RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **225218**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405626**

(51) Int.Cl.
B01D 53/62 (2006.01)
C25B 3/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **14.10.2013**

(54) **Sposób i urządzenie do zapobiegania emisji tlenków węgla do atmosfery**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.04.2015 BUP 09/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2017 WUP 03/17

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
TADEUSZ PEŁCZYŃSKI, Warszawa, PL
KLAUDIUSZ LENIK, Lublin, PL
RYSZARD PEŁCZYŃSKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Tomasz Milczek

PL 225218 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do zapobiegania emisji tlenków węgla do atmosfery.

Dotychczas z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.395013 znany jest sposób wychwytywania gazów kwaśnych takich jak: CO, CO_2, No, NO_2, SO, SO_2, który polega na tym, że gorące gazy są zasysane z urządzenia grzewczego w wyniku wytworzenia przez dmuchawę przemysłową podciśnienia w wymuszonym przez nią zamkniętym obiegu gazów. Gorące gazy są kierowane do miejsca, w którym następuje ich mieszanie się z nadmuchem powietrza doprowadzonym z dmuchawy przemysłowej co powoduje wzrost ciśnienia i umożliwia doprowadzenie tych gazów do zbiornika przewodem zanurzonym poniżej zwierciadła cieczy znajdującej się w zbiorniku. Cieczą rozpuszczającą gazy kwaśne jest woda: filtrowana, wodociągowa lub destylowana. W celu związania wielu rozpuszczonych w wodzie gazów kwaśnych w odpowiednie sole, takie jak węglany: sodu, potasu i wapnia zastosowano wodne roztwory zasad zawierające wagowo: 15% – 30% NaOH lub 10% – 30% KOH, bądź 10% – 25% $Ca(OH)_2$ oraz 5% – 10% cukru trzcinowego.

Istotą sposobu zapobiegania emisji tlenków węgla do atmosfery jest to, że w foto-elektrolizerze przetwarza się zaabsorbowany w wodzie gazowy ditlenek węgla CO_2, będący bezwodnikiem węglowym, który stanowi substrat poddany działaniu trzech wiązek fotonowych promieniowania monochromatycznego o długości fali 663 nm dla barwy czerwonej, 582 nm dla barwy żółtej, 459 nm dla barwy niebieskiej, ulega redukcji, tworząc produkt w postaci cieczy będącej aldehydem mrówkowym CH_2O.

Istotą urządzenia do zapobiegania emisji tlenków węgla do atmosfery, posiadającego zbiornik wodny, lasery, anodę i katodę, wlot gazów oraz zespół naświetlający jest to, że w zbiorniku wodnym znajduje się woda wodociągowa lub filtrowana, zaś wewnątrz zbiornika wodnego usytuowane są anoda i katoda, które przedzielone są od siebie membraną. Membrana dzieli przestrzeń międzyelektrodową na dwa obszary: obszar anodowy i obszar katodowy w celu uniemożliwienia odprowadzenia elektronów z roztworu przez anodę. Nad zbiornikiem wodnym znajduje się zespół naświetlania wytwarzający trzy centra aktywne składające się z trzech laserów emitujących wiązki fotonowe promieniowania monochromatycznego, umieszczonych kolejno pomiędzy anodą a katodą w jednym rzędzie o wzrastającej energii, której odpowiada w obszarze światła widzialnego, w widmie promieniowania elektromagnetycznego barwa: czerwona, żółta i niebieska. Ilość wody w zbiorniku wodnym uzupełniana jest w sposób ciągły z wykorzystaniem pływaka, który reguluje ilość doprowadzonej wody do zbiornika wodnego w zależności od chwilowej gęstości wytwarzanego produktu. Anoda wykonana jest z grafitu i/albo węgla retortowego i/albo krzemu i/albo germanu, zaś katoda wykonana jest z rtęci i/albo platyny i/albo ołowiu i/albo molibdenu i/albo miedzi. Katoda wykonana jest z porowatego materiału ceramicznego, korzystnie ze spiekanego Al_2O_3, na który napyla się w wysokiej próżni warstwę molibdenu i/albo rtęci i/albo platyny i/albo ołowiu i/albo miedzi o działaniu katalitycznym w stosunku do jonów zawartych w wodzie i wykazujących niskie nadnapięcie wodoru, co powoduje ich wysoką zdolność redukcyjną. Napylona warstwa molibdenu i/albo rtęci i/albo platyny i/albo ołowiu i/albo miedzi pokrywa ze wszystkich stron materiał podłoża.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest intensyfikacja tworzenia formaldehydu CH_2O, gdyż opracowany sposób wychwytywania CO_2 stanowi połączenie metod fotochemicznej i elektrochemicznej. Kolejny korzystny skutek wynalazku wynika z faktu zwiększonego efektu absorpcji gazów kwaśnych wywołanego przez dużą szybkość strumienia gazów, który powoduje ich burzliwy przepływ w danym absorbencie w wyniku czego następuje intensyfikacja rozpuszczania tych gazów.

Wynalazek został przedstawiony w przykładzie wykonania na schematycznym rysunku, na którym fig. 1 przedstawia widok z boku urządzenia, zaś fig. 2 – widok z góry.

Sposób zapobiegania emisji tlenków węgla do atmosfery polega na tym, że w foto-elektrolizerze przetwarza się zaabsorbowany w wodzie gazowy ditlenek węgla CO_2, będący bezwodnikiem węglowym, który stanowi substrat poddany działaniu trzech wiązek fotonowych promieniowania monochromatycznego o długości fali 663 nm dla barwy czerwonej, 582 nm dla barwy żółtej, 459 nm dla barwy niebieskiej, ulega redukcji, tworząc produkt w postaci cieczy będącej aldehydem mrówkowym CH_2O.

Zbudowany foto-elektrolizer składa się z następujących elementów: wodnego zbiornika 1 foto-elektrolizera, zawierającego wodę 2 wodociągową lub filtrowaną oraz z zespołu 3 naświetlania wytwarzającego trzy centra aktywne składającego się z trzech laserów 6, 7, 8 emitujących wiązki fotonowe promieniowania monochromatycznego, umieszczonych kolejno pomiędzy anodą a katodą w jednym rzędzie o wzrastającej energii, której odpowiada w obszarze światła widzialnego, w widmie promie-

niowania elektromagnetycznego barwa: czerwona, żółta i niebieska. W zespole 3 naświetleniowym, długości fal światła widzialnego w widmie promieniowania elektromagnetycznego dającego rezonans hybryd jonu węglanowego CO_3^{2-} wynoszą: dla barwy czerwonej 663 nm, dla barwy żółtej 582 nm, dla barwy niebieskiej 459 nm. Ilość wody w zbiorniku 1 uzupełnia się w sposób ciągły z wykorzystaniem pływaka, który reguluje ilość doprowadzanej wody do zbiornika w zależności od chwilowej gęstości wytwarzanego produktu. Urządzenie posiada przegrodę, membranę 9, która dzieli przestrzeń międzyelektrodową na dwa obszary anody 10 i katody 11, w celu uniemożliwienia odprowadzenia elektronów z roztworu przez anodę.

Anoda 4 wykonana jest z grafitu i/albo węgla retortowego i/albo krzemu i/albo germanu, zaś katoda 5 wykonana jest z rtęci i/albo platyny i/albo ołowiu i/albo molibdenu i/albo niklu/ i/albo miedzi.

Reakcje elektrodowe polegają na wydzielaniu wodoru na katodzie i tlenu na anodzie. W wodnym roztworze kwaśnym występuje tworzenie się wodoru na katodzie zgodnie z reakcjami:

$$2H^+ + 2e = H_2$$

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$$

Wydzielanie się wodoru na katodzie powoduje wystąpienie różnicy pomiędzy wartością SEM ogniwa $+(Pt)O_2 \mid H+ \mid H_2\ (Pt)-$ i napięciem rozkładowym dla rozcieńczonego roztworu kwasu zwanej nadnapięciem. Wartości nadnapięcia wodoru wzrastają ze wzrostem natężenia prądu. Z przeprowadzonych badań wynika, że w procesie redukcji związków karbonylowych najwyższą zdolność redukcyjną mają katody z metali wykazujących działanie katalityczne o możliwie niskim nadnapięciu wodoru. Czynnikami wpływającymi na nadnapięcie wodoru są: charakter powierzchni elektrody, czystość materiału elektrody, zjawiska adsorpcji, pH, promieniowanie nadfioletowe, temperatura, ciśnienie zewnętrzne oraz nieznaczne zanieczyszczenia występujące w elektrolicie lub na granicy faz elektrolit – elektroda. Dla możliwie dużego zmniejszenia nadnapięcia wodoru i uzyskania wysokiej zdolności redukcyjnej katodę 5 wykonano z porowatego materiału ceramicznego tzw. alundu (spiekany Al_2O_3), na który napylono w wysokiej próżni warstwę molibdenu i/albo rtęci i/albo platyny i/albo ołowiu i/albo miedzi pokrywającą ze wszystkich stron materiał podłoża. Powierzchnia porowata katody 5 ułatwia odrywanie z niej wodoru cząsteczkowego co sprzyja obniżeniu nadnapięcia wodoru. Powierzchnia porowata zwiększa także czynną powierzchnię wymiany co umożliwia również znaczne zwiększenie odwracalnego przeniesienia elektronów od katody do substratu. Aby uniknąć nieprzerwanego odprowadzania elektronów z roztworu przez anodę a odpowiednio dostarczonych przez katodę, wstawiono do foto-elektrolizera przegrodę membranową 9, która dzieli przestrzeń międzyelektrodową na dwa obszary: obszar anodowy 10 i obszar 11 katodowy. Mieszanina tlenków węgla z powietrzem nadmuchowym jest wprowadzona do foto-elektrolizera przewodem umieszczonym daleko od anody 4 stycznie do powierzchni katody 5. Zawarty w tej mieszaninie CO_2 rozpuszcza się dość dobrze w absorbencie – wodzie. 1 litr wody przy temperaturze 20°C pochłania 0,879 l CO_2, który w naszej metodzie traktujemy jako substrat.

Cząsteczka ditlenku węgla jest cząsteczką liniową o budowie O=C=O, dla której istnieją dwa typy drgań rozciągających wiązanie, takie jak drgania rozciągające: symetryczne i niesymetryczne oraz jeden typ drgań zginających cząsteczkę tj. działających w kierunku prostopadłym do kierunku wiązań. Każdy z wymienionych typów drgań cząsteczki absorbują inną długość fali.

Cząsteczka CO_2 ma cząsteczkowe ładunki na atomach węgla i tlenu:

$$\delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$$

$$O = C = O$$

Substrat CO_2 rozpuszczony w wodzie, pochłania energię emitowaną przez źródło promieniowania – laser 6 w wyniku czego powstaje uaktywniona cząsteczka:

$$CO_2 + h\nu \rightarrow (CO_2)^*$$

Wynalazek rozwiązuje zagadnienie absorpcji światła biorąc pod uwagę teorię orbitali molekularnych identyfikując dwa przejścia różnego rodzaju w widmie formaldehydu będącego prostym związkiem karbonylowym. Pierwsze przejście polegało na wzbudzeniu jednego z elektronów niewiążącego (n) orbitalu p tlenu na antywiążący (π^*) orbital podwójnego wiązania węgiel – tlen, które zostało oznaczone jako przejście $n \rightarrow \pi$ a wzbudzenie jednego z elektronów wiążącego orbitalu π na orbital antywiążący π^* zapisane jako przejście $\pi \rightarrow \pi^*$. Silna absorpcja fali elektromagnetycznej emitowanej przez

laser 6 powoduje, że możliwe są również przejścia $n \rightarrow \sigma$ lub $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Przejście elektronowe $n \rightarrow \pi^*$ w cząsteczce CH_2O powoduje powstanie długich progresji pasm absorpcyjnych.

Związane są one głównie z drganiami rozciągającymi wiązania C–O i ze zmianą geometrii równowagowej z płaskiej na piramidalną. Uaktywniona cząsteczka $(CO_2)^*$ mająca efekty elektronowe ma łatwość reakcji przyłączania do grup karboksylowych a zwłaszcza do grup przyciągających elektrony, które ułatwiają przyłączanie się odczynnika nukleofilowego jakim jest np. woda do atomu węgla, gdyż zwiększają jego elektrododatni charakter. Wobec powyższego zachodzi reakcja przyłączenia wody, w której zwiększona reaktywność atomu węgla powoduje przyłączenie do niego cząsteczki H_2O i uwolnienie cząsteczki tlenu O_2 pochodzącej z trójatomowej uaktywnionej cząsteczki CO_2, zwanej także bezwodnikiem węglowym:

$$(CO_2)^* + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2$$

Redukcja fotochemiczna w opracowanym foto-elektrolizerze powoduje, że inny tlenek węgla CO rozpuszczający się nieznacznie w wodzie o temperaturze 20°C w ilości 23 cm^3/l wody pochłania energię dostarczoną przez monochromatyczną wiązkę promieniowania elektromagnetycznego emitowaną przez laser 8, wskutek czego tworzą się zaktywowane cząsteczki $(CO)^{\#}$:

$$CO + hv \rightarrow (CO)^{\#}$$

Zaktywowane cząsteczki odrywają atomy wodoru od rozpuszczalnika powodując tym samym utworzenie dwóch rodników $^{\bullet}COH$ i $^{\bullet}OH$:

$$(CO)^{\#} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}COH + {}^{\bullet}OH$$

W środowisku reakcji następuje dalsze oderwanie atomów wodoru przez rodnik •COH od rozpuszczalnika (wody) lub innej substancji powodującej utworzenie formaldehydu CH_2O:

$$^{\bullet}COH + H_2O \rightarrow CH_2O + \tfrac{1}{2} O_2$$

Cząsteczki CO tworząc aldehyd mrówkowy powodują zwiększenie jego ogólnej ilości.

Jony takie jak jon: hydroksoniowy H_3O^+, węglanowy CO_3^{2-}, wodorowęglanowy HCO_3^- po naświetleniu wiązką promieniowania monochromatycznego o barwie żółtej emitowanej z lasera 7 mogą utworzyć hybrydy rezonansowe w wyniku absorpcji takiej ilości energii promieniowania elektromagnetycznego, która powoduje rozciąganie lub skręcanie wiązań chemicznych występujących w grupach funkcyjnych w cząsteczce.

Rozpatrując strukturę grupy karbonylowej stwierdzamy, że atom węgla tej grupy jest połączony wiązaniami σ z trzema innymi atomami. Wiązania te zostały utworzone z wykorzystaniem orbitali sp^2 wobec czego znajdują się one w jednej płaszczyźnie, przy czym kąty między nimi wynoszą 120°.

Elektrony karbonylowego wiązania podwójnego wiążą ze sobą atomy o całkowicie różnej elektroujemności i dlatego, w stosunku do obu atomów elektrony te nie zajmują jednakowego położenia. Dla dostarczenia energii jonom węglanowym i wodorowęglanowym zawartym w wodzie niezbędnej do ich przekształcenia się w CH_2O przy aktywnym działaniu absorbentu naświetla się ją trzema wiązkami fotonowymi światła monochromatycznego, emitowanymi z laserów 6, 7, 8 wchodzących w skład zespołu 3 naświetlania o energii wzrastającej w miarę zbliżania się do katody 5.

Z obliczeń wynika, że absorpcja 1 istnienia światła monochromatycznego o długości fali 800 nm i 400 nm odpowiada energii wzbudzenia elektronu na wysokoenergetyczny, nietrwały tzw. antywiążący orbital wiązania węgiel – tlen, wynoszącej odpowiednio 35,9 kcal/mol i 71,1 kcal/mol.

Grupa karbonylowa formaldehydu jest tak aktywna, że w odróżnieniu od innych aldehydów przyłącza wodę. Na podstawie badań stwierdzono, że w roztworach wodnych o temperaturze 20°C formaldehyd występuje w roztworach wodnych pod postacią dwuhydroksymetanu (hydratu formaldehydu) $CH_2(OH)_2$.

Absorbując gazowy CO_2 w opisanym wyżej foto-elektrolizerze uzyskano 40% wodny roztwór aldehydu mrówkowego CH_2O o potocznej nazwie formalina i mającego nazwę systematyczną metanal.

Aldehyd mrówkowy zwany również formaldehydem oraz formalina są substancjami mającymi szerokie zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zapobiegania emisji tlenków węgla do atmosfery, **znamienny tym**, że w fotoelektrolizerze przetwarza się zaabsorbowany w wodzie gazowy ditlenek węgla CO_2, będący bezwodnikiem węglowym, który stanowi substrat poddany działaniu trzech wiązek fotonowych promieniowania monochromatycznego o długości fali 663 nm dla barwy czerwonej, 582 nm dla barwy żółtej, 459 nm dla barwy niebieskiej, ulega redukcji, tworząc produkt w postaci cieczy będącej aldehydem mrówkowym CH_2O.

2. Urządzenie do zapobiegania emisji tlenków węgla do atmosfery, posiadające zbiornik wodny, lasery, anodę i katodę, wlot gazów oraz zespół naświetlający, **znamienne tym**, że w zbiorniku (1) wodnym znajduje się woda (2) wodociągowa lub filtrowana, zaś wewnątrz zbiornika (1) wodnego usytuowane są anoda (4) i katoda (5), które przedzielone są od siebie membraną (9), która dzieli przestrzeń międzyelektrodową na dwa obszary: obszar (10) anodowy i obszar (11) katodowy w celu uniemożliwienia odprowadzenia elektronów z roztworu przez anodę, natomiast nad zbiornikiem (1) wodnym znajduje się zespół (3) naświetlania, wytwarzający trzy centra aktywne składające się z trzech laserów (6, 7, 8) emitujących wiązki fotonowe promieniowania monochromatycznego, umieszczonych kolejno pomiędzy anodą a katodą w jednym rzędzie o wzrastającej energii, której odpowiada w obszarze światła widzialnego, w widmie promieniowania elektromagnetycznego barwa: czerwona, żółta i niebieska.

3. Urządzenie według zastrz. 2, **znamienne tym**, że ilość wody (2) w zbiorniku (1) wodnym uzupełniana jest w sposób ciągły z wykorzystaniem pływaka, który reguluje ilość doprowadzonej wody (2) do zbiornika (1) wodnego w zależności od chwilowej gęstości wytwarzanego produktu.

4. Urządzenie według zastrz. 2, **znamienne tym**, że anoda (4) wykonana jest z grafitu i/albo węgla retortowego i/albo krzemu i/albo germanu, zaś katoda (5) wykonana jest z rtęci i/albo platyny i/albo ołowiu i/albo molibdenu i/albo miedzi.

5. Urządzenie według zastrz. 2, **znamienne tym**, że katoda (5) wykonana jest z porowatego materiału ceramicznego, korzystnie ze spiekanego Al_2O_3, na który napyla się w wysokiej próżni warstwę molibdenu i/albo rtęci i/albo platyny i/albo ołowiu i/albo miedzi o działaniu katalitycznym w stosunku do jonów zawartych w wodzie i wykazujących niskie nadnapięcie wodoru, co powoduje ich wysoką zdolność redukcyjną, zaś napylona warstwa molibdenu i/albo rtęci i/albo platyny i/albo ołowiu i/albo miedzi pokrywa ze wszystkich stron materiał podłoża.

Rysunki

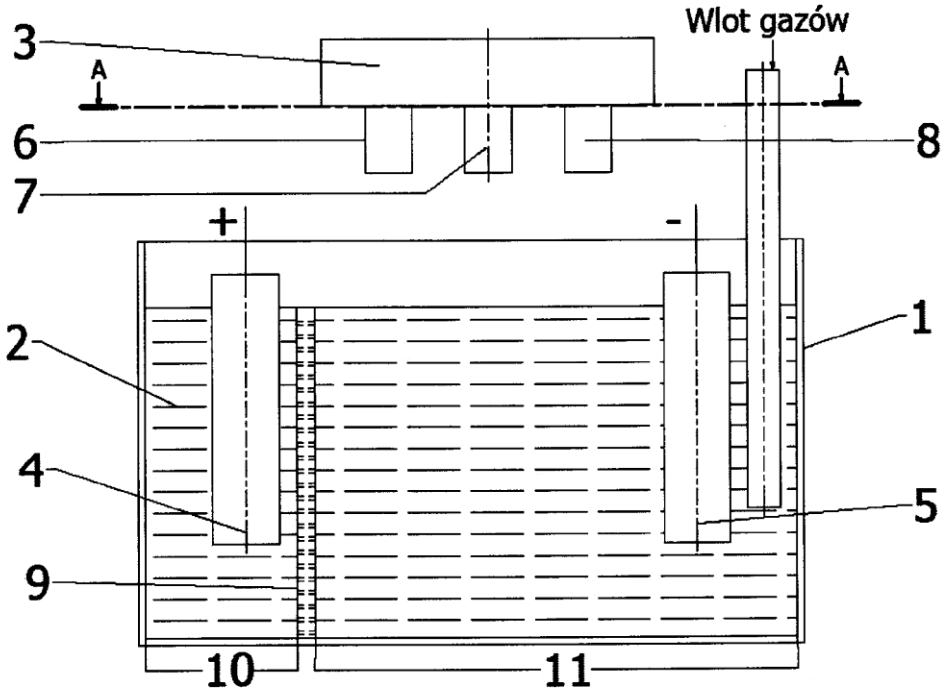

Fig. 1

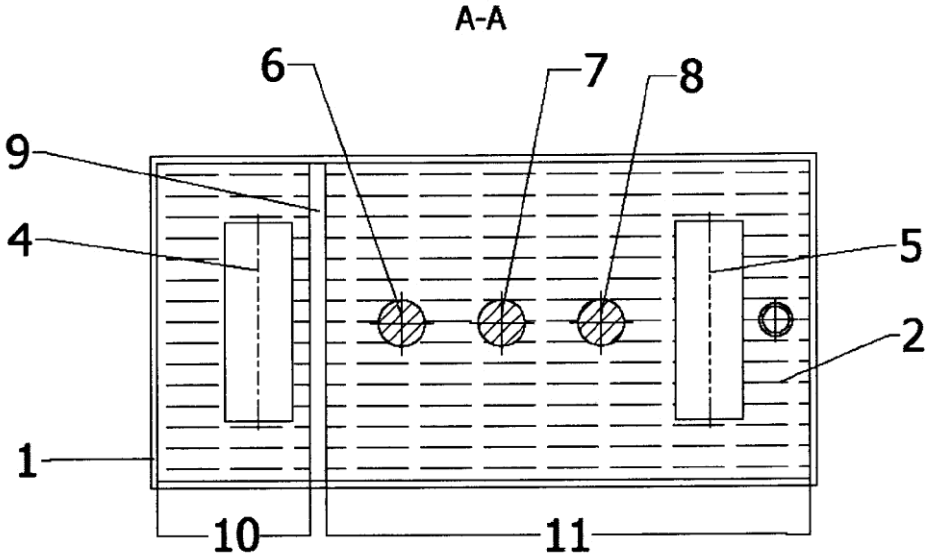

Fig. 2

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)