Wasser zugeetzt. Um die Ausschlussversuche ohne O₂ durchzuführen, wurde destilliertes Wasser mit N₂ für 2 h entgast, bevor das CO₂ zugegeben wurde. Der gelöste O₂ wurde mit einem Sauerstoffsensor von Voltcraft gemessen, um sicherzustellen, dass kein O₂ vorhanden ist. Außerdem wurde der Behälter vor der Zugabe des photoaktiven Materials und des Wassers mit N₂ gespült, und nach der Zugabe des Photosensibilisators und des Wassers wurde auch eine N₂-Schutzschicht zugegeben. Um das Ausschlussexperiment mit dem Blankmaterial durchzuführen, wurde UiO-66 anstelle des photoaktiven Materials PCN-224 verwendet.

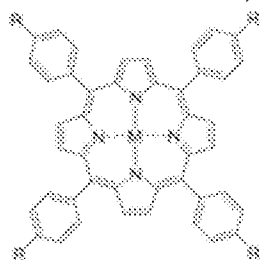
[0039] IR-Messungen: Der Aufbau für die IR-Messungen basiert auf einem bereits veröffentlichten Aufbau (S.Freitag et al., Lab Chip, 2021, 21, 1811-1819).

[0040] NMR-Messungen: Das ¹H-NMR-Spektrum wurde mit einem Bruker AVANCE-400-Spektrometer aufgenommen.

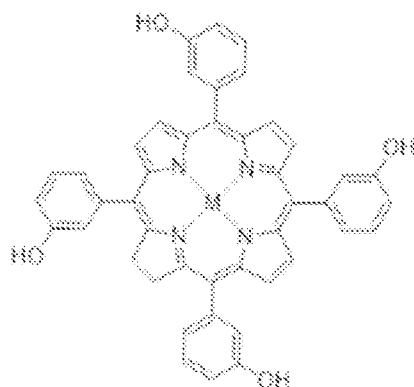
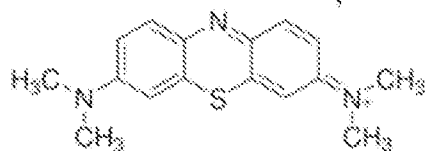
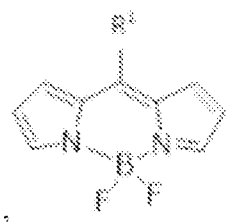
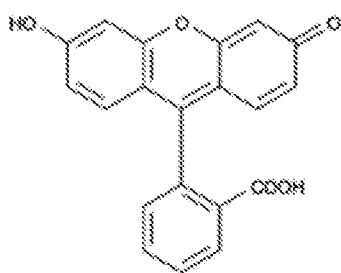
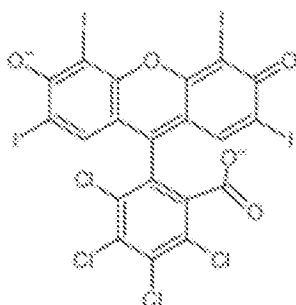
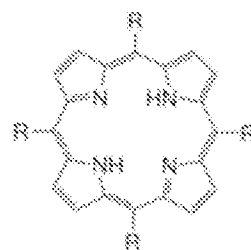
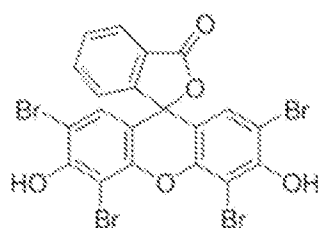
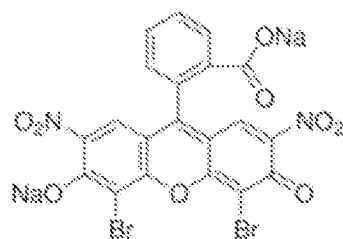
[0041] Die Erfindung ist ein Ergebnis von Arbeiten im Rahmen des COMET-Zentrum CHASE, das im Rahmen von COMET - Competence Centers for Excellent Technologies von BMK, BMDW und den Bundesländern Oberösterreich und Wien gefördert wird. Das Programm COMET wird durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) abgewickelt.

Patentansprüche

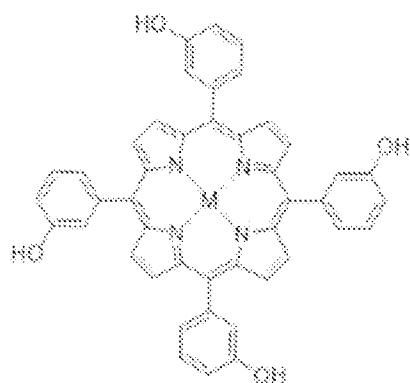
1. Photochemisches Verfahren zur selektiven Erzeugung von Alkohol aus CO_2 und einer Wasserstoffquelle, dadurch gekennzeichnet, dass CO_2 , eine Wasserstoffquelle, O_2 und ein Photosensibilisator miteinander in Kontakt gebracht werden, wobei der Photosensibilisator eine organische oder metallorganische Verbindung ist und O_2 in der Anwesenheit von Licht in eine reaktive Sauerstoffspezies umsetzt, wobei CO_2 , die Wasserstoffquelle, O_2 und der Photosensibilisator mit Licht versetzt werden, solange bis die Reaktion von CO_2 mit der Wasserstoffquelle zum Alkohol abgeschlossen ist.
2. Photochemisches Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffquelle H_2O ist.
3. Photochemisches Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Licht eine Wellenlänge von 200 nm bis 800 nm aufweist.
4. Photochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur von 10°C bis 100°C , vorzugsweise 20°C bis 30°C , und einem Druck von 0,5 bis 2 bar durchgeführt wird.
5. Photochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass O_2 in Wasser gelöst vorliegt und mit Licht versetzt wird.
6. Photochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass CO_2 in Wasser gelöst vorliegt und mit Licht versetzt wird.
7. Photochemisches Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol Ethanol ist, wobei die Menge von CO_2 in H_2O zwischen 0,02 bis 0,04 mol/L, vorzugsweise etwa 0,023 mol/L liegt.
8. Photochemisches Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge von O_2 in H_2O zwischen 2,4 und 4,7 ppm liegt.
9. Photochemisches Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol Methanol ist, wobei die Menge von CO_2 in H_2O zwischen 0,005 bis 0,015 mol/l, vorzugsweise etwa 0,01 mol/L liegt.
10. Photochemisches Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge von O_2 in H_2O zwischen 3,2 und 4,0 ppm liegt.
11. Photochemisches Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosensibilisator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Porphyrine, Chlorine, 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen (BODIPYs), Psoralen, Fullerene (C_{60} , C_{70}), Hypocrellin, Cercosporin, Methylviolett, Bengalrosa, Methylenblau, Eosinblau, , Ruthenium-tris(2,2'-bipyridyl) $^{2+}$ ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$), Ruthenium-tris(1,10-phenanthroline) $^{2+}$ ($\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$), halogenierte Xanthene, Fluorescein, Eosin Y, Acetylameisensäure, Rylene wie Perylen oder Perylendiimid, PCN-224 mit der Summenformel $\text{C}_{144}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{64}\text{Zr}_{15}$ und mit der CAS Nummer 1476810-88-4, PCN-224(H) mit der Summenformel $\text{C}_{144}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_{64}\text{Zr}_{15}$ und mit der CAS Nummer 1476810-88-4,



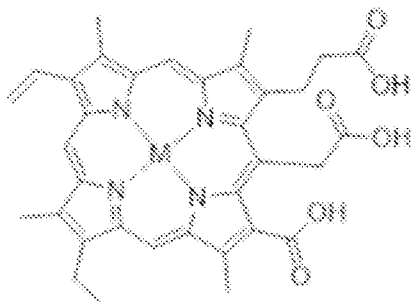
, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,



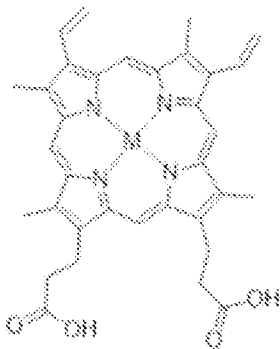
, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,



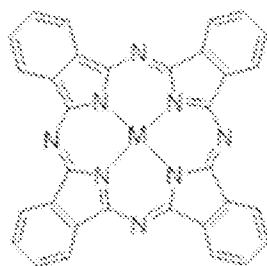
, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,



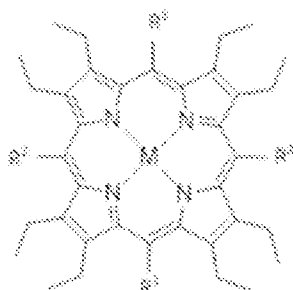
, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,



, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,



, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,



, wobei M = H, Fe, Pd, Pt, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Mg oder Cu,

wobei R und R¹ wenn vorhanden unabhängig voneinander = Phenyl-, Phenylcarbonsäure-, Hydroxyphenyl- oder Pyridinyl,
 wobei R² wenn vorhanden = Phenyl-, Phenylcarbonsäure, Hydroxyphenyl, Pyridinyl oder C₁-C₁₀-Alkyl.

12. System zur photochemischen Reduktion von CO₂ zur Gewinnung eines Solarbrennstoffs, umfassend eine CO₂-Quelle, eine Wasserstoffquelle, eine O₂-Quelle, zumindest einen Photosensibilisator und einen Reaktor, in welchem CO₂, O₂, eine Wasserstoffquelle und der Photosensibilisator in Kontakt gebracht werden können, wobei weiters eine Lichtquelle vorgesehen ist, mit welcher der Reaktor bestrahlbar ist.
13. System nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosensibilisator wie in Anspruch 11 definiert ist.

Hierzu 6 Blatt Zeichnungen

1/6

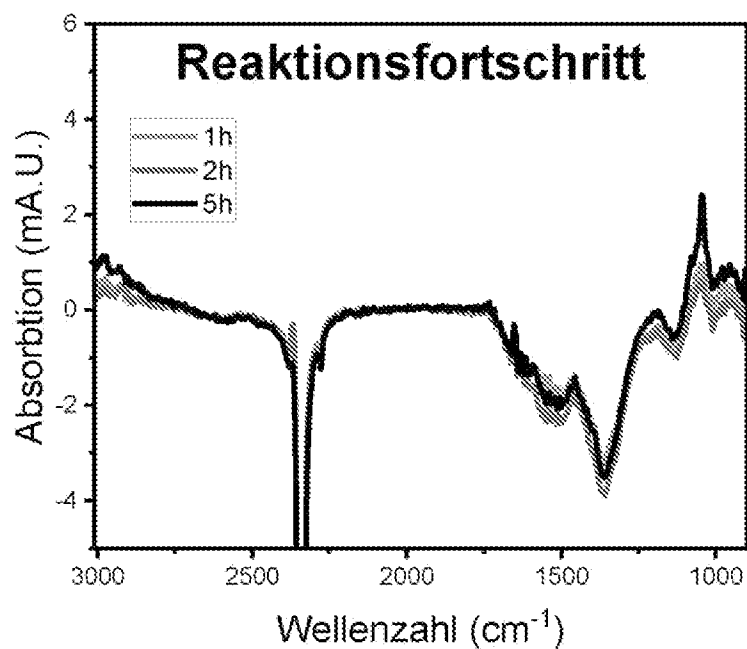


Fig. 1a

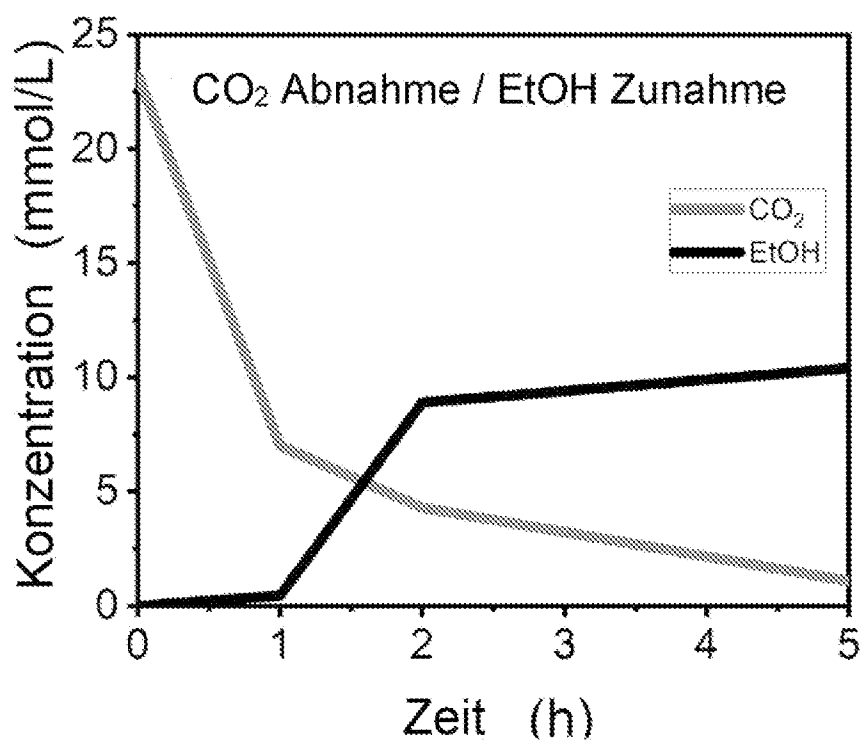


Fig. 1b

2/6

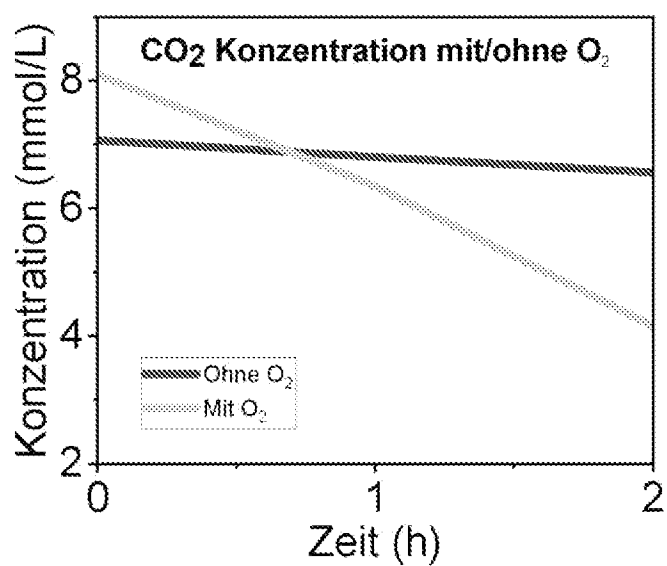


Fig. 1c

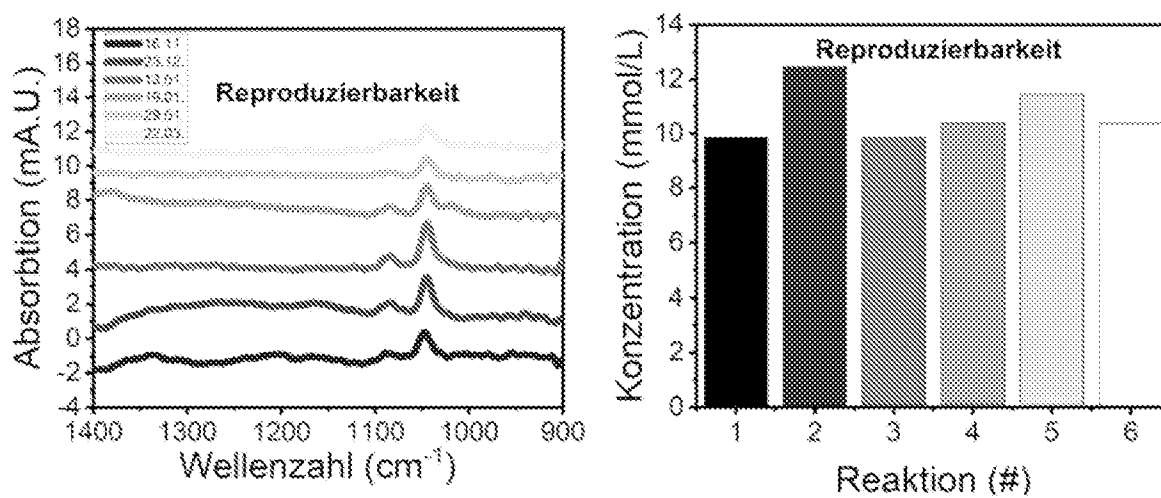


Fig. 1d

3/6

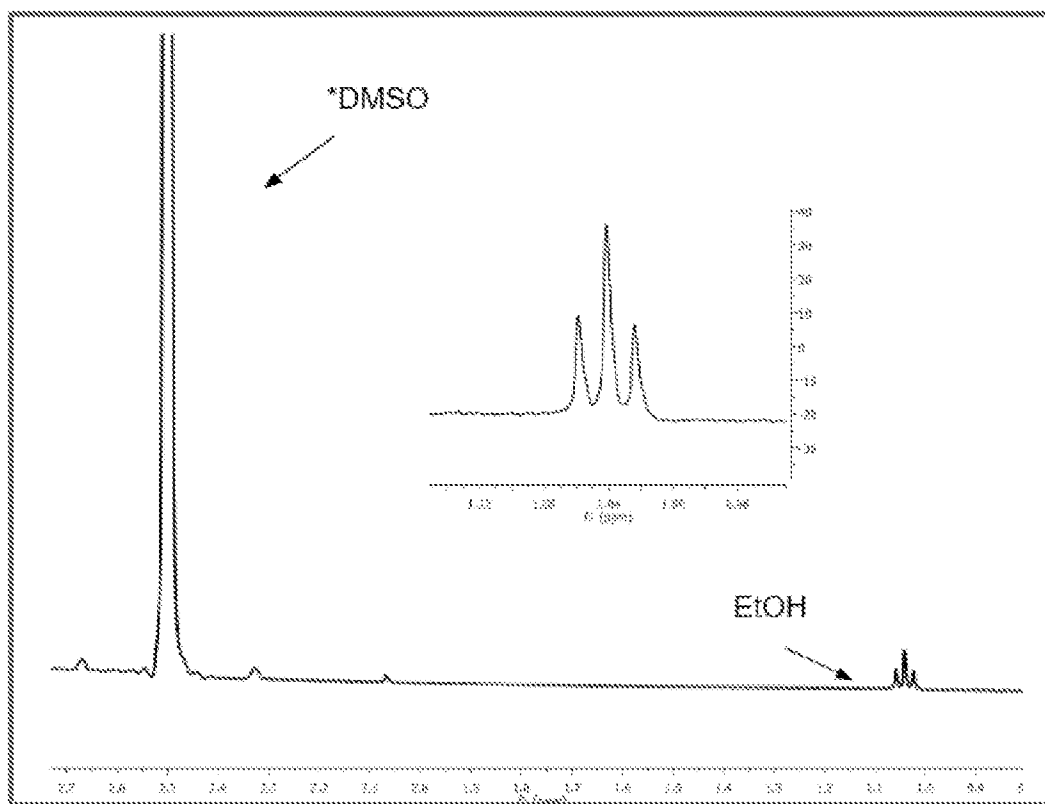


Fig. 2a

4/6

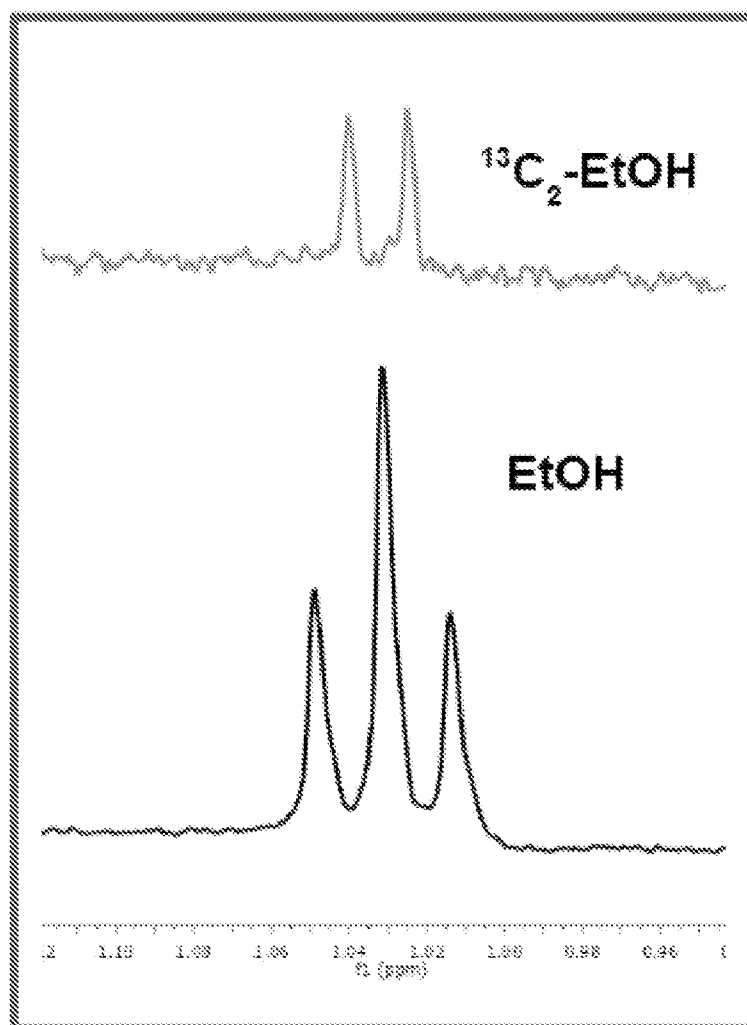


Fig. 2b

5/6

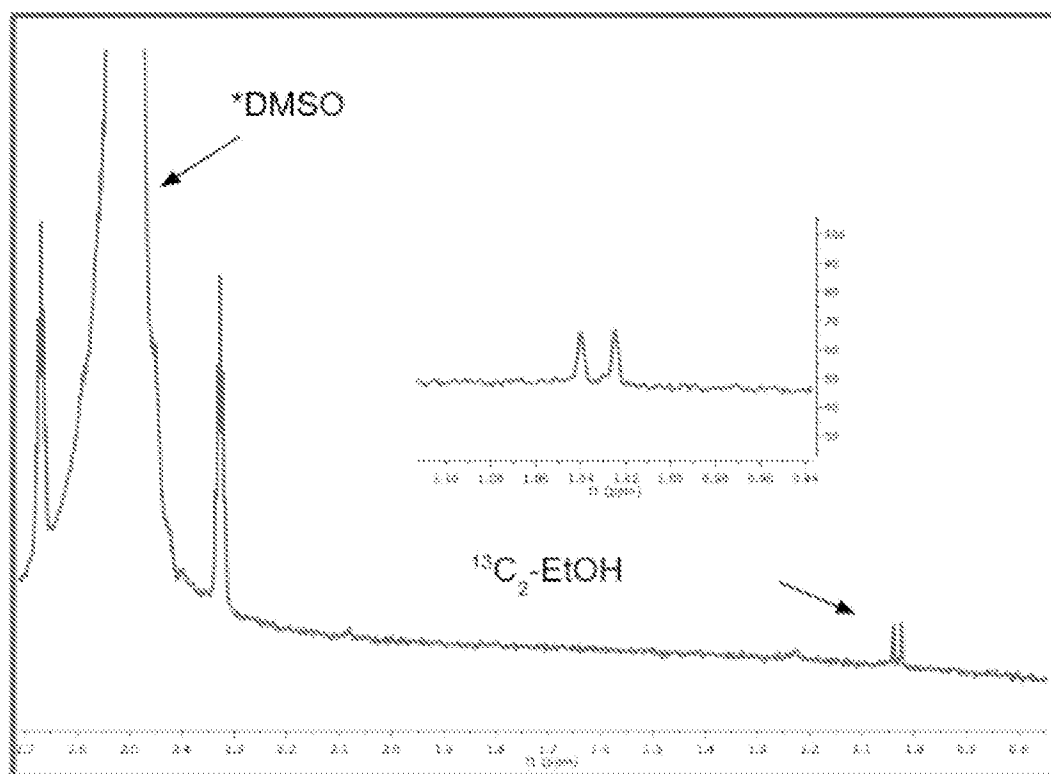


Fig. 2c

6/6

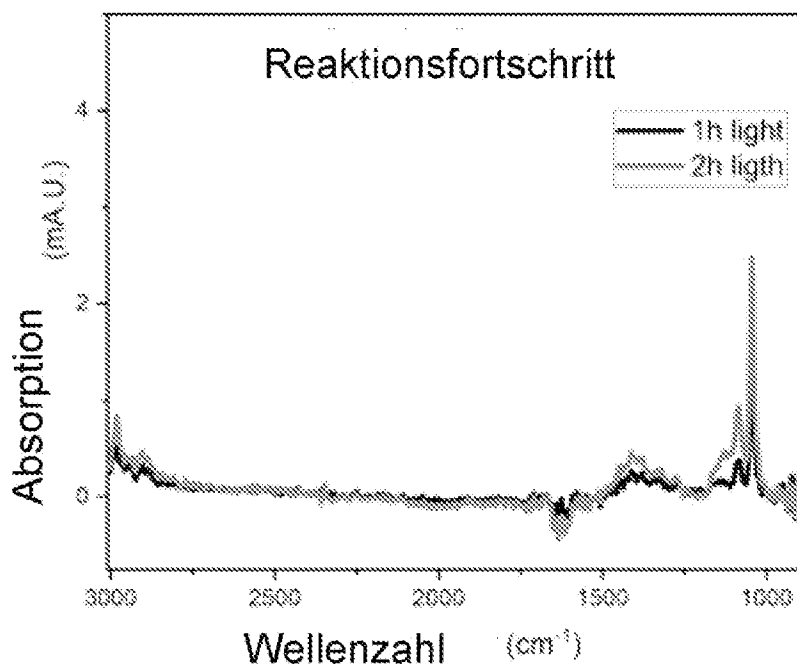


Fig. 3a

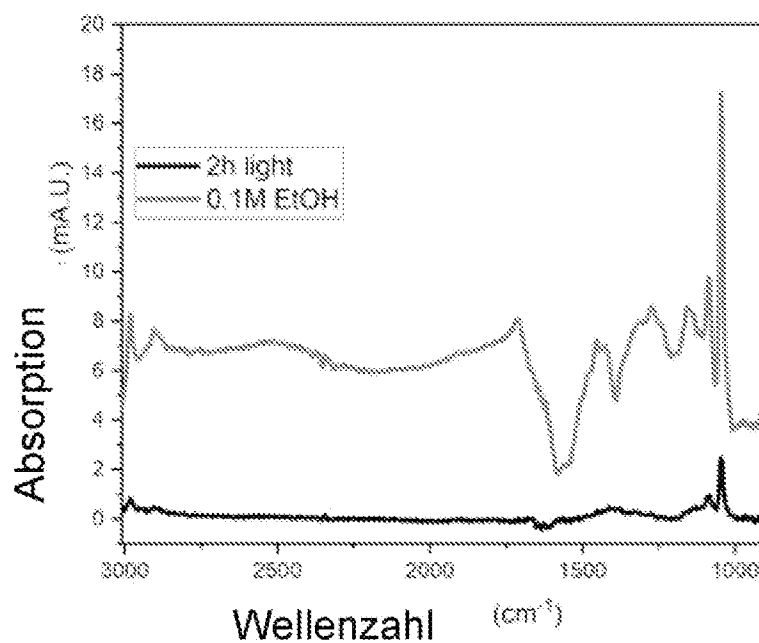


Fig. 3b