

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **208217**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **362182**

(22) Data zgłoszenia: **15.09.2003**

(51) Int.Cl.

**B01J 37/32 (2006.01)**

**B01J 23/44 (2006.01)**

**B01J 21/16 (2006.01)**

**B01D 53/70 (2006.01)**

(54) **Sposób suszenia modyfikowanego montmorillonitu, służącego jako nośnik katalizatora palladowego do utleniania zanieczyszczeń organicznych zawierających chlor**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**21.03.2005 BUP 06/05**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.03.2011 WUP 03/11**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII**

**POWIERZCHNI PAN, Kraków, PL**

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA**

**IM. STANISŁAWA STASZICA, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF BAHRANOWSKI, Kraków, PL**

**EWA SERWICKA-BAHRANOWSKA,**

**Kraków, PL**

**TADEUSZ MACHEJ, Kraków, PL**

**ALICJA MICHALIK, Kraków, PL**

**ROBERT JANIK, Kraków, PL**

**HALINA PIEKARSKA-SADOWSKA,**

**Kraków, PL**

**JANUSZ JANAS, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Andrzej Stachowski**

**PL 208217 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób suszenia modyfikowanego montmorillonitu, służącego jako nośnik katalizatora palladowego przeznaczonego do całkowitego utleniania zanieczyszczeń organicznych zawierających chlor, stosowany w procesie wytwarzania tego katalizatora.

Montmorillonit jest głównym składnikiem mineralnym takich skał ilastych jak bentonity i ility montmorillonitowe. Charakteryzuje się on budową pakietową. Pakiet zbudowany jest z trzech warstw. Pomiędzy dwiema warstwami tetraedrycznymi krzemotlenowymi występuje warstwa oktaedryczna glinotlenowodorotlenowa, zawierająca pewne ilości magnezu. Jego obecność powoduje pojawienie się ujemnego ładunku w pakiecie, który kompensowany jest kationami sodu lub wapnia występującymi w przestrzeniach między pakietami. Skład chemiczny montmorillonitu opisuje wyidealizowany wzór krystalochemiczny  $\text{Na}_{0,67}(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ .

Z literatury tematu wynika, że montmorillonity mogą służyć jako nośniki do produkcji katalizatorów wykorzystywanych w różnych rodzajach reakcji chemicznych. Jednakże ich praktyczne wykorzystanie jest poważnie ograniczone przez termiczną niestabilność.

Jest powszechnie wiadomo, że struktura warstwowa montmorillonitów ulega nieodwracalnemu zniszczeniu po przegrzaniu w temperaturze 400°C i wyższej. Problem ten można rozwiązać przez wymianę jonów  $\text{Na}^+$  na oligomery hydroksytlenowe kationów innych metali, takich jak glin, cyrkon i tytan.

Oligomery hydroksytlenowe można wprowadzić do przestrzeni międzypakietowej wspomnianych montmorillonitów z wodnych roztworów, a następnie po wysuszeniu, przeprowadzić w odpowiednie tlenki przez wyprażenie w wyższej temperaturze, przy czym istotne jest, aby powstałe tlenki nie tworzyły dużych aglomeratów, nie posiadających zdolności modyfikacji właściwości fizykochemicznych montmorillonitu w pożądanym kierunku, lecz były rozproszone w przestrzeni międzypakietowej na poziomie cząsteczkowym w postaci nanoklasterów. Otrzymany w ten sposób zmodyfikowany montmorillonit jest termicznie stabilny i może służyć jako nośnik fazy katalitycznie aktywnej.

Procesem, który często decyduje o właściwościach fizykochemicznych preparowanego w znany sposób nośnika montmorillonitowego jest odparowywanie wody pozostałej po etapie wymiany kationów w przestrzeni międzypakietowej.

W procesie odparowywania wody następuje stopniowe zatężanie roztworu oligomerów tlenowych, a po osiągnięciu stężenia roztworu nasyconego, krystalizacja oligomerów. Powoduje to, że na etapie prażenia oligomery rozkładają się tworząc niepożądane duże aglomeraty odpowiednich tlenków.

Z literatury patentowej znany jest praktycznie jeden sposób suszenia modyfikowanych montmorillonitów. Polega on na ogrzaniu wilgotnego produktu do temperatury bliskiej lub powyżej temperatury wrzenia wody i odprowadzeniu powstałej pary za pomocą gazu nośnego.

Taki sposób postępowania ujawniony jest w opisie zgłoszenia patentowego WO 95/14530, dotyczącego modyfikacji montmorillonitu związkami glinu, cyrkonu lub chromu. Modyfikowany według tego rozwiązania montmorillonit suszony był w temperaturze 95-100°C przez 16 godzin.

Z kolei według opisu zgłoszenia patentowego WO 97/49488, modyfikowany cyrkonem montmorillonit suszono przez całą noc w temperaturze powyżej temperatury wrzenia wody, tzn. 120°C.

Podobny sposób suszenia ujawniony w europejskim zgłoszeniu patentowym EP 568 741. Modyfikowany montmorillonit suszony był w 110°C.

Praktyka przemysłowa pokazuje, że optymalizacja warunków preparatyki katalizatorów na każdym etapie, w tym również suszenia nośnika, prowadzi do zwiększenia jego aktywności. Aktywniejszy katalizator pracuje w niższych temperaturach, a to pociąga za sobą zmniejszenie kosztów eksploatacji.

Zagadnieniem technicznym postawionym do rozwiązania jest opracowanie sposobu umożliwiającego przeprowadzenie procesu suszenia tak, aby zapobiec rekrystalizacji wprowadzanych do montmorillonitu związków modyfikujących jego właściwości jako nośnika katalizatorów.

Okazało się nieoczekiwanie, że prowadzenie procesu suszenia w temperaturze poniżej temperatury zamarzania wody zapobiega segregacji wprowadzonych do montmorillonitu oligomerów hydroksytlenowych, dzięki czemu aktywność katalizatora, otrzymanego na bazie tak zmodyfikowanego montmorillonitu, jest wyższa niż aktywność katalizatora otrzymanego przy użyciu znanego sposobu suszenia.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób suszenia modyfikowanego montmorillonitu, służącego jako nośnik do preparowania katalizatorów do utleniania zanieczyszczeń organicznych zawierających chlor

polega na tym, że wilgotny montmorillonit modyfikowany oligomerami hydroksytlenowymi metali, wprowadzonymi do przestrzeni międzypakietowej z wodnych roztworów, zamraża się w temperaturach do  $-100^{\circ}\text{C}$ , korzystnie od  $-60$  do  $-80^{\circ}\text{C}$ , po czym cząsteczki wody usuwa się z układu w środowisku dynamicznej próżni wytwarzanej nad zamrożonym montmorillonitem.

Sposobem według wynalazku można łatwo prowadzić proces suszenia modyfikowanego montmorillonitu służącego jako nośnik do preparowania katalizatora do utleniania związków organicznych zawierających chlor. Tak powstały nośnik wykazuje właściwości korzystnie wpływające na aktywność katalizatora.

Przyczyn nieoczekiwanego wzrostu aktywności katalitycznej katalizatora wyprodukowanego na bazie modyfikowanego montmorillonitu, poddanego opisanej wyżej procedurze można by upatrywać w tym, że proces suszenia nie polega na, jak w znanych sposobach, w przeprowadzeniu wody w stan gazowy z fazy ciekłej, lecz z fazy stałej. W fazie stałej procesy segregacji wprowadzanych do montmorillonitu związków nie zachodzą ze względu na praktycznie zerową szybkość dyfuzji w tak niskich temperaturach. Po odsublimumaniu wody z montmorillonitu, wprowadzone do niego oligomery hydroksytlenowe pozostają w takim stanie rozproszonym jak w fazie ciekłej dlatego, że proces suszenia nie przebiega przez etap zatężania.

Wynalazek umożliwia wytworzenie katalizatorów o podwyższonej aktywności katalitycznej w procesie utleniania zanieczyszczeń organicznych zawierających chlor, co umożliwia obniżenie kosztów oczyszczania zanieczyszczonych gazów.

Sposób suszenia modyfikowanego montmorillonitu będący przedmiotem wynalazku sprawdzono w podanych poniżej przykładach realizacji.

Aktywność katalizatorów według wynalazku sprawdzano stosując metodykę porównawczą, opisaną w polskim opisie patentowym nr 146 901. Polega ona na wyznaczaniu temperatur, przy których porównywane katalizatory mają taki sam stopień konwersji w reakcji dopalania wzorcowego związku o zadanej koncentracji, dla stałej wartości obciążenia.

Poniższe przykłady obrazują testy katalityczne polegające na przepuszczaniu przez kwarcowy reaktor przepływowy, w którym umieszczono 1 ml katalizatora, 10 litrów na godzinę powietrza zawierającego trójchloroetylen o stężeniu  $3\text{ g/Nm}^3$  i wyznaczeniu temperatur reakcji, w których konwersja osiąga wartość 90%. Warunki prób dobrano pod kątem zapewnienia izotermiczności procesu.

#### P r z y k ł a d I

Przykład ten dotyczy suszenia nośnika katalizatora w znany sposób.

8,0 g utartego montmorillonitu zalano 400 ml wody destylowanej i mieszano 90 godzin w temperaturze  $40^{\circ}\text{C}$ . Do zawiesiny dodano 16,25g ośmiowodnego  $\text{ZrOCl}_2$  rozpuszczonego w 660 ml wody destylowanej o temperaturze  $40^{\circ}\text{C}$  i mieszano przez 5 godzin.

Następnie zawiesinę odwirowano, przemyto wodą aż do zaniku reakcji na jony  $\text{Cl}^-$ , po czym suszono w  $100^{\circ}\text{C}$  przez 5 godzin. Do powstałego osadu dodano wodnego roztworu azotanu palladowego w takiej ilości, aby w końcowym produkcie zawartość Pd wynosiła 0,4% wagowych w przeliczeniu na suchy nośnik i ponownie wyprażano w  $550^{\circ}\text{C}$  przez 5 godzin.

Skład wagowy modyfikowanego montmorillonitu wyrażony w procentach przedstawiał się następująco: 53,2%  $\text{SiO}_2$ , 17,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13,0%  $\text{ZrO}_2$ , 3,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3,0%  $\text{MgO}$  oraz woda krystaliczna do 100%.

#### P r z y k ł a d II

Przykład ten dotyczy suszenia nośnika katalizatora w znany sposób. Powtórzono przykład I, z tym że zawartość palladu w produkcie końcowym wynosiła 0,9% wagowych.

#### P r z y k ł a d III

Przykład ten dotyczy suszenia nośnika katalizatora sposobem według wynalazku. Powtórzono przykład I aż do momentu zaniku reakcji na jony  $\text{Cl}^-$ . Następnie wilgotny preparat schłodzono do temperatury  $-70^{\circ}\text{C}$  i trzymano go w tej temperaturze w warunkach dynamicznej próżni przez 48 godzin. Na suchy preparat naniesiono pallad sposobem podanym w przykładzie I.

Końcowa zawartość palladu w przeliczeniu na suchy produkt wynosiła 0,4% wagowego.

#### P r z y k ł a d IV

Przykład ten dotyczy suszenia nośnika katalizatora sposobem według wynalazku. Powtórzono przykład III, z tym że zawartość palladu w produkcie końcowym wynosiła 0,9% wagowych.

Wyniki testów katalitycznych przedstawiono w tabeli:

Katalizator	T <sub>90%</sub> [°C]	W <sub>HCl</sub> [%]
Przykład I	425	84
Przykład III	412	88
Przykład II	414	85
Przykład IV	392	88

T<sub>90%</sub> [°C] - temperatura 90% konwersji trichloroetyleny

W<sub>HCl</sub> [%] - wydajność powstawania HCl

Z tabeli widać, że katalizatory otrzymane według przykładu III i IV osiągają konwersję 90% w temperaturach niższych niż katalizatory preparowane według przykładu I i II.

Uzyskane wyniki doświadczalne potwierdzają zatem, że sposobem według wynalazku można wyprodukować katalizatory, których aktywność w reakcji utleniania zanieczyszczeń organicznych zawierających chlor jest wyższa niż aktywność katalizatorów uzyskanych znanym sposobem.

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób suszenia modyfikowanego montmorillonitu, służącego jako nośnik katalizatora palladowego do utleniania zanieczyszczeń organicznych zawierających chlor, w którym to sposobie usuwa się wodę z montmorillonitu zmodyfikowanego oligomerami hydroksytlenowymi metali, wprowadzonymi do przestrzeni międzypakietowej z wodnych roztworów, **znamienny tym**, że wilgotny montmorillonit zamraża się w temperaturach do -100°C, korzystnie od -60 do -80°C, po czym cząsteczki wody usuwa się z układu w środowisku dynamicznej próżni wytwarzanej nad zamrożonym montmorillonitem.