(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 246343 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441626**
(22) Data zgłoszenia: **2022.07.15**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.22 BUP 04/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.01.13 WUP 02/2025**

(51) MKP:
B01J 21/06 *(2006.01)*
B01J 31/06 *(2006.01)*
B01J 35/08 *(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, Szczecin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
BEATA TRYBA, Szczecin, PL
PIOTR RYCHTOWSKI, Malbork, PL
PIOTR MIĄDLICKI, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Justyna Zatorska, Szczecin, PL

(54) Tytuł:
Złoże fluidalne zwłaszcza do reaktora fotokatalitycznego

PL 246343 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest złoże fluidalne zwłaszcza do reaktora fotokatalitycznego. Złoże fluidalne ma zastosowanie w oczyszczaniu powietrza z lotnych związków organicznych.

Skuteczną i znaną metodą oczyszczania powietrza jest fotokatalityczny rozkład lotnych związków organicznych w obecności fotokatalizatora. W praktyce wykorzystuje się fotoreaktory pracujące w przepływie lub obiegu zamkniętym; jako reaktory zbiornikowe, rurowe lub kaskadowe; wykorzystujące światło UV lub z zakresu widzialnego; z usytuowaniem lampy wewnątrz lub na zewnątrz reaktora; z prowadzeniem procesu w temperaturze pokojowej lub wysokotemperaturowo; pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym. Widać zatem, że możliwości kombinacji jest wiele, lecz nie ma uniwersalnego rozwiązania, które sprawdzi się w każdym przypadku. Jedną z metod intensyfikacji procesu fotokatalitycznego jest fluidyzacja, która zwiększa powierzchnię kontaktu światła padającego na fotokatalizator, limitując tym samym niekorzystny efekt ekranowania, a przy okazji wspomaga transport masy i ciepła w przestrzeni reakcyjnej. Najbardziej wydajne są materiały fotokatalityczne o wielkości nanometrycznej ze względu na ich wysoką wydajność kwantową w absorbowanym świetle oraz wysoce rozwiniętą powierzchnię właściwą. Trudność w stosowaniu nanometrycznych materiałów fotokatalitycznych w procesach przepływowych polega na tym, że ze względu na ich mały rozmiar, zachodzi konieczność ich separacji w strumieniu gazu zanieczyszczonego. Ponadto przepływ strumienia gazu powoduje tarcie, które prowadzi do tworzenia się ładunków elektrostatycznych, co z kolei prowadzi do łączenia się nanocząstek fotokatalizatora w aglomeraty, a także do ich przylegania do ścian reaktora i innych elementów aparatury, utrudniając tym samym dopływ światła. W takiej sytuacji stosuje się nośniki fotokatalizatorów, z czego najbardziej znane są takie nośniki, jak: piasek kwarcowy [Andreas Haarstrick, Oemer M. Kut, and Elmar HeinzleTiO$_2$- Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor, *Environmental Science & Technology* 1996 *30* (3), 817–824], węgiel aktywny [H.P. Kuo, C.T. Wu, R.C. Hsu, Continuous toluene vapour photocatalytic deduction in a multi-stage fluidised bed, Powder Technology, Volume 210, Issue 3, 2011, Pages 225–229], tlenek glinu [Paolo Ciambelli, Diana Sannino, Vincenzo Palma, Vincenzo Vaiano, Roberto S. Mazzei, "Improved Performances of a Fluidized Bed Photoreactor by a Microscale Illumination System", *International Journal of Photoenergy*, vol. 2009, Article ID 709365, 7 pages, 2009], zeolity [Vaisman, E., Kabir, M.F., Kantzas, A. *et al.* A fluidized bed photoreactor exploiting a supported photocatalyst with adsorption pre-concentration capacity. *J Appl Electrochem* 35, 675–681 (2005)], żele krzemionkowe [Guillermo J. Rincon, Enrique J. La Motta, A fluidized-bed reactor for the photocatalytic mineralization of phenol on TiCE-coated silica gel, Heliyon, Volume 5, Issue 6, 2019,] lub skrobię [O. Prieto, J. Fermoso, R. Irusta, "Photocatalytic Degradation of Toluene in Air Using a Fluidized Bed Photoreactor", *International Journal of Photoenergy*, vol. 2007, 8 pages, 2007.]. Większość wymienionych wcześniej nośników charakteryzuje się jednak wysoką gęstością lub brakiem sferyczności i homogeniczności. Parametry te są kluczowe w tworzeniu się stabilnego złoża fluidalnego, które jednocześnie powinno być uzyskiwane przy pomocy stosunkowo niskich wartości objętościowych natężeń przepływu dostarczanego gazu. Przykładowo, dla uzyskania minimalnej prędkości fluidyzacji w przypadku tlenku glinu jako nośnika, wymagany był przepływ 0,83 dm^3/min, dla węgla aktywnego: 10 dm^3/min, a w przypadku zeolitów: 8,7 dm^3/min. Tak duże przepływy prowadzą do niskich wydajności fotodegradacji lotnych związków organicznych, przy ciągłym doprowadzaniu strumienia gazu do reaktora. Trzeba zatem stosować nośniki na bazie materiałów lekkich, które charakteryzują się niską gęstością, a także regularnymi, sferycznymi kształtami.

Znane ze zgłoszenia patentowego WO2007076134 złoże fotokatalityczne do reaktora fluidalnego wykorzystuje Al_2O_3 jako nośnik fotokatalizatora oraz TiO_2 jako fotokatalizator. Wspomniane złoże fotokatalityczne było domieszkowane srebrem w ilości 1%. Złoże Al_2O_3/TiO_2 uzyskano poprzez przygotowanie zawiesiny w postaci P25, $Ti(OBu)_4$ oraz etanolu, a następnie jej impregnację na cząstki γ-Al_2O_3.

Znany ze zgłoszenia patentowego KR20040102487 reaktor fotokatalityczny ze złożem fluidalnym zakłada stosowanie złoża w postaci żelu krzemionkowego, na który uprzednio naniesiono TiO_2 metodą zanurzeniową oraz kalcynowano w temperaturze 450 lub 500°C. Znany z patentu US7547418 reaktor ze złożem fluidalnym prowadzi do tworzenia się gazowej dyspersji nanocząstek katalizatora w przestrzeni reakcyjnej, która reaguje z zanieczyszczeniami obecnymi w dostarczanym gazie. Jako fotokatalizator zastosowano nanocząstki Ag-TiO_2, a jako źródło światła lampę UV.

Znany ze zgłoszenia patentowego US20110123423 reaktor fotokatalityczny ze złożem fluidalnym składa się z dwóch płaskich, transparentnych ścian z zewnętrznym źródłem promieniowania UV. Złoże

fluidalne stanowią tlenki metali przejściowych oraz ich kompozyty. Złoże ograniczone jest za pomocą metalowego filtra. W przestrzeni reakcyjnej zamieszczono elektryczny podgrzewacz, dający możliwość kontrolowania temperatury przestrzeni reakcyjnej. Przeznaczeniem reaktora jest rozkład lotnych związków organicznych, częściowe lub całkowite utlenianie, a także odwodornienie oksydacyjne wprowadzanych reagentów.

Znany ze zgłoszenia patentowego US2020360857 reaktor fotokatalityczny ze złożem fluidalnym ma podawanie gazu osiowo od dołu, a światła prostopadle do osi reaktora. Reaktor zawiera rurę wykonaną z transparentnego materiału: szkła, kwarcu, tlenku glinu(III) lub poliwęglanu. Wypełnienie reaktora w postaci złoża stanowi kompozyt, składający się z materiału monolitycznego jako nośnika i fotokatalizatora.

Problemem technicznym w obecnie stosowanych rozwiązaniach są stosunkowo wysokie objętościowe natężenia przepływu gazów, niezbędne do uzyskania stanu fluidalnego złoża. Wysokie przepływy prowadzą do niskich wydajności fotokatalitycznego rozkładu lotnych związków organicznych. Konieczność stosowania wysokich przepływów wynika z wykorzystania złóż, które składają się z nośników o wysokich gęstościach. Drugim problemem technicznym jest nietrwałość immobilizacji fotokatalizatora na nośnikach w złożach. Duże gęstości nośników oraz wysokie przepływy prowadzą do zderzeń w mobilnym złożu, co powoduje mechaniczne obsypywanie się fotokatalizatora.

Złoże fluidalne zwłaszcza do reaktora fotokatalitycznego, według wynalazku, które stanowi ekspandowany polistyren pokryty powłoką w postaci warstwy TiO_2 o dominującej strukturze anatazu charakteryzuje się tym, że ma pod warstwą TiO_2 warstwę SiO_2, przy czym ekspandowany polistyren jest typu sferycznego, którego średnica wynosi nie mniej niż 100 μm, natomiast złoże ma gęstość nie większą niż 30 kg/m^3. TiO_2 otrzymuje się metodą siarczanową. Powłoka naniesiona jest poprzez impregnację z zawiesiny wodnej. Warstwa SiO_2 naniesiona jest metodą zol-żel z dodatkiem amoniaku.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest wykorzystanie nośnika fotokatalizatora na bazie ekspandowanego polistyrenu, który charakteryzuje się niską gęstością, dzięki czemu do uzyskania fluidyzacji złoża w reaktorze nie ma konieczności stosowania stosunkowo wysokich objętościowych natężeń przepływu gazu. Ekspandowany polistyren, ze względu na łatwą dostępność i niski koszt wytwarzania, a także fakt, że w większości wypełniony jest powietrzem, stanowi dobry materiał na nośnik w złożu fluidalnym. Ponadto w proponowanym rozwiązaniu można zastosować ekspandowany polistyren w postaci regranulatu, pochodzącego ze zmielenia płyt styropianowych.

W przedstawionym rozwiązaniu według wynalazku w celu zabezpieczenia ekspandowanego polistyrenu przed fotokatalitycznym działaniem TiO_2, pokrywa się go warstwą SiO_2. Ponadto warstwa ta zwiększa porowatość podłoża, na które zostaje naniesiony fotokatalizator. W rezultacie daje to możliwość naniesienia większej ilości aktywnego fotokatalizatora, co przekłada się na zwiększenie wydajności procesu fotokatalitycznego oczyszczania gazu.

Wynalazek został przedstawiony w przykładach wykonania i na rysunku, na którym przedstawiono schemat reaktora fotokatalitycznego ze złożem fluidalnym.

Przykład 1

Materiał fotokatalityczny na bazie TiO_2 otrzymano poprzez dwuetapową obróbkę termiczną. W pierwszym etapie zawiesinę TiO_2 pochodzącą z produkcji bieli tytanowej, zawierającą zarodki rutylu (ok. 4% wag.) poddano wygrzewaniu przez 1 godzinę w autoklawie w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 7 bar. Zawiesinę następnie suszono w temperaturze 100°C w suszarce laboratoryjnej przez 24 godziny. W drugim etapie otrzymany proszek kalcynowano w piecu rurowym w temperaturze 400°C w atmosferze argonu przez 2 godziny, w atmosferze przepływającego argonu (30 ml/dm^3). Do zlewki wprowadzono 100 ml wody dejonizowanej i 1 g otrzymanego wcześniej materiału TiO_2 i poddano sonikacji z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej przez 10 minut. Powstałą zawiesinę wprowadzono do kolby wyparki próżniowej razem z kulkami ekspandowanego polistyrenu o średnicy 1 mm. Impregnację w wyparce próżniowej prowadzono pod ciśnieniem 30 mbar i w temperaturze 60°C przez 2 godziny, aż do pełnego odparowania wody. Następnie otrzymany materiał suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70°C przez 24 godziny. Wysuszone kulki przeniesiono do reaktora fotokatalitycznego (Rys.) i usypano je na wysokość 80 mm.

Reaktor fotokatalityczny ze złożem fluidalnym składa się z rury kwarcowej 1, wewnątrz której umieszcza się złoże fotokatalityczne 2. Złoże jest umieszczone na metalowej siatce 3. Reaktor fotokatalityczny ze złożem fotokatalitycznym naświetlany jest przez układ trzech lamp pierścieniowych UV 4, zasilanych prądem zmiennym, poprzez zewnętrzny zasilacz 5. Złoże fotokatalityczne unoszone jest

przez dynamiczny strumień gazu doprowadzany króćcem wlotowym 6. Gaz przepływający przez reaktor, opuszcza go króćcem wylotowym 7. Zasada działania reaktora fotokatalitycznego polega na tym, że do wypełnionego złożem fotokatalitycznym wprowadza się powietrze zanieczyszczone lotnymi związkami organicznymi oraz uruchamia się lampy UV.

Do reaktora doprowadzano powietrze zanieczyszczone etylenem o stężeniu 50 ppm w sposób ciągły z szybkością przepływu 20 ml/min, a następnie uruchomiono lampy UV. Analizę ilościową stężenia etylenu przeprowadzono metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu SRI8610C z detektorem FID zasilanym wodorem. W wyniku rozkładu fotokatalitycznego etylenu uzyskano 100% wydajności rozkładu, bez wytworzenia się produktów pośrednich. Obliczona szybkość rozkładu etylenu dla tych warunków wynosiła 1,2 μg/min.

Przykład 2

Fotokatalityczne złoże przygotowano jak w przykładzie 1. Złoże zostało umieszczone w reaktorze na wysokość 80 mm. Do reaktora doprowadzano powietrze zanieczyszczone etylenem o stężeniu 50 ppm w sposób ciągły z szybkością przepływu 500 ml/min, a następnie uruchomiono lampy UV. Analizę ilościową stężenia etylenu przeprowadzono metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu SRI8610C z detektorem FID zasilanym wodorem. W wyniku rozkładu fotokatalitycznego etylenu uzyskano 23% wydajności rozkładu, bez wytworzenia się produktów pośrednich. Obliczona szybkość rozkładu etylenu dla tych warunków wynosiła 7,1 μg/min.

Przykład 3

Do zlewki wprowadzono 0,8 g kulek ekspandowanego polistyrenu o średnicy 1 mm, 60 ml etanolu, 1,5 ml 30% roztworu amoniaku i mieszano przez 30 minut. Do powstałej mieszaniny następnie wkraplano roztwór 2 g tetraetoksysilanu w 30 ml etanolu. Uzyskaną mieszaninę umieszczono w wyparce próżniowej i mieszano aż do pełnego odparowania rozpuszczalników. Powstałe kulki ekspandowanego polistyrenu z naniesioną warstwą krzemionki suszono w 70°C przez 24 godziny. Do zlewki wprowadzono 100 ml wody dejonizowanej i 1 g TiO_2 (uzyskanego jak w przykładzie 1), następnie sonikowano z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej przez 10 minut. Powstałą zawiesinę wprowadzono do kolby wyparki próżniowej razem z kulkami ekspandowanego polistyrenu z naniesioną wcześniej warstwą krzemionki. Impregnację w wyparce próżniowej prowadzono pod ciśnieniem 30 mbar i w temperaturze 60°C przez 2 godziny, aż do pełnego odparowania wody. Następnie, otrzymane kulki suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70°C przez 24 godziny. Po wysuszeniu kulki przeniesiono do reaktora fotokatalitycznego jak w przykładzie 1 w takiej ilości, aby powstałe złoże miało 80 mm wysokości. Do reaktora doprowadzano powietrze zanieczyszczone etylenem o stężeniu 50 ppm w sposób ciągły z szybkością przepływu 500 ml/min, a następnie uruchomiono lampy UV. Analizę ilościową stężenia etylenu przeprowadzono metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu SRI8610C z detektorem FID zasilanym wodorem. W wyniku rozkładu fotokatalitycznego etylenu uzyskano 23% wydajności rozkładu, bez wytworzenia się produktów pośrednich. Obliczona szybkość rozkładu etylenu dla tych warunków wynosiła 7,1 μg/min.

Zastrzeżenie patentowe

1. Złoże fluidalne zwłaszcza do reaktora fotokatalitycznego, które stanowi ekspandowany polistyren pokryty powłoką w postaci warstwy TiO_2 o dominującej strukturze anatazu **znamienne tym**, że ma pod warstwą TiO_2 warstwę SiO_2, przy czym ekspandowany polistyren jest typu sferycznego, którego średnica wynosi nie mniej niż 100 μm, natomiast złoże ma gęstość nie większą niż 30 kg/m^3.

Rysunek

