

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

86494

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.12.73 (P. 167 466)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1980

MKP C01b 33/14

Int. Cl² C01B 33/14

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Leonard Firlus, Zbigniew Dacy, Lech Pietrzyk, Józefa Gawron

Uprawniony z patentu : Instytut Chemii Nieorganicznej,
Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania syntetycznej krzemionki o selektywnych właściwościach adsorpcyjnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania syntetycznej krzemionki szerokoporowatej, zawierającej 5–40% wody i posiadającej wybiórcze własności adsorpcyjne. Krzemionka o takich właściwościach selektywnie adsorbuje wielkocząsteczkowe związki białkowe z napojów fermentacyjnych, zwłaszcza piwa zwiększając jego trwałość.

Znany jest szeroki asortyment krzemionek o różnych właściwościach adsorpcyjnych. Porowate krzemionki tak zwane żele krzemionkowe otrzymuje się stosunkowo łatwo drogą wydzielania ich w postaci hydrożelu z roztworów krzemianów alkalicznych za pomocą kwasów mineralnych lub ich bezwodników, a wytworzony hydrożel podusza się przy temperaturze 60–80°C, a następnie suszy podnosząc stopniowo temperaturę do 350–400°C. Okazało się jednak, że tak otrzymana krzemionka, nawet o szerokoporowatej strukturze, w małym tylko stopniu usuwa z napojów fermentacyjnych niepożądane wielkocząsteczkowe związki białkowe.

Znany sposób polepszenia własności adsorpcyjnych żeli krzemionkowych, a tym samym skuteczności usuwania związków białkowych z piwa polega na kwasowej obróbce, zwłaszcza kwasem solnym lub azotowym w temperaturze wrzenia handlowych żeli krzemionkowych o określonej strukturze, które następnie po odfiltrowaniu i przemyciu ponownie się suszy w 150°C. Inny sposób otrzymywania krzemionki stosowanej jako selektywny adsorbent wielkocząsteczkowych związków białkowych polega na wprowadzaniu rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1 roztworu szkła wodnego przy mieszaniu i chłodzeniu mieszaniną lodu i wody do rozcieńczonego kwasu zwłaszcza solnego i wytrącaniu żelu krzemionkowego w obecności 25% wodnego roztworu amoniaku. Wytrąconą krzemionkę suszy się przy 100°C.

Znane metody otrzymywania szerokoporowatej krzemionki o selektywnej zdolności adsorbowania wielkocząsteczkowych związków białkowych zwłaszcza z piwa charakteryzują się dużymi trudnościami i niedogodnościami, natury technicznej i ekonomicznej. Wynikają one z konieczności stosowania długotrwałej obróbki kwasowej handlowych żeli krzemionkowych o określonych właściwościach, która pociąga za sobą konieczność stosowania powtórnego przemycania i suszenia lub w przypadku bezpośredniego otrzymywania krzemionki z roztworu szkła wodnego i kwasu solnego, stosowania dużych ilości wody amoniakalnej co i tak nie wyklucza obróbki kwasowej żelu po jego wysuszeniu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania krzemionki o szerokoporowatej strukturze i selektywnej zdolności adsorbowania niepożądanych związków białkowych z napojów fermentacyjnych zwłaszcza piwa eliminując jednocześnie kosztowne operacje technologiczne takie jak kwasowa obróbka suchego produktu i ponowne suszenie go po dokładnym przemycaniu oraz stosowanie dużych ilości wody amoniakalnej obok kwasu solnego jako czynnika strącającego i aktywującego żel krzemionkowy.

Sposób według wynalazku polega na zdyspergowaniu częściowo odmytego od sodowych soli poreakcyjnych hydrożelu krzemionkowego, otrzymywanego przez wprowadzenie krzemianu sodowego do roztworu kwasu siarkowego w ściśle określonych warunkach, w wodzie w celu utrwalenia struktury porowatej, które zachodzi podczas utrzymywania hydrożelu przez określony czas w zawiesinie wodnej o odczynie $\text{pH} = 5-6$ przy ciągłym mieszaniu. Hydrożel o utrwalonej strukturze po odfiltrowaniu pozostawia się w stanie mokrym w celu starzenia na okres do 24 godzin, a następnie suszy przy temperaturze $180-300^\circ\text{C}$ bez wstępnego podsuszania. Suchy produkt rozciera się na bardzo drobny proszek w młynie kulowym.

Okazało się, że jeżeli do reaktora w którym znajduje się kwas siarkowy o stężeniu $2,7-3,2 \text{ wal/l}$ wprowadza się roztwór krzemianu sodowego o stężeniu $1,8-2,2 \text{ wal Na}_2\text{O/l}$ i stosunku $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ $2,5:1-3,5:1$ przy ciągłym mieszaniu w temperaturze najwyżej 30°C to układ w momencie osiągnięcia $\text{pH} = 6-7$ natychmiast żeluje tworząc jednolitą sztywną masę. Powstały hydrożel krzemionkowy rozdrabnia się, przemycza i poddaje utrwaleniu struktury porowatej przez wymieszanie go w wodzie w czasie $1-3$ godzin i utrzymywaniu w tym czasie tego układu przy $\text{pH} = 5-6$ za pomocą kwasu siarkowego. Hydrożel filtruje się i poddaje starzeniu przez pozostawienie go w stanie mokrym na okres do 24 godzin w warunkach uniemożliwiających odparowanie wody a następnie suszy od razu w temperaturze $180-300^\circ\text{C}$.

Nieoczekiwanie okazało się, że tak otrzymana syntetyczna krzemionka posiada bardzo dobre własności selektywnego adsorbowania wysokocząsteczkowych związków białkowych z napojów fermentacyjnych zwłaszcza piwa gdy produkt po wysuszeniu poddaje się aktywacji przez rozcieranie w młynie kulowym. Próby przeprowadzone na innych urządzeniach rozdrabniających nie dały pożądaných efektów.

Przykład: Do reaktora ze stali kwasoodpornej o pojemności 100 l , w którym znajduje się $21,3 \text{ kg}$ kwasu siarkowego o stężeniu $2,79 \text{ wal/l}$ wprowadza się przy ciągłym mieszaniu mechanicznym mieszałem wstęgowym. $34,2 \text{ kg}$ roztworu krzemianu sodowego o stężeniu $2,0 \text{ wal Na}_2\text{O/l}$ w którym stosunek $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ wynosi $2,88$. Obydwa roztwory wchodząc w reakcję mają temperaturę 25°C . Po wprowadzeniu całej ilości roztworu krzemianu sodowego układ przy $\text{pH} = 6,5$ żeluje tworząc jednolitą sztywną masę, którą przerzuca się do zbiornika wykonanego z winiduru o pojemności 160 l i przemycza przez ciągły przepływ wody w ilości 324 l . Po odsączeniu miesza się hydrożel z 36 l wody w przeciągu 60 minut utrzymując przez cały czas operacji $\text{pH} = 5,5$ przy pomocy $2,79 \text{ n H}_2\text{SO}_4$.

Hydrożel o utrwalonej i stabilizowanej strukturze sący się, poddaje starzeniu przez pozostawienie go w stanie mokrym przy $\text{pH} = 5,5$ na okres 18 godzin w zamkniętym zbiorniku winidurowym o pojemności 60 l , a następnie suszy od razu w temperaturze 230°C . Suchy produkt aktywuje się przez rozcieranie w młynie kulowym w czasie 4 godzin. Otrzymana w ten sposób syntetyczna krzemionka odznacza się powierzchnią właściwą $452 \text{ m}^2/\text{g}$ i chłonnością wody $1,1 \text{ g/g}$ a wprowadzona do piwa w ilości 1 g/l poprawia jego trwałość koloidalną o 134% w stosunku do próbki wyjściowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania syntetycznej krzemionki o selektywnych własnościach adsorpcyjnych przez reakcję kwasu siarkowego z roztworem krzemianu sodowego i aktywacyjną obróbkę hydrożelu krzemionkowego, z n a m i e n n y t y m, że do reaktora w którym znajduje się kwas siarkowy o stężeniu $2,7-3,2 \text{ wal/l}$ wprowadza się roztwór krzemianu sodowego o stężeniu $1,8-2,2 \text{ wal Na}_2\text{O/l}$, w którym stosunek $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ wynosi $2,5:1-3,5:1$ w czasie $1-4$ godzin z taką prędkością aby po osiągnięciu $\text{pH} 6-7$ układ natychmiast zestalił się w całej masie, następnie miesza się rozdrobniony hydrożel z wodą i utrzymuje się wytworzoną zawiesinę o $\text{pH} = 5-6$ w czasie $1-3$ godziny, w temperaturze nie wyższej niż 30°C a hydrożel o tak utrwalonej strukturze sący się, poddaje starzeniu i suszy od razu w podwyższonej temperaturze a następnie aktywuje przez rozcieranie.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wilgotny hydrożel o $\text{pH} 5-6$ poddaje się starzeniu przez pozostawienie go na okres do 24 godzin w warunkach uniemożliwiających odparowanie wody a następnie suszy od razu w temperaturze $180-300^\circ\text{C}$.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wysuszony żel krzemionkowy aktywuje się przez rozcieranie w młynie kulowym.