

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245217 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434479**

(22) Data zgłoszenia: **2020.06.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.12.27 BUP 39/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.06.03 WUP 23/2024**

(51) MKP:

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ANTONI WALDEMAR MORAWSKI, Szczecin, PL
EWELINA KUSIAK-NEJMAN, Szczecin, PL
AGNIESZKA MARIA WANAG, Szczecin, PL
URSZULA NARKIEWICZ, Szczecin, PL
KAMILA KOĆ, Bohumín 3, CZ
MIROSLAVA EDELMANNOVÁ,
Horní Tosanovice, CZ**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Zatorska, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób fotokatalitycznej redukcji CO₂

PL 245217 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób fotokatalitycznej redukcji CO₂, z wykorzystaniem fotokatalizatora zawierającego modyfikowany ditlenek tytanu. Głównymi produktami otrzymanymi w procesie są wodór i tlenek węgla jako użyteczny gaz przemysłowy.

Procesy efektywnego wychwytywania ditlenku węgla z gazów i jego dalsze zagospodarowanie staje się ważnym kierunkiem badawczym o praktycznym znaczeniu dla zmian klimatycznych bezpośrednio związanych z ograniczeniem efektu cieplarnianego Ziemi.

W przypadku usuwania CO₂ z gazów, badania i rozwój technologii są już poważnie zaawansowane. Dostępne są zarówno instalacje pilotowe jak i przemysłowe wychwyty CO₂ metodami chemicznymi lub adsorpcyjnymi. Natomiast dalsze zagospodarowanie CO₂ odbywa się głównie przez jego składowanie, a metody przereagowania do użytecznych produktów ciągle nie wyszły poza sferę badawczą. Dostępna jest bogata literatura odnosząca się do tematyki przerobu CO₂ do produktów chemicznych lub surowcowych z zastosowaniem metod chemicznych, które niestety wiążą się z dużym wydatkiem energetycznym.

Jednym z intensywniej uprawianych kierunków badawczych są metody fotokatalitycznej redukcji CO₂ z udziałem promieniowania UV-Vis lub słonecznego. Zasadniczym problemem jest uzyskanie fotokatalizatora o zadowalającej fotoaktywności. Poniżej przedstawiono kilka przykładowych prac publikacyjnych.

N. Ambrozewa i inni, w pracy pt. "*Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of CO₂*" (Applied Surface Science, 430 (2018) 475–487) badali TiO₂ modyfikowany platyną lub miedzią. Najwyższą aktywność uzyskano na fotokatalizatorach TiO₂ zawierających 2% Cu – 25 mikromoli H₂/gram fotokatalizatora i 36 mikromoli CH₄/gram fotokatalizatora po 8 godzinach prowadzenia procesu fotokatalitycznej redukcji CO₂ z wykorzystaniem promieniowania UV.

M. Tasbishi i inni, w publikacji pt. "*Pt/TiO₂ photocatalysts deposited on commercial support for photocatalytic reduction of CO₂*" (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 366 (2018) 72–84) scharakteryzowali fotokatalizator TiO₂ modyfikowany platyną i osadzony na spienionym Al₂O₃. Najaktywniejszym w promieniowaniu UV okazał się fotokatalizator oznaczony jako Pt(1.4%)/TiO₂/Al₂O₃, dla którego po 8 godzinach uzyskano 5 mmol CH₄/g fotokatalizatora, 4 mmol CO/g fotokatalizatora oraz 150 mmol H₂/g fotokatalizatora.

K. Koci i inni, w publikacji pt. "*Photocatalytic reduction of CO₂ using Pt/C₃N₄ photocatalysts*" (Applied Surface Science, 503 (2020) 144426) przedstawili fotokatalizator na bazie grafitycznego C₃N₄ modyfikowanego platyną. Stwierdzono, że najaktywniejszym był fotokatalizator Pt (3%)/TiO₂, na którym po 8 godzinach reakcji w promieniowaniu UV uzyskano 32 mmol CH₄/g fotokatalizatora, 28 mmol CO/gram fotokatalizatora i 270 mmol H₂/g fotokatalizatora.

Awu Zhou i inni w publikacji pt. "*A leaf-branch TiO₂/carbon@MOF composite for selective CO₂ photoreduction*" 9Applied Catalysis B: Environmental, 264 (2020) 118519 przedstawili fotokatalizator w postaci TiO₂ osadzonego na włóknach węglowych i modyfikowany organicznymi strukturami przestrzennymi (tzw. MOF – Molecular Organic Framework). Na fotokatalizatorze typu TiO₂/carbon nanofiber/ZIF uzyskano tlenek węgla z szybkością 28.6 micromoli/godz./gram.

Den Long i inni w pracy pt. "*Graphene oxide discarded solution for high surface area photocatalysts*" (Solar Energy Materials and Solar Cells, 209 (2020) 110446) przedstawili fotokatalizator w postaci ditlenku tytanu osadzonego na włóknach węglowych. Ditlenek tytanu w postaci nanoprętów na włóknie węglowym wykazywał aktywność w kierunku fotoredukcji CO₂ do metanu z szybkością 83.88 micromoli/godz./gram.

W publikacji Jinghua Li u et al. Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂-graphene nanomaterials: J. of Nanomaterials, 2016, Article ID 6012896, stosowano alkaliczny roztwór KOH nasycany CO₂ oraz fotokatalizator TiO₂-grafen. W takich warunkach uzyskano tylko metanol CH₃OH i metan CH₄ z bardzo niskimi wydajnościami – maksymalnie do 2 mikrogramów/g/h z brakiem selektywności do pożądanego produktu.

Z opisu patentowego PL 233635 znany jest sposób otrzymywania fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu modyfikowanego zredukowaną formą tlenku grafenu z wykorzystaniem metody hydrotermalnej, przeznaczonych do fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń z wody, w tym zanieczyszczeń barwnych. Sposób charakteryzuje się tym, że ditlenek tytanu w postaci proszku uciera się ze zredukowaną formą tlenku grafenu i poddaje obróbce hydrotermalnej w temperaturze 180°C w autoklawie w obecności 2-propanolu, przez 4 godziny w warunkach ciśnienia autogenicznego, a następnie przez

1 godzinę w tej samej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym. Stosunek masowy ditlenku tytanu do rGO wynosi od 1:0,01 do 1:0,1, a stosunek masowy ditlenku tytanu do 2-propanolu wynosi 1:0,8. Następnie uzyskany kompozyt poddaje się wygrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 300–700°C przez 4 godziny. Korzystnie stosuje się przemysłowy ditlenek tytanu o strukturze anatazu i powierzchni właściwej powyżej 300 m²/g oraz wielkości cząstek do 400 nm oraz komercyjny rGO w postaci płatków.

Nieoczekiwanie okazało się, że uzyskany tym sposobem katalizator można wykorzystać do rozwiązania problemu usuwania CO₂ z gazów w procesie fotokatalitycznej redukcji, w wyniku którego otrzymuje się głównie wodór i tlenek węgla jako użyteczny gaz przemysłowy. Zaskakującym okazało się, że gdy zastosowano w sposobie otrzymywania katalizatora temperatury wyższe niż w w/w wynalazku PL233635 (powyżej 700°C), w których fotoaktywność katalizatora powinna być mniejsza, ilość otrzymanego wodoru okazała się znacznie większa niż w temperaturach niższych (300–700°C).

Sposób fotokatalitycznej redukcji CO₂, według wynalazku, z wykorzystaniem fotokatalizatora na bazie modyfikowanego ditlenku tytanu w roztworze alkalicznym, charakteryzuje się tym, że stosuje się fotokatalizator na bazie ditlenku tytanu modyfikowanego zredukowanym tlenkiem grafenu, przy czym ilość fotokatalizatora w roztworze wodnym wodorotlenku sodu o stężeniu 0,2 M nasyconym gazowym CO₂ wynosi 1 g/dm³. Stosuje się katalizator otrzymany w ten sposób, że ditlenek tytanu w postaci proszku uciera się ze zredukowaną formą tlenku grafenu i poddaje obróbce hydrotermalnej w temperaturze 180°C, w autoklawie, w obecności 2-propanolu przez 4 godziny w warunkach ciśnienia autogenicznego, następnie przez 1 godzinę w tej samej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym. Stosunek masowy ditlenku tytanu do rGO wynosi 1:0,1, a ditlenku tytanu do 2-propanolu wynosi 1:0,8. Następnie uzyskany kompozyt poddaje się wygrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 700–1000°C przez 4 godziny. Natomiast stosuje się przemysłowy ditlenek tytanu o strukturze anatazu i powierzchni właściwej powyżej 300 m²/g oraz wielkości cząstek do 400 nm. Korzystnie stosuje się komercyjny rGO w postaci płatków. Korzystnie jako gaz obojętny w sposobie otrzymywania katalizatora stosuje się argon, hel, azot.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania, przy czym przykład pierwszy jest przykładem porównawczym, gdzie zastosowano ditlenek tytanu bez dodatku grafenu, stanowiący materiał wyjściowy do modyfikacji.

Efektywność metody określono na podstawie pomiaru ilości generowanego wodoru oraz tlenku węgla w reakcji fotokatalitycznej redukcji CO₂. Ilość powstałych produktów, po 4 i 8 godzinach procesu, zmierzona została przy pomocy chromatografu gazowego (Shimadzu Tracera GC-2010 Plus), wyposażonego w detektor helowy BID, oparty na dielektrycznej barierze elektrycznego rozładowania plazmy w trybie ciągłym.

Przykład 1

W tym przykładzie przedstawiono ilość powstającego wodoru oraz tlenku węgla przy zastosowaniu niemodyfikowanego ditlenku tytanu. Eksperyment prowadzono w fotoreaktorze o pojemności 348 ml. Mieszanina reakcyjna składała się z 100 ml NaOH (o stężeniu 0,2 M) i wyjściowego ditlenku tytanu (0,1 g). Przed procesem fotokatalizy, zawiesina została nasycona helem, w celu usunięcia powietrza z układu reakcyjnego, a następnie została nasycona CO₂. Jako źródło promieniowania zastosowano lampę rtęciową o mocy 8 W (maksymalna intensywność przy długości fali 254 nm; Ultra-Violet Products Inc.), która została umieszczona na okienku ze szkła kwarcowego w górnej części fotoreaktora. Reaktor był szczelnie zamknięty i przed rozpoczęciem reakcji (włączanie lampy UV) pobrano próbkę gazową (w czasie 0 godzin) przez przegrodę za pomocą strzykawki chromatograficznej. Mieszaninę reakcyjną naświetlano przez 8 godzin. Ilość powstałego wodoru i tlenku węgla określono po 4 i 8 godzinach procesu. Wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1

Produkt	Ilość powstałego produktu po 4 h procesu [μmol/g _{fotokat}]	Ilość powstałego produktu po 8 h procesu [μmol/g _{fotokat}]
H ₂	29,34	40,88
CO	0,8	0,72

Przykład 2

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako fotokatalizator zastosowano ditlenek tytanu modyfikowany zredukowanym tlenkiem grafenu w stosunku wagowym 1:0,1 i kalcynowany w obecności argonu w 300°C. Wyniki przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2

Produkt	Ilość powstałego produktu po 4 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]	Ilość powstałego produktu po 8 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]
H ₂	42,99	68,22
CO	1,64	1,97

Przykład 3

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako fotokatalizator zastosowano ditlenek tytanu modyfikowany zredukowanym tlenkiem grafenu w stosunku wagowym 1:0,1 i kalcynowany w obecności argonu w 500°C. Wyniki przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3

Produkt	Ilość powstałego produktu po 4 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]	Ilość powstałego produktu po 8 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]
H ₂	41,99	59,56
CO	1,06	1,16

Przykład 4

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako fotokatalizator zastosowano ditlenek tytanu modyfikowany zredukowanym tlenkiem grafenu w stosunku wagowym 1:0,1 i kalcynowany w obecności argonu w 700°C. Wyniki przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4

Produkt	Ilość powstałego produktu po 4 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]	Ilość powstałego produktu po 8 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]
H ₂	14,9	32,22
CO	0,31	0,55

Przykład 5

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako fotokatalizator zastosowano ditlenek tytanu modyfikowany zredukowanym tlenkiem grafenu w stosunku wagowym 1:0,1 i kalcynowany w obecności argonu w 800°C. Wyniki przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5

Produkt	Ilość powstałego produktu po 4 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]	Ilość powstałego produktu po 8 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]
H ₂	166,95	172,14
CO	1,37	1,11

Przykład 6

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako fotokatalizator zastosowano ditlenek tytanu modyfikowany zredukowanym tlenkiem grafenu w stosunku wagowym 1:0,1 i kalcynowany w obecności argonu w 900°C. Wyniki przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6

Produkt	Ilość powstałego produktu po 4 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]	Ilość powstałego produktu po 8 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]
H ₂	97,33	204,56
CO	21,38	22,69

Przykład 7

Postępowano analogicznie jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że jako fotokatalizator zastosowano ditlenek tytanu modyfikowany zredukowanym tlenkiem grafenu w stosunku wagowym 1:0,1 i kalcynowany w obecności argonu w 1000°C. Wyniki przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7

Produkt	Ilość powstałego produktu po 4 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]	Ilość powstałego produktu po 8 h procesu [$\mu\text{mol/g}_{\text{fotokat}}$]
H ₂	179,21	176,72
CO	1,43	1,2

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób fotokatalitycznej redukcji CO₂, z wykorzystaniem fotokatalizatora na bazie modyfikowanego ditlenku tytanu w roztworze alkalicznym, **znamienny tym**, że stosuje się fotokatalizator na bazie ditlenku tytanu modyfikowanego zredukowanym tlenkiem grafenu, przy czym ilość fotokatalizatora w roztworze wodnym wodorotlenku sodu NaOH o stężeniu 0,2 M nasyconym gazowym CO₂ wynosi 1 g/dm³, przy czym stosuje się katalizator otrzymany w ten sposób, że ditlenek tytanu w postaci proszku uciera się ze zredukowaną formą tlenku grafenu i poddaje obróbce hydrotermalnej w temperaturze 180°C, w autoklawie, w obecności 2-propanolu przez 4 godziny w warunkach ciśnienia autogenicznego, następnie przez 1 godzinę w tej samej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym stosunek masowy ditlenku tytanu do rGO wynosi 1:0,1, a ditlenku tytanu do 2-propanolu wynosi 1:0,8, następnie uzyskany kompozyt poddaje się wygrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 700–1000°C przez 4 godziny, natomiast stosuje się przemysłowy ditlenek tytanu o strukturze anatazu i powierzchni właściwej powyżej 300 m²/g oraz wielkości cząstek do 400 nm.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się komercyjny rGO w postaci płatków.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon, hel, azot.