



(21) Numer zgłoszenia: 294193

(51) IntCl⁶
B01J 31/06

(22) Data zgłoszenia: 10.04.1992

(54)

Sposób suszenia katalizatorów polimerowych

CZYTELNIA
OGÓLNA

(43)

Zgłoszenie ogłoszono:
21.09.1992 BUP 19/92

(45)

O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.06.1996 WUP 06/96

(73)

Uprawniony z patentu:
Polska Akademia Nauk Instytut Inżynierii
Chemicznej, Gliwice, PL

(72)

Twórcy wynalazku:
Andrzej Jarzębski, Zabrze, PL
Andrzej Lachowski, Gliwice, PL
Jarosław Lorenc, Katowice, PL
Jolanta Maślińska-Solich, Gliwice, PL
Wincenty Turek, Gliwice, PL

(74)

Pełnomocnik:
Przyłucka Jadwiga,
Biuro Usług Patentowych

(57)

1. Sposób suszenia katalizatorów polimerowych, **znamienny tym**, że surowy katalizator polimerowy kontaktuje się ze strumieniem gazu o parametrach okołokrytycznych lub nadkrytycznych, korzystnie z dodatkiem do 5% wag. substancji modyfikującej, a suszenie kończy się, gdy gaz odprowadzany osiągnie skład chemiczny bardzo zbliżony do składu chemicznego gazu doprowadzanego do procesu.

Sposób suszenia katalizatorów polimerowych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób suszenia katalizatorów polimerowych, **znamienny tym**, że surowy katalizator polimerowy kontaktuje się ze strumieniem gazu o parametrach okołokrytycznych lub nadkrytycznych, korzystnie z dodatkiem do 5% wag. substancji modyfikującej, a suszenie kończy się, gdy gaz odprowadzany osiągnie skład chemiczny bardzo zbliżony do składu chemicznego gazu doprowadzanego do procesu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gazy stosuje się lekkie węglowodory, zwłaszcza metan pod ciśnieniem 4 do 15 MPa i w temperaturze 180 do 220 K, etan pod ciśnieniem 4,5 do 15 MPa i w temperaturze 270 do 300 K, etan pod ciśnieniem 4,5 do 15 MPa i w temperaturze 300 do 330 K, propen pod ciśnieniem 4 do 15 MPa i w temperaturze 360 do 390 K, n-propan pod ciśnieniem 3,5 do 15 MPa i w temperaturze 360 do 390 K, n-butan pod ciśnieniem 3 do 15 MPa i w temperaturze 415 do 430 K; freony pod ciśnieniem 2,5 do 20 MPa i temperaturze 400 do 500 K, tlenki nieorganiczne, zwłaszcza podtlenek azotu pod ciśnieniem 6,5 do 25 MPa i w temperaturze 300 do 330 K, dwutlenek azotu pod ciśnieniem 9 do 25 MPa i w temperaturze 420 do 440 K i tlenek azotu pod ciśnieniem 6,5 do 25 MPa i w temperaturze 180 do 320 K, gazy obojętne, zwłaszcza dwutlenek węgla pod ciśnieniem 6,5 do 27 MPa i w temperaturze 300 do 330 K; lub mieszaniny tych gazów.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że substancję modyfikującą stanowi woda, metanol lub aceton.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest efektywny sposób suszenia katalizatorów polimerowych, prowadzących do zwiększenia powierzchni, a co za tym idzie poprawy struktury surowych katalizatorów polimerowych.

Katalizatory polimerowe zyskują na znaczeniu w ostatnich latach. Wykazują one bowiem własności katalizatorów homogenicznych, a jednocześnie posiadają takie zalety katalizatorów heterogenicznych jak to, że są nierozpuszczalne w środowisku reakcji i nie zanieczyszczają w związku z tym produktów, co nie powoduje strat samego katalizatora w procesie technologicznym. Klasyczna metoda końcowej obróbki tej grupy katalizatorów polega na ich suszeniu próżniowym. W wyniku suszenia otrzymuje się katalizator o strukturze różnej od struktury katalizatora surowego o efekty wynikłe z wpływu procesu klasycznego suszenia próżniowego, takie jak zamknięcie mikroporów, będące wynikiem działania sił kapilarnych.

Katalizatory polimerowe zawierają niewielką ilość niepożądanych zanieczyszczeń, którymi są nieprzereagowane monomery, niskocząsteczkowe oligomery oraz śladowe ilości rozpuszczalnika lub strącalnika związane trwale z polimerem stanowiącym katalizator. Usunięcie tych zanieczyszczeń jest bardzo trudne i mało efektywne metodami klasycznymi, a modyfikacja struktury, prowadząca do poprawy aktywności i selektywności jest wręcz niemożliwa.

Celem wynalazku jest otrzymanie katalizatora polimerowego wolnego od wspomnianych zanieczyszczeń, charakteryzującego się zmodyfikowaną strukturą i zwiększoną powierzchnią właściwą, zapewniającą wyższą efektywność i selektywność w porównaniu z katalizatorem suszonym w próżni.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że prowadząc proces suszenia katalizatora polimerowego w atmosferze gazu gęstego, a więc pod wysokim a nie niskim ciśnieniem, uzyskuje się katalizator wolny od zanieczyszczeń, charakteryzujący się znacznie wyższą porowatością i powierzchnią właściwą, a także korzystniejszym rozkładem porów od katalizatora suszonego klasycznie w próżni.

Sposób suszenia katalizatorów polimerowych według wynalazku polega na tym, że surowy katalizator polimerowy kontaktuje się ze strumieniem gazu o parametrach okołokrytycznych lub nadkrytycznych, korzystnie z dodatkiem do 5% wag. substancji modyfikującej, a suszenie kończy się, gdy gaz odprowadzany osiągnie skład chemiczny bardzo zbliżony do składu chemicznego gazu doprowadzanego do procesu.

Jako gaz stosuje się korzystnie lekkie węglowodory, zwłaszcza metan pod ciśnieniem 4 do 15 MPa w temperaturze 180 do 220 K, eten pod ciś. 4,5 do 15 MPa i w temp. 270 do 300 K, etan pod ciś. 4,5 do 15 MPa i w temp. 300 do 330 K, propen pod ciś. 4 do 15 MPa i w temp. 360 do 390 K, n-propan pod ciś. 3,5 do 15 MPa i w temp. 360 do 390 K, n-butan pod ciś. 3,5 do 15 MPa i w temp. 415-430 K, freony pod ciś. 2,5 do 20 MPa i w temp. 400 do 500 K, tlenki nieorganiczne, zwłaszcza podtlenek azotu pod ciś. 6,5 do 25 MPa i w temp. 300 do 330 K, dwutlenek azotu pod ciś. 9 do 25 MPa i w temp. 420 do 440 K i tlenek azotu pod ciśnieniem 6,5 do 25 MPa i w temperaturze 180 do 320 K, dwutlenek węgla pod ciś. 6,5 do 27 MPa i w temp. 300 do 330 K oraz mieszaniny tych gazów.

Jako substancję modyfikującą stosuje się korzystnie metanol, aceton, wodę lub etanol.

Proces suszenia korzystnie prowadzi się w przepływowej termostатовanej suszarce ciśnieniowej.

Gaz do suszarki korzystnie doprowadza się z butli pompą lub kompresorem, natomiast substancję modyfikującą wprowadza się do strumienia gazu przed suszarką oddzielną pompą dozującą.

Zasadą doboru gazu do suszenia jest by temperatura okołokrytyczna prowadzenia procesu suszenia była niższa od temperatury destrukcji katalizatora polimerowego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że otrzymany katalizator wykazuje wyraźnie wyższą aktywność i selektywność w porównaniu z katalizatorem suszonym tradycyjną metodą próżniową.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. Surowy katalizator polimerowy typu kompleksu Co (II) z kopolimerem bezwodnika kwasu maleinowego i eteru etylo-winyłowego usieciowanego heksaetylenodiaminą (5%) umieszczano w przepływowej termostатовanej suszarce ciśnieniowej i kontaktowano ze strumieniem przepływającego przez suszarkę tlenku azotu pod ciśnieniem 25 MPa i w temperaturze 313 K, doprowadzanego z butli pompą. Suszenie kończono po stwierdzeniu drogą analizy chromatograficznej, że gaz opuszczający suszarkę osiągnął skład chemiczny bardzo zbliżony do składu chemicznego gazu zasilającego.

Przykład II. Surowy katalizator jak w przykładzie I suszono w przepływowej termostатовanej suszarce ciśnieniowej strumieniem przepływającego przez suszarkę podtlenku azotu pod ciśnieniem 7,5 MPa i w temperaturze 310 K. Analogicznie jak w przykładzie I suszenie kończono po stwierdzeniu, że gaz opuszczający suszarkę osiągnął skład chemiczny bardzo zbliżony do składu chemicznego gazu zasilającego.

Przykład III. Surowy katalizator jak w przykładzie I kontaktowano w przepływowej termostатовanej suszarce ciśnieniowej ze strumieniem przepływającego przez nią strumienia podtlenku azotu pod ciśnieniem 7,5 MPa i w temperaturze 310 K, przy czym do strumienia gazu przed suszarką doprowadzono oddzielną pompą 2% wag. metanolu w charakterze substancji modyfikującej. Suszenie kończono jak w przykładach poprzednich.

Analiza katalizatora polimerowanego przed i po suszeniu według wynalazku wykazała usunięcie niepożądanych zanieczyszczeń organicznych, takich jak kwas maleinowy, 1,4 dioksan i bezwodnik kwasu maleinowego.

Badanie struktury katalizatora, to znaczy wielkości porów i ich rozkładu w katalizatorze suszonym sposobem według wynalazku wykazało wyraźny wzrost ilości mikro- i mezoporów w porównaniu z katalizatorem polimerowym otrzymanym w tej samej partii, a suszonym w sposób konwencjonalny, to jest pod ciśnieniem 0,1 mm Hg.

Aktywność obu katalizatorów oceniono na podstawie reakcji katalitycznego rozkładu alkoholu izopropylowego. Produkty reakcji analizowano chromatograficznie.

Otrzymane wyniki pozwoliły stwierdzić, że katalizator suszony sposobem według wynalazku zachowuje stabilność przy temperaturach wyższych niż katalizator suszony klasycznie, przy czym jego aktywność i selektywność jest wyraźnie wyższa. W analizowanym przykładzie szybkość reakcji była wyższa o ponad 60%.

169 217