

Sposób i urządzenie do fotoindukowanej konwersji CO₂ do metanolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do fotoindukowanej konwersji CO₂ do metanolu.

Znane są metody syntezy CH₃OH przez fotokataliczną reakcję CO₂ 5 rozpuszczonego w wodzie przy wykorzystaniu nanorozmiarowych katalizatorów, [I. Ganesh, Conversion of carbon dioxide to methano using solar Energy, Current Science 101, 731, 2011].

Znane są metody fotostymulowanej syntezy CH₃OH przez zastosowanie 10 jako katalizatorów cząstek tlenku grafenu zdyspergowanego w wodzie [Hsi-Cheng Hsu et al., Graphene oxide as promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion, Nanoscale 5, 262, 2013; Xiaogiang An et al. Cu₂O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO₂, ChemSusChem 7, 1086, 2014].

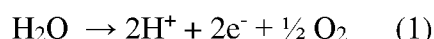
Znane są sposoby wytwarzania metanolu z metodą fotokataliczną 15 wykorzystując TiO₂ modyfikowany Ru i WO₃. (D. Nazimek, B. Czech, Mat. Sci. Eng. 19, 012010, 2011. PL Patent 208030B1, „Katalizator do syntezy metanolu i jego pochodnych”.

W toku prac badawczo-rozwojowych Twórcy wynalazku opracowali nowy sposób syntezy metanolu poprzez fotoindukowaną konwersję CO₂.

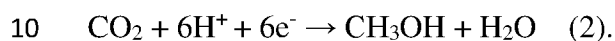
20 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metanolu na drodze konwersji CO₂ w procesie fotokatalitycznym, w którym do zbiornika reakcyjnego (1) dostarcza się ciecz bazową (A) w postaci zdemineralizowanej i nasyconej CO₂ wody oraz dostarcza się materiał grafenowy (B), następnie zawartość zbiornika reakcyjnego (1) poddaje się działaniu promieniowania elektromagnetycznego o 25 długości fali w zakresie fal świetlnych UV–VIS–FIR, które jest generowane przez emiter (D).

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, doprowadzenie wiązki promieniowania elektromagnetycznego za pomocą emitera (D) do mieszaniny reakcyjnej w zbiorniku (1) powoduje powstawanie efektu fotoelektrycznego czyli uwalnianie swobodnych elektronów e^- z materiału grafenowego (B), na skutek
5 którego następują kaskadowo reakcje chemiczne:

najpierw jonizacja wody w cieczy bazowej (A) według równania reakcji:



, a następnie redukcja zawartego w cieczy bazowej (A) dwutlenku węgla do metanolu według równania reakcji:



Korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się wodę w stanie krytycznym bądź podkrytycznym, która umożliwia wysokie nasycenie CO_2 , przy czym stężenie CO_2 w cieczy bazowej wynosi 7 g/l.

W sposobie według wynalazku katalizatorem reakcji jest materiał
15 grafenowy (B), który może być dostarczany do zbiornika reakcyjnego (1) w postaci drobin, tlenku grafenu, pianki grafenowej, przy czym materiał grafenowy (B) w takiej postaci rozproszony jest w cieczy bazowej (A). Dodatkowo, na skutek wydzielania się w czasie procesu gazów, cząsteczki materiału grafenowego (B) są podrywane do góry i równomiernie zawieszane w całej objętości cieczy bazowej
20 (A) tworząc zawiesinę. W sposobie według wynalazku jako materiał grafenowy (B) można zastosować także aerożelowy bloczek, który umieszcza się w zbiorniku reakcyjnym (1).

Korzystnie, w sposobie według wynalazku stosuje się materiał grafenowy (B), w którym rozmiar cząstek grafenu wynosi od 0,1 do 100 μm , przy czym materiał
25 grafenowy (B) ma postać proszku tlenku grafenu, grafenu porowatego, płatków grafenowych, aerożelu lub kropek grafenowych o rozmiarach od 0,1 do 100 μm .

Korzystnie, stężenie materiału grafenowego (B) w zbiorniku reakcyjnym (1) wynosi 0,1 μg na 1 g wody zdemineralizowanej (bez CO_2).

Sposób według wynalazku można realizować także z udziałem cieczy bazowej (A) z dodatkiem innych optycznie nieaktywnych substancji, dla których moment wydzielenia metanolu pozwala na inicjację procesu chemicznego (np. żelowanie).

- 5 W sposobie według wynalazku emiter (D) pracuje w trybie ciągłym lub impulsowym, emitując fale elektromagnetyczną o długości fali w zakresie 400-1100 nm, korzystnie 650-1100 nm.

10 Sposób według wynalazku można realizować w trybie ciągłym lub okresowym w zbiornikach z określoną ilością substratów oraz zbiornikach ze stałym dopływem surowców (cieczy bazowej A) i materiału grafenowego (B) i odbiorem metanolu, takich jak fotodestylatory.

15 Zgodnie z wynalazkiem sposób prowadzony jest w zbiorniku reakcyjnym (1), którego przynajmniej część powierzchni musi być wykonana z przezroczystego częściowo lub całkowicie przepuszczalnego dla zakresu fal świetlnych UV-VIS-FIR materiału, na przykład może być to zamykana kapsuła, puszka lub reaktor z oknem przeziernym dla promieniowania elektromagnetycznego. W przypadku, gdy tylko część powierzchni zbiornika jest przepuszczalna dla fal świetlnych UV-VIS-FIR, takie okno jest usytuowane na dnie zbiornika reakcyjnego (1), gdyż wówczas pod zbiornikiem znajduje się układ optyczny emitujący promieniowanie elektromagnetyczne. Schemat ideowy prowadzenia sposobu według wynalazku przedstawiono na Fig.1.

20

25 Przedmiotem wynalazku jest także instalacja do wytwarzania metanolu na drodze konwersji CO₂ w procesie fotokatalitycznym wyposażona w zbiornik reakcyjny (1) wykonany z przezroczystego częściowo lub całkowicie i przepuszczalnego dla zakresu fal świetlnych UV-VIS-FIR materiału, połączony od góry ze zbiornikiem cieczy bazowej (9) zaopatrzonym w programowalną pompę właczającą oraz połączony od góry z podsystemem skraplacza oparów (13), przy czym podsystem skraplacza oparów (13) połączony jest w górnej części z odgazowywaczem (14) a w dolnej części z pośrednim zbiornikiem (13) na metanol i dalej zbiornik pośredni (13) przez zawór (16) połączony jest z docelowym

30

zbiornikiem (17) na metanol wyposażonym w programowalną pompę, ponadto w zbiorniku reakcyjnym (1) znajduje się zawieszina grafenu (2) i zbiornik reakcyjny (1) podłączony jest od góry przez doprowadzenie gazu nośnego (10) z regulatorem procesowym (11) podłączonym do instalacji gazów nośnych (12), w części, gdzie
5 zbiornik reakcyjny (1) wykonany z przezroczystego częściowo lub całkowicie i przepuszczalnego dla zakresu fal świetlnych UV–VIS–FIR materiału znajduje się układ optyczny (8) wyposażony w czujnik światła (F) i połączony światłowodem (7) z emiterym promieniowania elektromagnetycznego (6), przy czym zbiornik reakcyjny (1) osadzony jest w korpusie (3) za pomocą mocowania (4) i dodatkowo
10 w dolnej części zbiornika reakcyjnego (1) znajduje się czujnik temperatury (T), a w górnej części zbiornika reakcyjnego (1) znajduje się czujnik ciśnienia (P).

Zgodnie z wynalazkiem emiterym światła (6, D) może być matryca LED mocy (6A) lub lampa halogenowa z reflektorem (6B) oraz diody luminescencyjne, diody laserowe albo lasery. W przypadku zastosowania jako katalizatora aerożelowego
15 bloczku grafenowego korzystnie jest jako emiterym (D) stosować skupioną wiązkę promieniowania laserowego emitującego światło białe.

Rozwiązanie według wynalazku zilustrowano na figurach rysunku, na których

Fig.1 przedstawia schemat ideowy generowania metanolu sposobem według
20 wynalazku przy użyciu kapsuły A – ciecz bazowa ($H_2O + CO_2$), B – grafen (płatkowy, areożel), C – laser, D – dioda LED, E – korpus (kapsuła, puszka, reaktor) z przezroczystym oknem (oknami) kwarcowym (szklanym).

Fig.2 przedstawia przekrój pionowy urządzenia do wytwarzania metanolu w cyklu
25 produkcyjnym (fotodestylator), wykaz oznaczeń: 1 – reaktor fotokatalityczny (podsystem reaktorów chemicznych), 2 – zawieszina grafenu w wodzie wysoce nasyconej CO_2 , 3 – korpus reaktora katalitycznego, 4 – mocowanie fotoreaktora (przezroczystego kwarcowego, bądź z oknem kwarcowym), 5 – podsystem oświetlacza (laserowego, LED, halogenowego), 6 – emiterym światła: dioda laserowa, 6A – matryca LED mocy, 6B – lampa halogenowa z reflektorem, 7- światłowód, 8 – układ optyczny, 9 –zbiornik wody z
30 programowalną pompą włączającą, 10 – doprowadzenie gazu nośnego (Ar,

CO₂), 11 – regulator procesowy (masowy regulator przepływu, regulator ciśnienia), 12 – instalacja gazów nośnych, 13 – podsystem skraplacza oparów z oczyszczaczem (destylator), 14- odgazowywacz, 15 – pośredni zbiornik na metanol, 16 – zawór programowalny, 17 - docelowy zbiornik na metanol z programowalną pompą, T – czujnik temperatury, P – czujnik ciśnienia, F – czujnik światła.

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładzie wykonania, który nie ogranicza jego zakresu.

10

Przykład 1

Kapsuła z metanolem o zaprogramowanym jego stężeniu

W przezroczystej kapsule (bądź z oknem kwarcowym) z zawartością wody nasyconej CO₂ jako ciecz bazowa **A** umieszczona jest niewielka ilość grafenu **B** (0,1 µg/ 1g wody) w postaci drobnych płatków, pianek, czy areozelu. Działanie wiązką światła ze źródła laserowego **C**, bądź LEDowego **D** (lub mieszanego) powoduje generowanie metanolu do określonego jego stężenia (od 1% do 18%) w wodzie. Programowanie stężenia dokonuje się poprzez odpowiedni czas ekspozycji na działanie światła, bądź natężeniem strumienia świetlnego. Następnie kapsuła może zostać poddana procesowi standardowej destylacji celem pozyskania metanolu. Schemat ideowy realizowania sposobu według wynalazku przy użyciu kapsuły przedstawiono na Fig.1.

Rozwiązanie można zastosować w fotokatalitycznych generatorach wodoru opartych na fotolizie, gdzie korzystne stężenia metanolu wynoszą do 2%.

Przykład 2

Fotodestylator metanolu z wykorzystaniem grafenu jako katalizatora

Fig.2 przedstawia schemat urządzenia do produkcji metanolu w procesie fotokatalitycznym. W przezroczystym reaktorze fotokatalitycznym **1** umieszczono zawiesziną opartą o zdemineralizowaną wodę poddaną nasyceniu CO₂ w której

30

znajdują się drobiny grafenu płatkowego. W zawieszynie **2** korzystnie grafen powinien być jak najbardziej rozdrobniony (mikrometryczna wielkość drobin grafenowych, najkorzystniej kropki grafenowe). Całość reaktora umieszczona jest w stabilnym i wyizolowanym termicznie korpusie jako reaktor chemiczny **3**.

5 Fotokatalityczny reaktor **1** najkorzystniej umieszczony jest w korpusie **3** tak żeby uzyskać jak najmniejsze straty optyczne i termiczne dzięki zapewnionemu układowi mocowania **4**. Na zawieszinę **2** działa wiązka światła z systemu naświetlającego **5** na bazie przyrządów laserowych **6** (półprzewodnikowych, ew. Nd:YAG). System naświetlacza **5** może być oparty o diody LED dużej mocy **6A**

10 (matryca diod LED/laserowych), lub oświetlenie halogenowe (HID) **6B**. Zawieszina może być naświetlana z dowolnego miejsca (od spodu, z boku, od góry) w zależności od docelowego projektu wykonawczego urządzenia. Korzystnie jest zastosowanie wiązki światłowodowej **7** podłączonej do dedykowanego układu optycznego **8** (układ soczewek). Korzystnie poziom ilości wody (stężenie

15 zawiesziny) uzupełniany jest poprzez programowalną pompę **9** zintegrowaną ze zbiornikiem. Tlen wypierany jest z fotoreaktora poprzez układ gazu nośnego **10** (Argon, CO₂) z instalacji gazowej **11**. Wygenerowane w procesie fotokatalitycznym opary metanolu wraz z innymi produktami gazowymi trafiają do selektywnego skraplacza metanolu **13** z układem odgazowującym **14**. Skropliny

20 metanolu gromadzone są w zbiorniku pośrednim **15**. Ciekły metanol odbierany jest poprzez programowalny zawór **16** do docelowego zbiornika **17** wyposażonego w pompę.

W oparciu o powyższe rozwiązanie z dostosowanym ogniwem paliwowym istnieje możliwość wykonania generatora prądu elektrycznego na bazie ogniwa

25 paliwowego PEM zasilanego z metanolu wygenerowanego w procesie fotokatalitycznym poprzez naświetlanie zawiesziny wody nasyconej CO₂ i grafenu.

Iwona Płodzich-Hennig
rzecznik patentowy