



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.I.1966 (P 112 726)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IV.1968

Kl. 12g, 1/01

MKP B 01 d 15/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Czesław Troszkiewicz, dr inż. Roman Bogoczek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Chemii Organicznej), Gliwice (Polska)

**Sposób przeprowadzania przemysłowych procesów sorpcyjnych
i urządzenie do stosowania tego sposobu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przeprowadzania przemysłowych procesów sorpcyjnych jak wymiana jonów na jonitach lub sorpcja i desorpcja na sitach molekularnych. Przez zastosowanie sposobu według wynalazku osiąga się bardziej stężone roztwory produktu i odpadów, większą czystość i większą wydajność produktu oraz wytwarza się mniejsze ilości popłuczek.

Zarówno proces wymiany jonów jak i wyodrębnianie składnika mieszaniny za pomocą sit molekularnych wymaga kolejnego przeprowadzania styku ciała stałego stanowiącego jonit lub sito molekularne z co najmniej dwiema różnymi cieczami np. w przypadku wymiany jonów z roztworem substratu, z którego dany jon ma przejść do jonitu, a następnie z roztworem substancji pomocniczej, do której dany jon pochodzący z substratu ma wejść na miejsce innego jonu, aby utworzyć związek stanowiący produkt. W praktyce przeprowadza się te procesy z reguły przy zastosowaniu kolumny ze złożem jonitu lub sita molekularnego, przez którą przeprowadza się na przemian co najmniej dwie różne ciecz.

O użyteczności przemysłowego procesu sorpcyjnego stanowi czystość i stężenie uzyskanego roztworu produktu, gdyż te właściwości roztworu wpływają na dalszą przeróbkę tego roztworu i na wydajność produktu. Ponadto ważne jest, aby odpady produkcyjne były również otrzymywane w roztworach o wysokim stężeniu i aby nie zawierały

2

większych ilości produktu, gdyż to wpływa na możliwość wykorzystania lub łatwość unieszkodliwienia odpadu jak również na wydajność produktu.

5 Szkodliwe jest wytwarzanie dużych objętości roztworów o małym stężeniu zarówno produktu jak i odpadów. Tego rodzaju roztwory stanowią zwłaszcza wszelkie popłuczki. Konieczność i trudność przeróbki roztworów popłuczkowych niejednokrotnie dyskwalifikuje dany proces sorpcyjny w zastosowaniu do celów przemysłowych.

10 W celu uzyskania ostrości rozdziału, a za tym czystości produktu, potrzebne jest możliwie dokładne przemywanie kolumny przy zmianie wprowadzanej do niej cieczy, np. po nasyceniu jonitu pewnym jonem należy wypłukać z kolumny roztwór, z którego jonit czerpał dany jon, aby przeprowadzenie przez kolumnę następnej cieczy, czyli tak zwana elucja, dała jako eluat roztwór produktu możliwie wolny od substancji stosowanej w kolumnie w poprzednim okresie. Jednakże dokładne przemywanie powoduje powstawanie dużych objętości popłuczek, wobec tego istnieje konieczność szukania kompromisu między czystością otrzymywanych roztworów, a ilością popłuczek.

25 Przy prowadzeniu przemysłowych procesów sorpcyjnych ogólnie przyjęta jest zasada, że nie należy spuszczać z kolumny całej ilości cieczy, aby jonit lub sito molekularne nie wyłoniło się ponad menisk cieczy. A mianowicie w złożu, do

którego dostanie się powietrze lub inny gaz powstają pęcherzyki trudne do usunięcia, które przy dalszej pracy blokują część aktywnej powierzchni złoża, ograniczając jego sprawność. Okoliczność ta jest dalszym czynnikiem utrudniającym ostrość rozdzielu, gdyż jedna ciecz musi być usuwana następną, a przy tym ciecz te mieszają się ze sobą. Dotyczy to również cieczy przemylającej.

Na przykład po przeprowadzeniu przez jonit jednej cieczy i po przemyciu kolumny wodą, woda pozostająca w kolumnie rozcieńcza następną ciecz wprowadzaną do kolumny. Jest to widoczne gdy otrzymując z kolumny przemylej wodą roztwór produktu, na którego wysokim stężeniu i czystości najbardziej zależy, oznacza się systematycznie stężenie produktu w poszczególnych frakcjach. Pierwsze frakcje roztworu mają stężenie niskie. Stężenie to stopniowo wzrasta w miarę usuwania wody pozostającej po przemylaniu, po czym utrzymuje się pewne stężenie aż do dalszego spadku spowodowanego wyczerpywaniem się produktu.

Byłoby możliwe usuwanie jednej cieczy przed prowadzeniem następnej drogą przedmuchiwanie kolumny parą wodną, gdyby nie to, że jonity oraz sita molekularne z reguły nie wytrzymują wysokiej temperatury i pod działaniem pary wodnej rozpadają się lub topią.

Według wynalazku kolumnę opróżnia się z cieczy i obniża się w niej ciśnienie, aby spowodować intensywne parowanie cieczy pozostającej na ścianach kolumny, a zwłaszcza na powierzchni substancji stanowiącej złożo. Para cieczy pod obniżonym ciśnieniem wypełnia przestrzeń, którą zajmowała ciecz, a przy dalszym ewakuowaniu przepłukuje ją usuwając ewentualnie obecne tam powietrze lub inne gazy. Do kolumny, której wolna przestrzeń jest wypełniona wyłącznie tylko parą danej cieczy wprowadza się następną ciecz, która wypełnia kolumnę, przy czym następuje wyrównanie ciśnienia wewnątrz kolumny z ciśnieniem otoczenia.

Ze względu na łatwość usunięcia z kolumny gazów parą cieczy pod zmniejszonym ciśnieniem okazało się obojętne, czy kolumnę odcina się ściśle przed rozpoczęciem usuwania cieczy, którą wówczas należy wypompowywać lub wysysać do ewakuowanego odbieralnika, czy ciecz spuszcza się z kolumny przy dopuszczeniu do niej powietrza lub innego gazu, a dopiero po spuszczeniu cieczy rozpoczyna się ewakuowanie kolumny.

Szczegóły postępowania mają znaczenie drugorzędne, np. ich dobór w danych warunkach, a więc przy danych przekrojach przewodów, danej sprawności pompy próżniowej, danej prężności par cieczy, temperatury wnętrza kolumny itp. pozwala na przeprowadzenie zmiany cieczy w możliwie krótkim czasie. Przeważnie zmianę cieczy osiąga się najszybciej przez wysysanie cieczy z kolumny do ewakuowanego rozpuszczalnika bez odcinania kolumny od otoczenia, a następnie przeprowadzenie ewakuacji kolumny. Wyjątkowo w przypadku cieczy o małej prężności par należy zawczasu odcinać kolumnę od otoczenia, gdyż wypłukanie powietrza parą cieczy byłoby zbyt długo.

Sposób według wynalazku służy do usprawnie-

nia znanych procesów sorpcyjnych stosowanych w przemyśle, a ponadto stwarza szerokie możliwości wprowadzania do przemysłu nie stosowanych w nim procesów sorpcyjnych zwłaszcza w zastosowaniu do stężania roztworów.

Urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku stanowi kolumna różniąca się tym od kolumn znanych, że w górnej części jest ściśle zamykana np. na szczelną pokrywę zaopatrzoną w zawór do łączenia wnętrza kolumny z atmosferą i odcinania od atmosfery. Ponadto urządzenie składa się z odbieralnika lub szeregu odbieralników połączonych z króćcem wypływowym kolumny opróżnianych za pomocą pompy próżniowej. W zależności od temperatury pracy kolumny i od prężności par stosowanych w niej cieczy, odbieralniki są zaopatrzone w chłodzenie. Ich połączenie z pompą próżniową może być bezpośrednie lub przez kondensator oparów.

Jako ilustracja wynalazku służy rysunek, którego fig. 1 stanowi schemat urządzenia według wynalazku, a fig. 2 jest wykresem wyników osiągniętych w przykładzie III.

Na fig. 1 kolumna 1 ze złożem 2 jonitu lub sita molekularnego ma połączenia pozwalające na wprowadzenie do niej od góry lub od dołu cieczy z dowolnego spośród zbiorników zasilających 3, 4 i 5 oraz na odbieranie z niej cieczy do dowolnego z odbieralników 6, 7 i 8. Do ewakuowania odbieralników służy pompa próżniowa 9, która może być połączona z dowolnym odbieralnikiem poprzez zbiornik pośredni 10. Każdy odbieralnik 6, 7 i 8 zaopatrzony jest w manometr, zawór do łączenia z atmosferą i zawór spustowy.

Kolumna 1 jest u góry zamknięta szczelną pokrywą 12, ewentualnie odejmowaną do wymiany złoża i jest zaopatrzona w zawór 11 do łączenia z atmosferą.

Fig. 2 jest opisana poniżej w przykładzie III.

Przykład I. Przeprowadzanie kationitu w formie wodorową.

Zastosowano szklaną kolumnę o średnicy 7,6 cm i wysokości 60 cm ze złożem kationitu polistyrenosulfonowego o wysokości 45 cm połączoną ze zbiornikami zasilającymi, odbieralnikami i pompą próżniową zgodnie z rysunkiem.

Przed rozpoczęciem pracy kolumna była wypełniona wodą. Wyssano wodę do jednego z odbieralników podczas ewakuowania go pompą próżniową. Przy tym wewnątrz kolumny było połączone z atmosferą. Następnie kurek łączący z atmosferą zamknięto, ciśnienie w kolumnie obniżyło się do około 30 mm słupa Hg.

To obniżone ciśnienie utrzymywano pracą pompy w ciągu 5 minut. Po zamknięciu połączenia kolumny z odbieralnikiem wprowadzono do kolumny 3,5 procentowy kwas solny, przy czym nastąpiło wyrównanie ciśnienia z otoczeniem. Wówczas kurek łączący z atmosferą otwarto i rozpoczęto powolne przeprowadzanie przez kolumnę dalszych ilości wymienionego kwasu. Po przejściu przez kolumnę 2,5 litra kwasu wyciek stał się silnie kwaśny, a po przeprowadzeniu dalszej ilości 0,5 litra stężenie kwasu w wycieku było równe stężeniu kwasu wprowadzanego.

Wówczas przystąpiono do płukania kolumny wodą. W tym celu opróżniono kolumnę powtarzając poprzednie operacje: wyssano całą ilość kwasu, odcięto wnętrze kolumny od otoczenia i utrzymywano w kolumnie ciśnienie około 30 mm w ciągu 5 minut. Do ewakuowanej kolumny wprowadzono wodę destylowaną. Po wyrównaniu ciśnienia z otoczeniem ustalono jak wyżej powolny przepływ. Już po przejściu przez kolumnę 2 litrów wody wyciek był obojętny, wobec czego kolumna z kationitem w formie wodorowej nadawała się do dalszych prac.

Dla porównania przeprowadzono zakwaszenie innej partii tego samego kationitu w tej samej kolumnie sposobem znanym tj. nie ewakuując kolumny lecz wypierając wodę zawartą w kolumnie kwasem solnym, a następnie kwas wodą. Do osiągnięcia tego samego wyniku okazało się niezbędne przeprowadzenie przez kolumnę 4 litrów kwasu, a następnie ponad 10 litrów wody.

Przykład II. Oczyszczanie wodnego roztworu surowego kwasu cytrynowego od zanieczyszczeń kationowych.

Z kolumny z kationitem przygotowanej jak opisano w przykładzie I usunięto wodę przez połączenie z jednym z odbieralników i opróżnianie tego odbieralnika pompą próżniową. Następnie utrzymywano w kolumnie ciśnienie około 30 mm Hg w ciągu 5 minut, po czym wprowadzono do kolumny 15 procentowy roztwór surowego kwasu cytrynowego. Następnie po wyrównaniu ciśnienia z otoczeniem i otwarciu połączenia kolumny z atmosferą ustalono przepływ tego kwasu z prędkością około 10 litrów na godzinę.

W wycieku kontrolowano czy nie zawiera kationów poza jodem wodorowym. Po przeprowadzeniu około 25 litrów stwierdzono obecność jonu Ca^{++} , a już pierwsze litry wycieku wykazywały stężenie kwasu cytrynowego praktycznie równe stężeniu surowego kwasu wprowadzanego do kolumny. Po stwierdzeniu obecności jonu Ca^{++} kolumnę opróżniono i przemyto wodą sposobem według wynalazku. Po czym przeprowadzono w niej anionit ponownie w formę wodorową postępując jak w przykładzie I. Opisany tu cykl pracy powtarzano wielokrotnie. Sumaryczne straty kwasu cytrynowego w popłuczach wyniosły około 1,5%.

Dla porównania przeprowadzono kilkakrotnie cykl pracy sposobem znanym tj. wprowadzając do kolumny na przemian roztwór surowego kwasu cytrynowego w celu oczyszczenia go, kwas solny w celu regeneracji anionitu i wodę w celu przemywania. Przy tym nie stosowano sposobu według wynalazku lecz wypierano z kolumny sposobem znanym jedną ciecz za pomocą cieczy następnej. Strata kwasu cytrynowego przy tej pracy sposobem znanym wyniosła około 20%. Straty pochodzą z konieczności usuwania bardzo rozcieńczonych frakcji w wycieku, których zateżnienie jest nieopłacalne.

Przykład III. Wykorzystanie odpadkowych kwasów posulfonacyjnych i ponitracyjnych w celu wytworzenia technicznie czystego kwasu solnego.

Odpadowe kwasy pochodzące z różnych reakcji sulfonacji i nitracji przeprowadzono przez kolumnę opisaną w przykładzie I i na przemian

przeprowadzano przez tę kolumnę roztwór wodny chlorku sodowego 4n. Przed wprowadzaniem chlorku sodowego kolumnę dokładnie przemywano wodą, aby uzyskać możliwie jak najwyższą czystość kwasu solnego. Przy każdej zmianie cieczy włączenie z wodą przemywającą postępowano według wynalazku tj. ewakuowano kolumnę, jak to opisano w przykładach poprzednich.

Dla porównania wykonano te same zabiegi sposobem znanym tj. bez ewakuowania kolumny lecz przez wytłaczanie jednej cieczy cieczą następną.

Wyniki dwóch cykli pracy przedstawia wykres na fig. 2. W osiach wyrażających stężenie otrzymywanego kwasu solnego w procentach i ilość uzyskanego wycieku w litrach uwidocznione są dwie krzywe. Krzywa a przedstawia wyniki uzyskane sposobem według wynalazku, krzywa b wyniki uzyskane sposobem znanym. Maksymalne stężenie wycieku na krzywej a wynosi około 14%, a na krzywej b tylko 6,5%. Szczególnie charakterystyczna jest różnica kształtu tej krzywej wynikająca stąd, że przy pracy sposobem znanym woda stosowana do poprzedniego przemywania rozcieńcza kwas otrzymywany w okresie początkowym.

Przykład IV. Stężenie kwasu glukonowego.

Kwas glukonowy jak wiele innych kwasów organicznych, a zwłaszcza alifatyczne hydroksykwasu ulega niekorzystnym zmianom w czasie odparowywania roztworu. Dlatego ważne jest jego stężenie za pośrednictwem anionitu.

W kolumnie opisanej w przykładzie I wymieniono złożę jonitu stosując silnie zasadowy anionit polistyrenowy. Anionit ten przeprowadzano w formę wodorotlenową przepuszczając przez kolumnę roztwór wodorotlenku sodowego, następnie po przemyciu kolumny wodą wiązano na anionicie jon kwasu glukonowego przez przepuszczanie przez kolumnę rozcieńczonego roztworu tego kwasu. Następnie uwalniano jon kwasu glukonowego przez przeprowadzanie przez kolumnę 4 procentowego kwasu solnego. Po przeprowadzaniu kwasu solnego kolumnę również przemywano wodą. Próby te przeprowadzono podobnie jak w przykładach I i II stosując zarówno sposób według wynalazku z ewakuacją kolumny jak i sposób znany polegający na wytłaczaniu jednej cieczy następną. Wyniki doświadczeń porównawczych zestawiono w następującej tabeli:

		Sposób według wynalazku	Sposób znany
1.	Roztwór NaOH stężenie ilość przepuszczona aż do wyrównania stężenia NaOH w wycieku i w cieczy zasilającej	3%	3%
2.	Ilość wody wprowadzona aż do zaniku alkaliczności w wycieku	4,5 litra	6 litrów
3.	Kwas glukonowy stężenie roztworu zasilającego stężenie roztworu otrzymanego wydajność	3 litry	15 litrów
		2%	2%
		20%	15%
		95%	70%

1. Sposób przeprowadzania przemysłowych procesów sorpcyjnych w kolumnach zawierających złożo jonitu lub sita molekularnego, polegający na kolejnym przeprowadzaniu przez kolumnę co najmniej dwóch różnych cieczy, **znamienny tym**, że przy zmianie cieczy przeprowadzanej przez kolumnę, poprzednią ciecz spuszcza się lub wysysa z kolumny, a równocześnie lub na-

- stępnie obniża się ciśnienie wewnątrz kolumny powodując parowanie cieczy pozostałej w złożu.
2. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, stanowiące kolumnę ze złożem, **znamiennie tym**, że kolumna (1) zaopatrzona jest w elementy umożliwiające jej szczelne odcinanie od otoczenia jak szczelna pokrywa (12) i zawór (11), a w dolnej części połączona jest z układem do wysysania cieczy i obniżania ciśnienia, zwłaszcza z odbieralnikami (6, 7 lub 8) połączonym z pompą próżniową (9).

