

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **233104**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405094**

(51) Int.Cl.

**B01D 53/86 (2006.01)**

**B01D 53/44 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **19.08.2013**

---

(54) **Układ do fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**02.03.2015 BUP 05/15**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.09.2019 WUP 09/19**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ POLSKIEJ  
AKADEMII NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JUAN CARLOS COLMENARES QUINTERO,  
Warszawa, PL**

**PAWEŁ LISOWSKI, Skarżysko-Kamienna, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Joanna Dargiewicz**

---

**PL 233104 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest układ do fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych, zwłaszcza w powietrzu.

Problemem, który nabrał w ostatnich latach szczególnej wagi, jest zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego. Stanowią je wszystkie substancje stałe, ciekłe lub gazowe, których udziały w powietrzu przekraczają średnią zawartość tych substancji w czystym powietrzu. Substancje zanieczyszczające atmosferę ze względu na swój charakter i łatwość rozprzestrzeniania się oddziałują na wszystkie elementy środowiska, na żywe zasoby przyrody, na zdrowie człowieka i wytwory jego działalności.

Na skutek działalności człowieka do atmosfery dostają się setki tysięcy różnych substancji, lecz tylko niektóre z nich, najbardziej pospolite i uważane za charakterystyczne zanieczyszczenia powietrza, są przedmiotem stałych badań, głównie z uwagi na ich uciążliwość i toksyczność. Wśród zanieczyszczeń gazowych można wyodrębnić substancje, które wpływają na skład proporcji składników powietrza i degradują jakość powietrza przez składniki toksyczne.

Na zanieczyszczenie powietrza wewnętrznego, w szerokim tego słowa znaczeniu, szczególnie istotny wpływ mają anality z grupy lotnych związków organicznych (*Volatile Organic Compounds* – VOCs). Bez wątplenia jest to grupa związków, której poświęcono najwięcej uwagi w ocenie jakości powietrza wewnętrznego. Zarówno powszechność ich występowania jak i właściwości lotnych związków organicznych powodują, iż człowiek jest w większym stopniu narażony na negatywne działanie właśnie tych zanieczyszczeń. Zagrożenie, jakie stanowią lotne związki organiczne dla środowiska, a tym samym dla samego człowieka, ilustruje fakt, iż stanowią one aż 60% wszystkich substancji zanieczyszczających atmosferę, zaś wśród związków rakotwórczych, zawartych w spisie emitowanych związków toksycznych (ang. *Toxic Release Inventory* – TRI), stanowią one aż 73% wszystkich związków znajdujących się na tej liście (Cohen Y., 1996, *ASTM STP 1261*, 7–32).

Według doniesień światowej literatury w powietrzu wewnętrznym zidentyfikowano około 500 związków należących do grupy lotnych związków organicznych (Cohen Y., 1996, *ASTM STP 1261*, pp. 7–32). Tylko niektórym z tych związków przypisuje się, bądź też udowodniono działanie chorobotwórcze (zwłaszcza mutagenne czy też kancerogenne) (R.M. Alberici, W.E. Jardim, *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1997) 55–68), ale wiele z nich podejrzewanych jest o wywoływanie tzw. niespecyficznego objawów takich jak letarg, bóle głowy, wysuszenie oczu, gardła i skóry, czasami łzawienie i tzw. „mokry” nos, niemożliwość koncentracji, które określane są mianem Syndromu Chorych Budynków (*Sick Building Syndrom* – SBS) (Y.M. Kim, S. Harrad, R.M. Harrison, *Environmental Science & Technology* 35 (2001) 997–1004; WHO, 1989. *Indoor air quality: organic pollutants. Report on a WHO meeting, EURO Report and Studies*, 1–70). Ludzie, u których występuje Syndrom Chorych Budynków, skarżą się także na ogólny dyskomfort środowiskowy (*Environmental Discomfort*).

Lotne związki organiczne (*Volatile Organic Compounds* – VOCs), są substratami lub produktami w wielu technologiach przetwórstwa surowców naturalnych, rafineriach i petrochemiach, w przemyśle produkcji farb i lakierów, farmaceutycznym, elektronicznym, tekstylnym oraz metalurgicznym. Do VOCs zalicza się m.in.: węglowodory (heksan, heptan, benzen, toluen, styren itp.), alkohole (np. metanol, etanol itp.), etery, aldehydy i ketony (np. aceton), estry. Obniżenie stężenia tych związków emitowanych do atmosfery wymaga dalszego rozwoju i ulepszania istniejących technik usuwania VOCs, takich jak: katalityczne lub termiczne utlenianie, absorpcja, kriogeniczna kondensacja i adsorpcja.

Przyszłość wydajnego oczyszczania powietrza leży w zaawansowanych metodach utleniania (ang. *Advance Oxigen Processes* – AOP), w którym zanieczyszczenia są całkowicie utlenione do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Według wielu badaczy wykorzystanie technologii fotokatalitycznego utleniania (PCO) jest jednym z najbardziej obiecujących technologii procesów utleniania (L. Zou, Y. Luo, M. Hooper, E. Hu, *Chemical Engineering and Processing* 45 (2006) 959–964; G.M. Zuo, Z.X. Cheng, H. Chen, G.W. Li, T. Miao, *Journal of Hazardous Materials B* 128 (2006) 158–163; W.K. Jo, J.H. Park, H.D. Chun, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 109–19; F. Benoit-Marquie, U. Wilkenhoner, V. Simon, A.M. Braun, E. Oliveros, M.T. Maurette, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 132 (2000) 225–232; J.M. Stokke, D.W. Mazyck, C.Y. Wu, R. Sheahan, *Environmental Progress* 25 (2006) 312–318; D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (2001) 102–116). Istnieje kilka zalet, które czynią ją bardziej atrakcyjną niż inne metody: temperatura otoczenia i ciśnienie atmosferyczne S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade, *Environment International* 33 (2007) 694–705), niskie koszty materiałowe katalizatora (Y.M. Kim, S. Harrad, R.M. Harrison, *Environmental Science & Technology* 35 (2001) 997–1004), łagodne warunki

utleniania (WHO, 1989. Indoor air quality: organic pollutants. Report on a WHO meeting, EURO Report and Studies, 1–70) oraz potencjał utleniający do różnych zanieczyszczeń (S.B. Sadale, K. Noda, K. Kobayashi, K. Matsushige, Applied Surface Science 257 (2011) 10300–10305).

Procesy katalitycznego oczyszczania gazów od wielu lat znajdują szerokie zastosowanie w technikach usuwania zbędnych zanieczyszczeń z odlotowych lub technologicznych gazów przemysłowych. Tradycyjne metody katalitycznego oczyszczania gazów są jednak energochłonne. Wymagają dostarczania do strumienia oczyszczonego powietrza dużych ilości ciepła w celu podgrzania złoża katalitycznego do temperatury nieodzownej dla zainicjowania reakcji katalitycznej.

Fotokataliza heterogeniczna jest bardzo obiecującym sposobem transformacji związków organicznych, występujących w strumieniach gazowych i może być przeprowadzona również poprzez wykorzystanie energii słonecznej. Na skalę laboratoryjną, fotokataliza jest metodą przekształcenia wielu zanieczyszczeń powietrza, takich jak tlenki azotu i lotnych związków organicznych, do produktów bezpieczniejszych dla zdrowia ludzkiego. W ostatnich latach różne systemy oczyszczania powietrza z wykorzystaniem fotokatalizatorów na bazie  $\text{TiO}_2$  zostały skomercjalizowane (Zaleska A. et al., Recent Patents on Engineering 4 (2010) 200–216). Fotokatalityczna degradacja zasługuje na większą uwagę w procesach oczyszczania powietrza ponieważ zapewnia atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnych metod, takich jak adsorpcja węgla, spalanie lub utlenianie katalityczne. Główne zalety fotokatalizy heterogenicznej nad innymi metodami to możliwość utleniania z bezpośrednim pochłanianiem światła jak również pozwala na degradację zanieczyszczeń w temperaturze otoczenia i przy ciśnieniu atmosferycznym (Kalousek V. et al., Superlattices and Microstructures. 2008; 44 (4–5):506–13). Procesy fotokatalitycznego oczyszczania zanieczyszczeń powietrza prowadzone w reaktorach laboratoryjnych mają za zadanie ustalenie najodpowiedniejszych warunków, które pozwoliłyby na odtwarzalność efektów, uzyskanie wyczerpującej wiedzy na temat oddziaływania wszystkich ważnych czynników oraz uzyskanie wydajnych degradacji badanych związków chemicznych. Jest to prawidłowe działanie, gdy chodzi o uzyskanie podstawowej wiedzy na temat całego procesu, lecz nie zawsze wystarczające do wprowadzenia go na skalę przemysłową.

W laboratoriach możemy spotkać reaktory o bardzo prostej budowie jak i bardziej skomplikowane. Przykładami mogą być:

- Fluidized Photo Catalyst Bed (Dibble, L.A., Raupp, G.B., 1992, Environmental Science & Technology 26,492-495);
- Annular Packed Bed (Raupp et al., 1997, AIChE Journal 43, 792–801);
- Photocatalytic Coated Honeycomb Monoliths (Hossain et al., 1999, AIChE Journal 45, 1309–1321);
- Fixed Powder Layer (Peral and Ollis, 1992, Journal of Catalysis 136, 554–565);
- Fiber Optic Based Reactor (Choi et al., 2001. Applied Catalysis B – Environmental 31, 209–220);
- Packed-bed (Mehrvar et al., 2002, Advances in Environmental Research 6, 411–418);
- Mop fan (Riffat and Zhao, 2007, Building and Environment 42, 3241–3252).

Projektując układy fotokatalityczne należy wziąć pod uwagę następujące czynniki: dobór reaktora, tryb działania katalizatora (zawiesina lub osadzenie na nośniku), konfigurację działania reaktora (szeregowy lub równoległy), tryb działania (przepływowy lub okresowy), prędkość przepływu i spadek ciśnienia. Należy zwrócić szczególną uwagę na nowoczesne fotokatalityczne reaktory umożliwiające optymalne wykorzystanie promieniowania UV jak i światła widzialnego.

Znane są z literatury pierścieniowe reaktory np. Annular reactor (Mo et al., 2008. Building and Environment 43, 238–245; Larson et al., 1995. Journal of Catalysis 157, 611–625) które na ogół składają się z dwóch współśrodkowych cylindrów, tworzących pierścieniowy obszar z pewną szczeliną. Katalizator jest powlekany na wewnętrznej ściance zewnętrznego cylindra. Źródło światła znajduje się w centrum cylindra, a grubość folii powleczonej katalizatorem na powierzchni reaktora jest wystarczająco cienka, aby umożliwić napromieniowanie źródłem UV danego katalizatora. Jednakże, gdy źródło światła znajduje się na zewnątrz reaktora (co jest najczęściej spotykaną sytuacją), to w takiej sytuacji reaktor zostaje pokryty katalizatorem na powierzchni dwóch zorientowanych cylindrów. Taka konstrukcja powoduje obniżenie efektywności naświetlania katalizatora, co w efekcie prowadzi do obniżenia efektywności procesu degradacji lotnych związków organicznych.

Dlatego też celem obecnego wynalazku jest zaproponowanie układu do fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych, zwłaszcza w powietrzu, pozbawionego powyższych niedogodności.

Zgodnie z wynalazkiem, układ do fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych, zwłaszcza w powietrzu, obejmujący źródło światła oraz komorę reakcyjną z katalizatorem, połączoną poprzez saturator z doprowadzeniem dla gazu nośnego i doprowadzeniem dla lotnych związków organicznych, charakteryzuje się tym, że wspomnianą komorę reakcyjną stanowi reaktor szklany z umieszczonym wewnątrz złożem katalizatora, w którego bezpośrednim sąsiedztwie znajduje się źródło światła, umieszczone tak, że katalizator jest wyeksponowany na światło ze źródła, zaś reaktor i źródło światła umieszczone są w reflektorze.

Korzystnie, reaktor szklany ma formę rurki o kształcie litery U, korzystnie wykonanej ze szkła pyrex lub ze szkła kwarcowego (kwarcu).

W takim przypadku, korzystnie, w jednym ramieniu reaktora szklanego znajduje się termopara, zaś złoża katalizatora rozmieszczone jest symetrycznie względem termopary, zaś w drugim ramieniu reaktora szklanego jest odprowadzony gaz, który zawiera degradowane związki organiczne.

Korzystnie, źródło światła stanowi lampa UV, korzystnie rtęciowa lampa ultrafioletowa, zwłaszcza emitująca główną długość fali  $\lambda_{\max} = 365$  nm lub lampa emitująca światło widzialne.

Korzystnie, źródło światła umieszczone jest w osłonie.

Korzystnie, źródło światła jest zaopatrzone w termostat.

Korzystnie, odległość między źródłem światła a reaktorem szklanym wynosi od 5 do 35 mm, korzystniej od 10 do 30 mm, a najkorzystniej od 15 do 25 mm.

Korzystnie, reflektor ma kształt cylindra, a zwłaszcza walca.

Korzystnie, źródło światła umieszczone jest w osi symetrii obrotowej reflektora.

Korzystnie, układ zawiera radiometr, wprowadzany przez otwór do reflektora.

Korzystnie, układ zawiera napowietrzacz, którego przewody wprowadzane są przez otwór do reflektora.

Korzystnie, układ zawiera termometr do mierzenia temperatury wewnątrz złoża katalizatora, korzystnie zaopatrzonego w termoparę umieszczoną wewnątrz złoża katalizatora.

Korzystnie, układ zawiera aparaturę do analizy produktów fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych, podłączoną do ujścia reaktora szklanego, korzystnie obejmującą chromatograf gazowy posiadający detektor płomieniowo-jonizacyjny i/lub detektor termokonduktometryczny.

Korzystnie, wspomniane doprowadzenie dla gazu nośnego obejmuje trzy odrębne linie gazowe, korzystnie zaopatrzone w masowe regulatory przepływu i/lub sita molekularne.

Korzystnie, wspomniane trzy odrębne linie gazowe stanowią odpowiednio: linię do doprowadzania tlenu O<sub>2</sub>, linię do doprowadzania powietrza oraz linię do doprowadzania gazu obojętnego, korzystnie argonu lub azotu.

#### **Korzystny przykład wykonania wynalazku**

Wynalazek zostanie teraz bliżej przedstawiony w korzystnym przykładzie wykonania, z odniesieniem do załączonych rysunków, na których:

Fig. 1 przedstawia schematyczną prezentację układu do fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych według wynalazku,

Fig. 2 przedstawia schematyczną prezentację układu reakcyjnego według wynalazku,

Fig. 3 przedstawia reaktor szklany (szkło pyrex lub kwarcowe) w kształcie litery U wraz z fotokatalizatorem,

Fig. 4 przedstawia reflektor wraz z oprzyrządowaniem,

Fig. 5–9 przedstawiają fotografie prototypu układu do fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych według wynalazku,

Fig. 10a przedstawia stopień degradacji metanolu od czasu naświetlania, zaś

Fig. 10b przedstawia selektywność CO<sub>2</sub> od czasu naświetlania.

Na rysunkach użyto następujących oznaczeń: 1 – linie gazowe wraz z masowymi regulatorami przepływu, 2 – saturator, 3 – reaktor szklany, 4 – lampa UV, 5 – termostat, 6 – osłona na lampę UV, 7 – radiometr, 8 – napowietrzacz, 9 – naważka fotokatalizatora, 10 – termometr elektroniczny, 11 – chromatograf gazowy, 12 – komputer.

Przez fotoreaktor przepływa strumień gazów reprezentujący lotne związki organiczne (VOCs) w kierunku zaznaczonym strzałkami. Badania katalityczne prowadzone były w szklanej aparaturze przepływowej. Wykorzystany układ eksperymentalny posiadał trzy odrębne linie gazowe 1:

1. linię O<sub>2</sub> wyposażoną w:

- masowy regulator przepływu typu *Bronkhorst HI-TEC* (Holandia) z zakresem regulacji do 50 cm<sup>3</sup>/min,

- sita molekularne 5A,
- 2. linię powietrzną wyposażoną w:
  - masowy regulator przepływu typu *Bronkhorst HI-TEC* (Holandia) z zakresem regulacji do 50 cm<sup>3</sup>/min,
  - sita molekularne 5A,
- 3. linię Ar wyposażoną w:
  - masowy regulator przepływu typu *Bronkhorst HI-TEC* (Holandia) z zakresem regulacji do 50 cm<sup>3</sup>/min,
  - sita molekularne 5A,

Zadaniem sit molekularnych 5A zamontowanych w układzie było usuwanie śladowych ilości wilgoci (sita nie muszą być konieczne stosowane bo wilgoć nie przeszkadza w procesie fotokatalitycznego utlenienia, ale usunięcie wilgoci jest korzystne). Gaz nośny po przejściu przez saturator 2 zawierający związki reprezentujące lotne związki organiczne (VOCs) takie jak np. metanol, etanol, etery, aldehydy i ketony trafia do fotoreaktora (Fig. 3), znajdującego się w reflektorze (Fig. 4), w postaci cylindra (walca) o wymiarach: wysokość 20 cm, średnica 13 cm i grubość ścianki 1 mm. Reflektor posiada po jednym otworze z lewej i prawej ścianki oraz w dolnej części. W górnej części reflektora, która posiada przykrycie, są otwory, przez które wprowadzane są: reaktor szklany (szkło pyrex lub kwarcowe) w kształcie litery U 3, o średnicy wew. 4 mm oraz rtęciowa lampa ultrafioletowa 4 emitująca główną długość fali  $\lambda_{\max} = 365$  nm, model RQ 3010 o mocy 125W, zakupiona od Photochemical Reactors Ltd. (emitująca natężenie promieniowania bliskie zakresowi UV lub emitującą światło dzienne), która umiejscowiona jest na środku reflektora względem osi pionowej. Wewnętrzne ścianki reflektora pokryte są folią aluminiową w celu maksymalnego wykorzystania natężenia promieniowania pochodzącego od lampy UV (może być stosowany jakkolwiek zakres promieniowania świetlnego). Lampa UV chłodzona jest za pomocą termostatu 5 wodą przepływającą przez płaszczyznę wodną w celu utrzymania stałej temperatury pokojowej (zapobieganie przegrzania się lampy). Dolna część reflektora posiada jeden zamykany wieczkiem otwór, którym wprowadzana jest osłona 6 na lampę UV, umożliwiającą stabilizację lampy 4 (wykorzystanie pełnej mocy lampy do rozpoczęcia reakcji fotokatalitycznej) w czasie od 10 do 30 min. (korzystniej 15min.). Boczna lewa ścianka reflektora posiada zamykany otwór na wysokości źródła lampy UV 4, przez który wprowadzany jest radiometr 7, który ma za zadanie rejestrację intensywności promieniowania elektromagnetycznego danego zakresu długości fali. Boczna prawa ścianka reflektora posiada również otwór, przez który wprowadzane są przewody od napowietrzacza 8, pracującego w zakresie od 100 do 550 l/h (najkorzystniej 500 l/h), używanego do obniżenia ciepła wytwarzanego przez lampę UV 4 jak również w celu regularnej wymiany powietrza, dobrej cyrkulacji oraz utrzymania temperatury pokojowej.

W fotoreaktorze według wynalazku zachowane są stałe warunki prowadzenia reakcji fotokatalitycznych ze względu na ciągłe i równomierne wprowadzanie gazu nośnego, który przepływając przez odrębne linie gazowe 1 trafia do złoża fotokatalizatora 9 o wysokości złoża umieszczonego w fotoreaktorze od 2 cm do 7 cm (najkorzystniej 5 cm). Układ fotokatalityczny ma konstrukcję zwartą, nie wymaga skomplikowanych układów i rozbudowanych systemów sterowania.

Naważkę fotokatalizatora 9 umieszcza się w reaktorze szklanym lub kwarcowym 3 na zwitku waty kwarcowej lub szklanej. Reaktor 3 mocowany jest w aparaturze przy pomocy króćców o średnicy zewnętrznej 1/4 cala i łączy ze stali kwasoodpornych. Do jednego ramienia reaktora 3, w którym znajduje się fotokatalizator, wprowadzana jest termopara sprzężona z termometrem elektronicznym 10, w taki sposób, aby termopara znajdowała się w środku wysokości złoża fotokatalizatora 9. Dzięki temu, że złożo fotokatalizatora 9 o frakcji od 0,05 mm do 0,20 mm (najkorzystniej < 0,16 mm) znajdują się na równym poziomie i w takiej samej odległości (0,75 mm) po obu stronach termopary, znajdującej się w szklanej (lub kwarcowej) rurce, centrycznie umieszczonej wewnątrz fotoreaktora 3, uzyskuje się efektywne naświetlenie całego fotokatalizatora 9. Termopara jest niklowo-chromowa (NiCr) i jest tak umieszczona w rurce, że nie ma kontaktu fotokatalizator 9/swiatlo/reagenty z NiCr od termopary.

Drugie zaś ramię reaktora 3 połączone jest w sposób ciągły z chromatografem gazowym 11 typu HP 5890 series II Hewlett Packard-USA, w skład którego wchodzi detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz detektor termokonduktometryczny (TCD). Do analizy produktów reakcji zastosowano kolumnę Carboxen 1006 PLOT column, 30 m x 0,53 mm (do analizy CO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) oraz kolumnę HP-PLOT Agilent Technologies Inc., 30mx0,530mm. (do analizy CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>O i inne proste węglowodory). W/w chromatograf sprzężony jest z komputerem 12, który pozwala na programowanie warunków

pracy i analizę matematyczną wyników (między innymi obliczanie pola powierzchni pików chromatografu w celu ilościowej analizy produktów). Do chromatografu doprowadzony jest argon jako gaz nośny oraz wodór i powietrze jako mieszanka palna wykorzystywana w palniku detektora.

Tak skonstruowany układ fotokatalityczny umożliwia uzyskanie wysokiej sprawności pracy każdego fotokatalizatora oraz dużej prędkości transportu gazu nośnego. Dzięki temu możemy uzyskać duży stopień fotodegradacji lotnych związków organicznych w powietrzu np. metanolu.

Zaletą układu do fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych w powietrzu według obecnego wynalazku jest zwiększenie efektywności naświetlania fotokatalizatora spowodowane odpowiednim rozmieszczeniem złoza fotokatalizatora w reaktorze jak również usytuowanie w reflektorze w odpowiedniej odległości od siebie lampy UV i reaktora szklanego. Układ ten cechuje również bardzo dobre napowietrzenie, które uzyskuje się dzięki napowietrzącowi. Bardzo istotna jest również możliwość wprowadzenia do reflektora radiometru, który kontroluje intensywność promieniowania elektromagnetycznego. Zamknięty obieg procesu pozwala na znaczne zmniejszenie objętości tlenu lub powietrza. W układzie według wynalazku następuje jednoczesna mineralizacja i rozkład VOCs w gazie reakcyjnym. W ten sposób oczyszcza się również gazy wylotowe, eliminując zastosowanie różnego rodzaju filtrów lub instalacji termicznych do oczyszczania gazów. Do dodatkowych zalet układu możemy zaliczyć również nieznaczne straty optyczne, które są związane z konstrukcją reflektora; proste wzornictwo i niskie koszty inwestycyjne związane z reflektorem; możliwość wykorzystania pełnego spektrum promieniowania; bardzo dobry kontakt fotokatalizator poprzednich – światło i fotokatalizator – reagenty oraz możliwość pomiaru temperatury procesu (reakcji fotokatalitycznej) w centralnym położeniu złoza fotokatalizatora, czyli tam, gdzie reakcja ma miejsce.

#### **Przykład**

Fotokatalityczna degradacja metanolu w fazie gazowej (w powietrzu), prowadzona w układzie według wynalazku.

W typowym eksperymencie reakcję prowadzono stosując szklany mikro-fotoreaktor 3 (stanowiący ważny element wynalazku), który został połączony z chromatografem gazowym 11 typu HP 5890 Series II omówionym wyżej. Na wstępie fotokatalizator 9 (do reakcji wykorzystaliśmy nasze fotokatalizatory: 1% Pd/P90/SP i 1% Pd/P90/Photo, przygotowane metodą opisaną w polskim zgłoszeniu wynalazku nr P-401693, dotychczas nieopublikowanym oraz komercyjny fotokatalizator TiO<sub>2</sub> P90 firmy Evonik nazywany przez nas P90MiliPore) ze strumieniem powietrza (10–50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> przepływu powietrza, najkorzystniej 25 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>) nasyconego metanolu (metanol znajdował się w saturatorze w termostatowanej temperaturze równej 0°C; możliwe jest również ustalenie innej temperatury w celu zmiany ilości metanolu wchodzącego w skład gazu) pozostawiono w ciemności (30 min – 4 godziny, najkorzystniej 2 godz.), w celu ustalenia równowagi adsorpcyjnej pomiędzy związkiem reprezentacyjnym VOCs (na tym przykładzie metanol) a powierzchnią fotokatalizatora. Źródłem światła była rtęciowa lampa ultrafioletowa 4, emitująca główną długość fali  $\lambda_{\max} = 365$  nm, model RQ 3010 o mocy 125 W, zakupiona od Photochemical Reactors Ltd., umieszczona wewnątrz szklanego płaszcza borokrzemowego (obcina światło poniżej 300 nm). Lampa UV 4 chłodzona była za pomocą termostatu wodą przepływającą przez płaszczy wodny w celu utrzymania stałej temperatury na poziomie 30°C, a czas prowadzenia procesu wynosił 3 godziny (zakres czasowy od 30 min do 48 godzin).

W celu określenia stopnia degradacji metanolu i zmian stężeń uwalnianych gazów, sygnały z chromatografu gazowego były zapisane periodycznie. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono dwa wykresy: wykres przedstawiający zależność stopnia degradacji metanolu od czasu naświetlania katalizatora (Fig. 10a) oraz wykres przedstawiający zależność procentowej selektywności CO<sub>2</sub> od czasu naświetlania katalizatora (Fig. 10b). Stwierdzono, że stosując w/w fotokatalityczną degradację metanolu można uzyskać ponad 90% degradację metanolu i dużą selektywność CO<sub>2</sub> na poziomie 80%.

Opisany wynalazek może być przydatny dla różnych katalizatorów dostępnych na rynku.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Układ do fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych, zwłaszcza w powietrzu, obejmujący źródło światła oraz komorę reakcyjną z katalizatorem, połączoną poprzez saturator z doprowadzeniem dla gazu nośnego i doprowadzeniem dla lotnych związków organicznych, **znamienny tym**, że komorę reakcyjną stanowi reaktor szklany (3) z umieszczonym wewnątrz złożem katalizatora (9), w którego bezpośrednim sąsiedztwie znajduje się źródło światła (4), umieszczone tak, że katalizator (9) jest wyeksponowany na światło ze źródła (4), zaś reaktor (3) i źródło światła (4) umieszczone są w reflektorze.
2. Układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reaktor szklany (3) ma formę rurki o kształcie litery U, korzystnie wykonanej ze szkła pyrex lub ze szkła kwarcowego (kwarcu).
3. Układ według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w jednym ramieniu reaktora szklanego (3) znajduje się termopara, zaś złoża katalizatora (9) rozmieszczone jest symetrycznie względem termopary, zaś w drugim ramieniu reaktora szklanego (3) jest odprowadzony gaz, który zawiera degradowane związki organiczne.
4. Układ według zastrz. 1 albo 2, albo 3, **znamienny tym**, że źródło światła (4) stanowi lampa UV, korzystnie rtęciowa lampa ultrafioletowa, zwłaszcza emitująca główną długość fali  $\lambda_{\max} = 365$  nm lub lampa emitująca światło widzialne.
5. Układ według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że źródło światła (4) umieszczone jest w osłonie (6).
6. Układ według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że źródło światła (4) jest zaopatrzone w termostat (5).
7. Układ według zastrz. 4, **znamienny tym**, że odległość między źródłem światła (4) a reaktorem szklanym (3) wynosi od 5 do 35 mm, korzystnie od 10 do 30 mm, a najkorzystnie od 15 do 25 mm.
8. Układ według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że reflektor ma kształt cylindra, a zwłaszcza walca.
9. Układ według zastrz. 8, **znamienny tym**, że źródło światła (4) umieszczone jest w osi symetrii obrotowej reflektora.
10. Układ według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że zawiera radiometr (7), wprowadzany przez otwór do reflektora.
11. Układ według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że zawiera napowietrzacz (8), którego przewody wprowadzane są przez otwór do reflektora.
12. Układ według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że zawiera termometr (10) do mierzenia temperatury wewnątrz złoża katalizatora (9), korzystnie zaopatrzone w termoparę umieszczoną wewnątrz złoża katalizatora (9).
13. Układ według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że zawiera aparaturę (11) do analizy produktów fotokatalitycznej degradacji lotnych związków organicznych, podłączoną do ujścia reaktora szklanego (3), korzystnie obejmującą chromatograf gazowy posiadający detektor płomieniowo-jonizacyjny i/lub detektor termokonduktometryczny.
14. Układ według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienny tym**, że wspomniane doprowadzenie dla gazu nośnego obejmuje trzy odrębne linie gazowe (1), korzystnie zaopatrzone w masowe regulatory przepływu i/lub sita molekularne.
15. Układ według zastrz. 14, **znamienny tym**, że trzy odrębne linie gazowe stanowią odpowiednio: linię do doprowadzania tlenu O<sub>2</sub>, linię do doprowadzania powietrza oraz linię do doprowadzania gazu obojętnego, korzystnie argonu lub azotu.

Rysunki

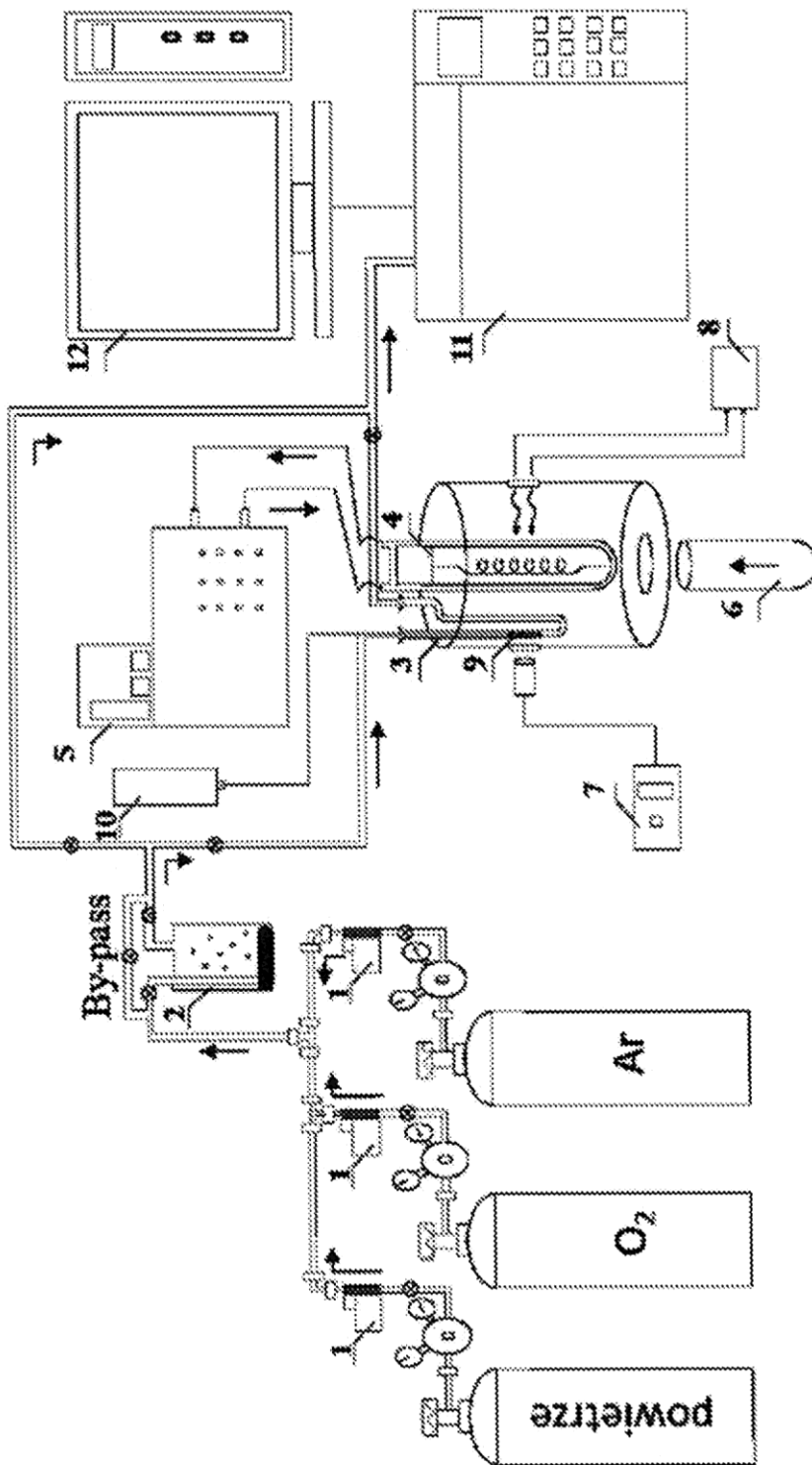


Fig. 1



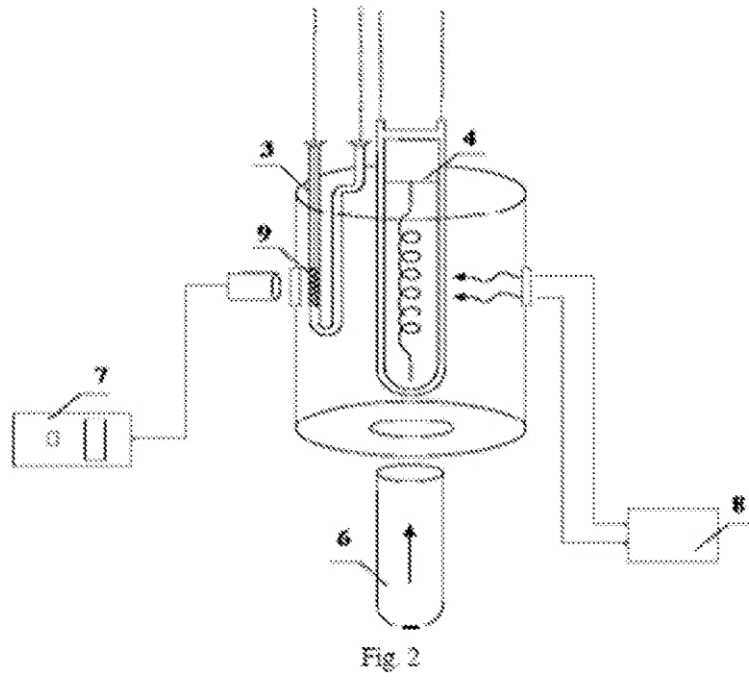


Fig 2

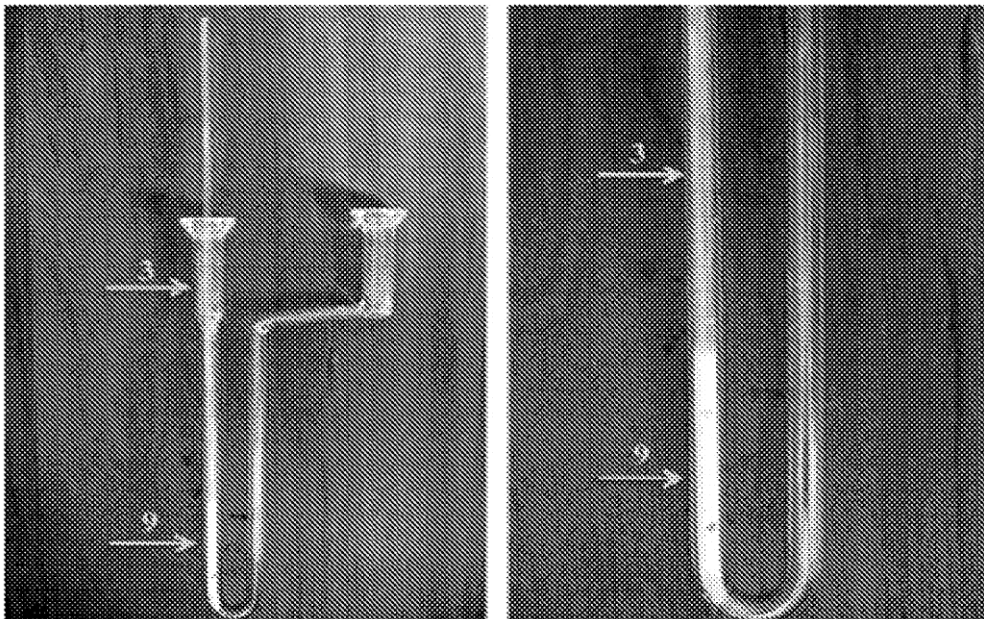


Fig 3

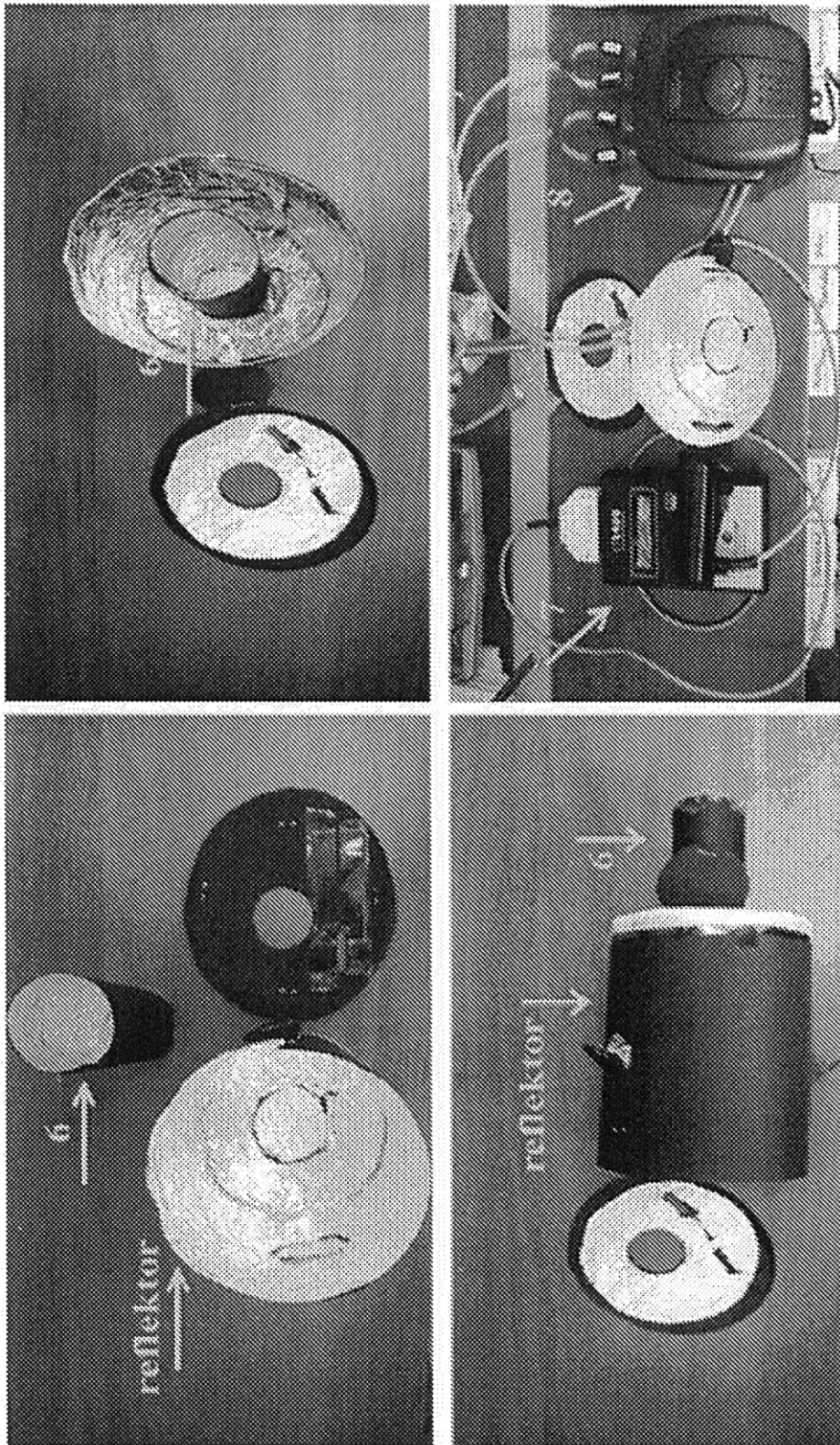


Fig. 4

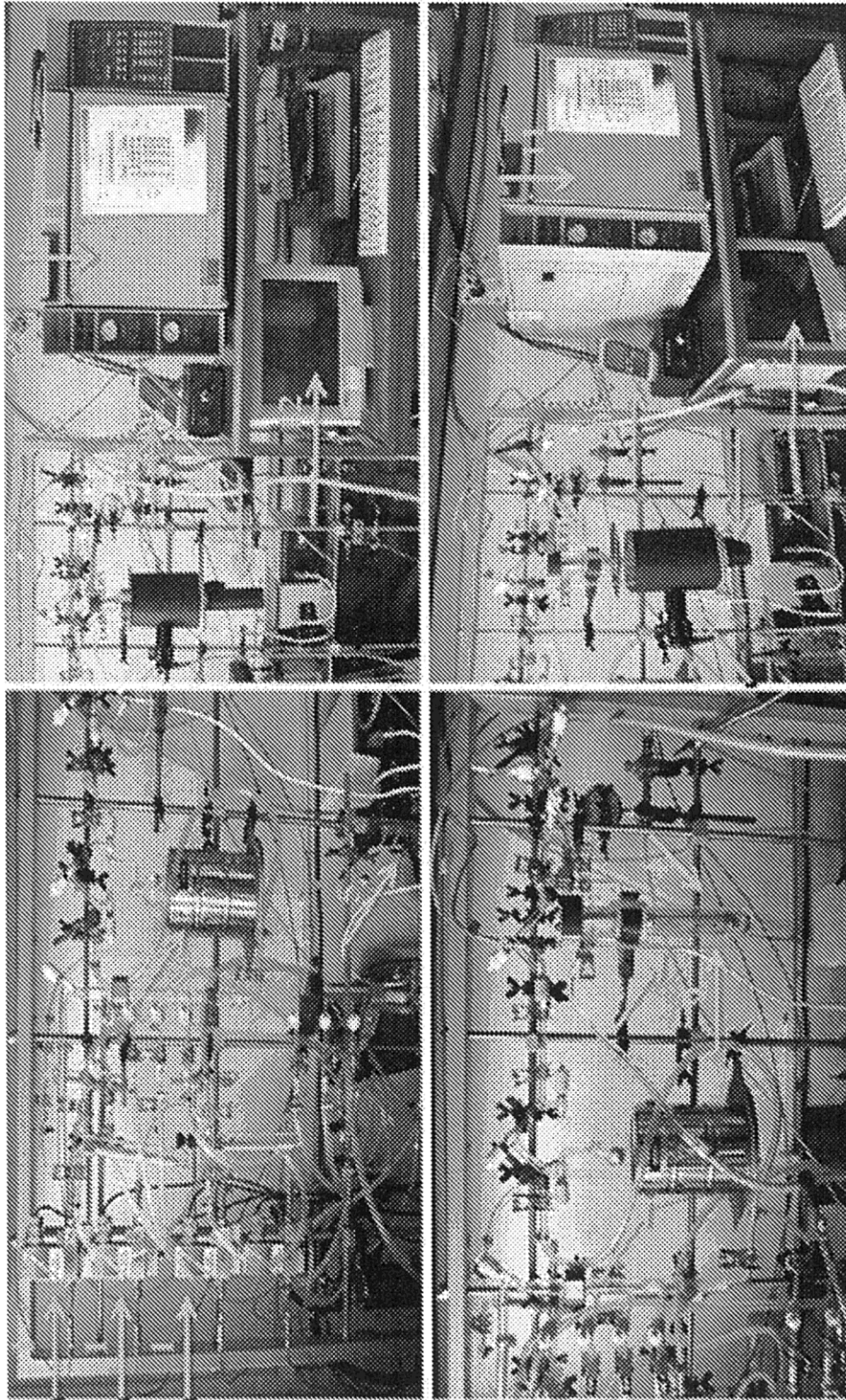


Fig. 5

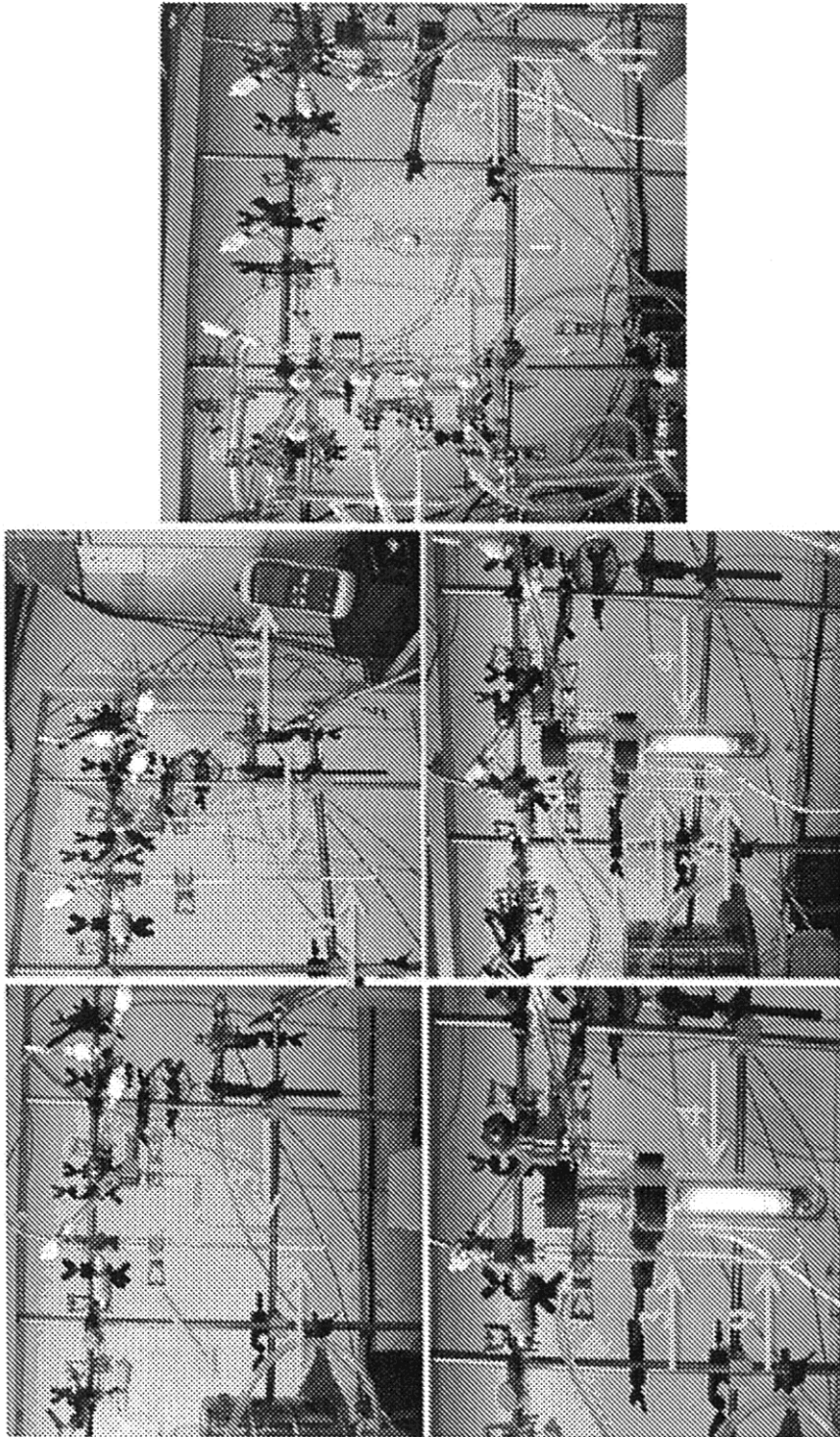


Fig. 6

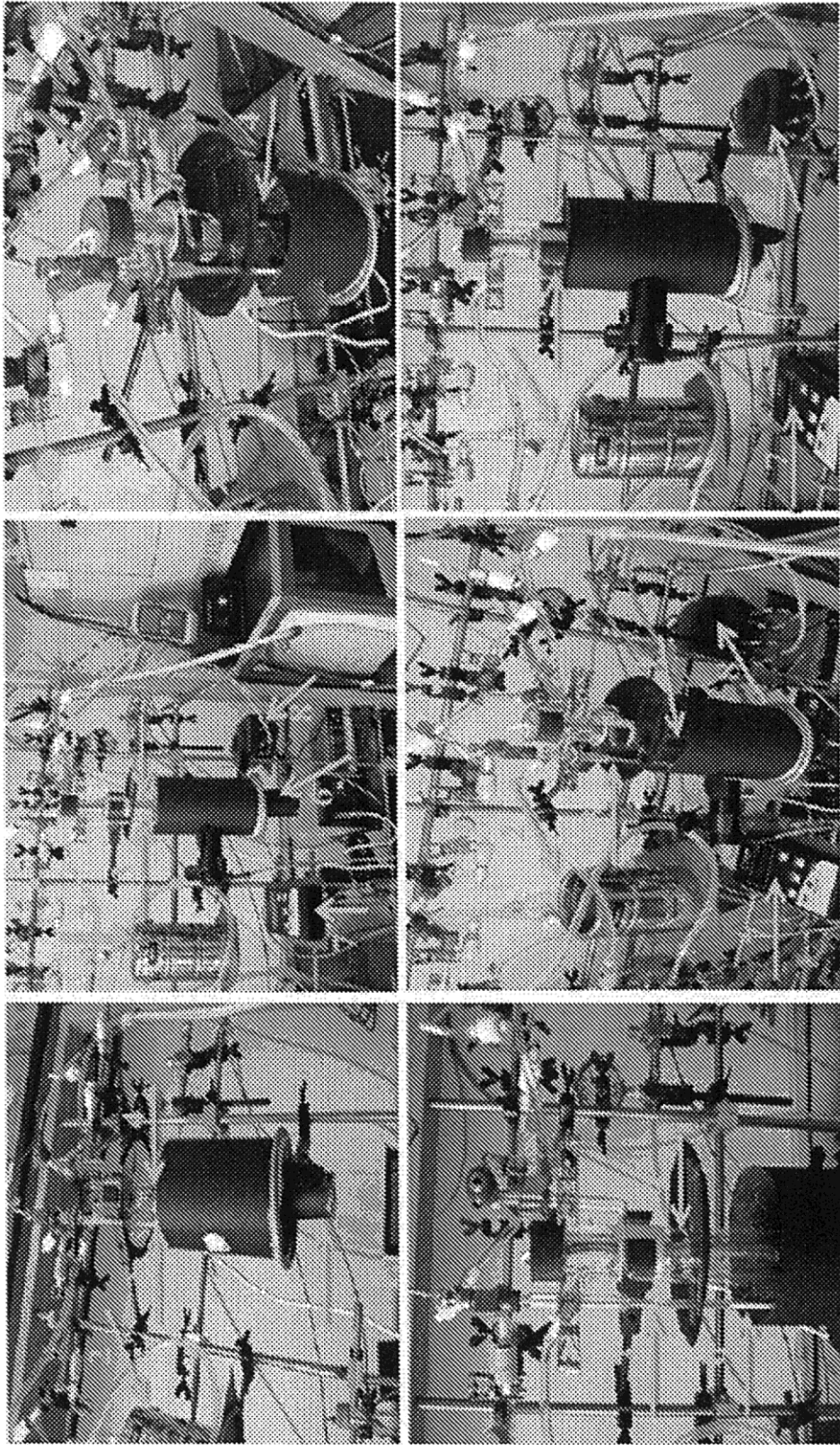


Fig. 7

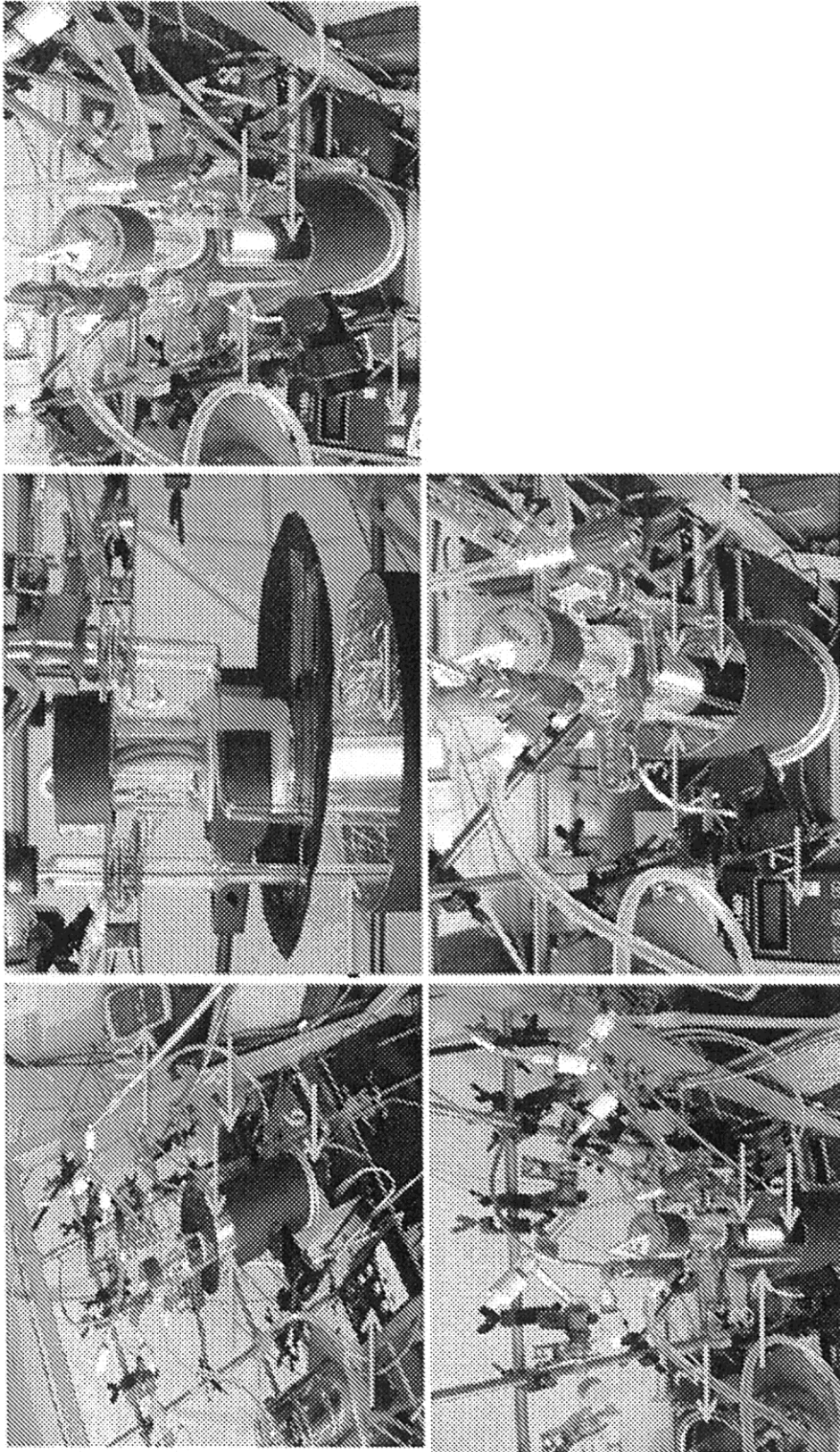


Fig. 8

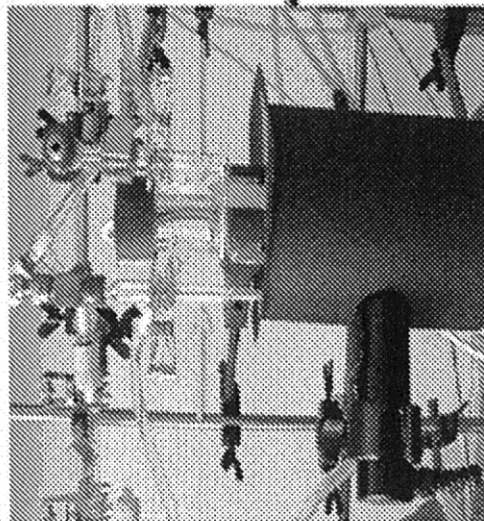
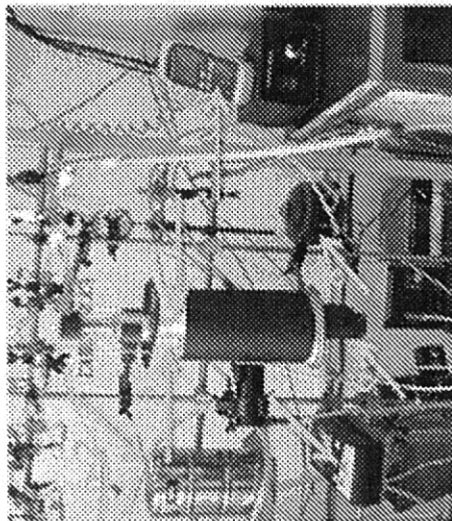
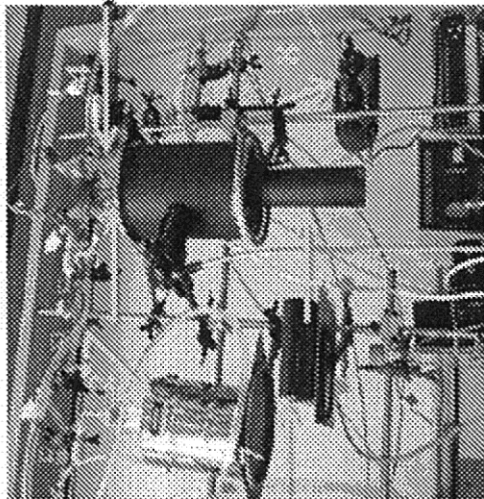
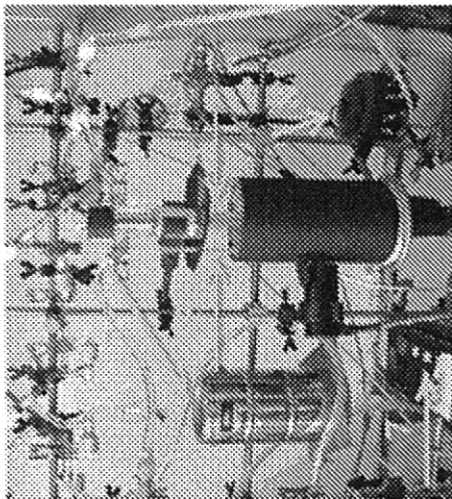
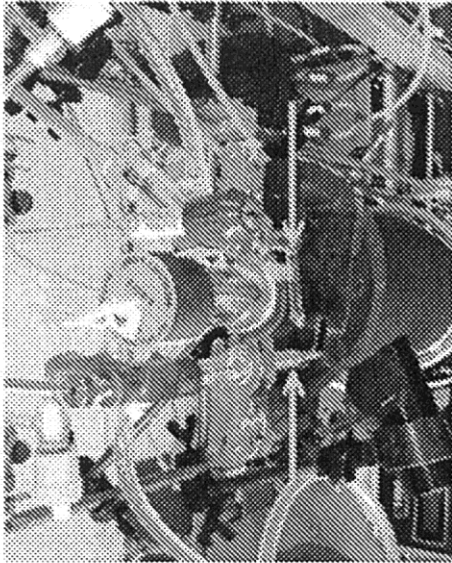


Fig. 9

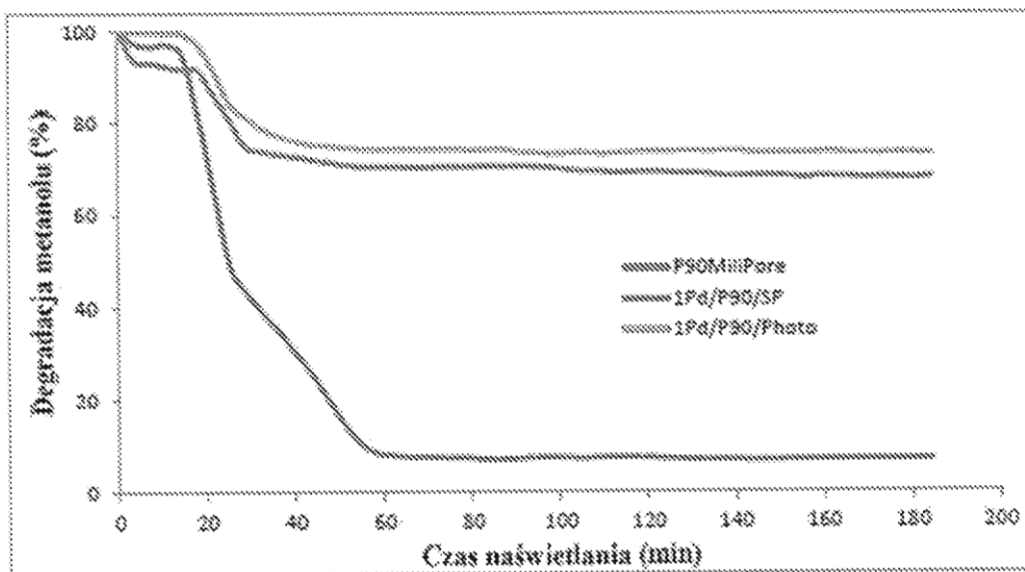


Fig. 10a

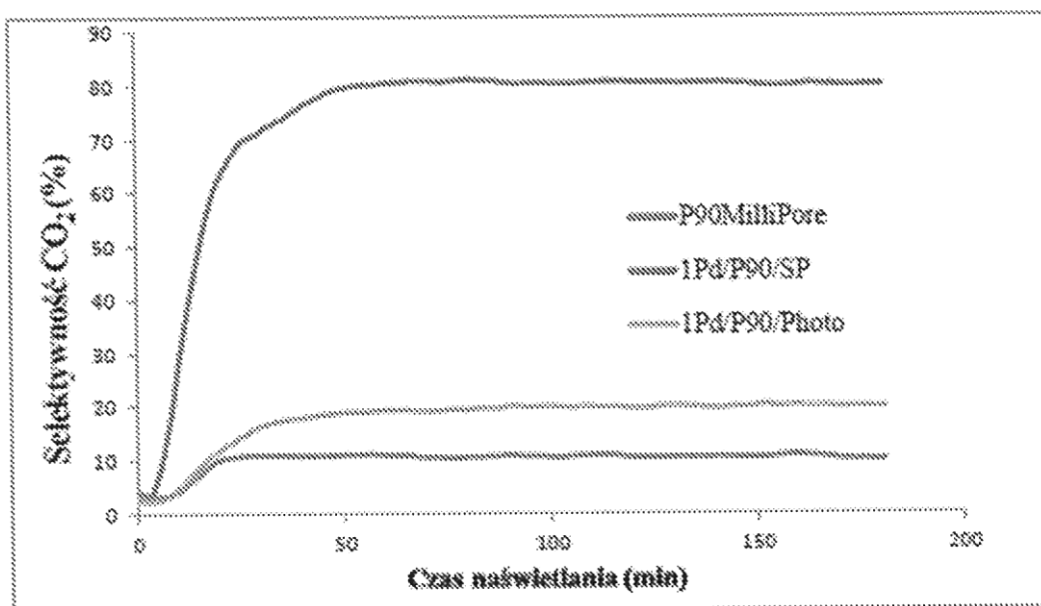


Fig. 10b