

20 stycznia 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



B01d, 9/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 4403.

Kl. 12 c 2.

The Silica Gel Corporation
(Baltimore, Maryland, Stany Zjednoczone Ameryki).

B01d 9/02

Sposób usuwania lub odzyskiwania rozpuszczonych składników z roztworów niewodnych.

Zgłoszono 24 lutego 1922 r.

Udzielono 11 marca 1926 r.

Pierwszeństwo: 25 lutego 1921 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

W procesach przemysłowych zachodzi bardzo często potrzeba wydzielenia ciała rozpuszczonego z roztworu. Wydzielanie to ma na celu bądźto usunięcie zanieczyszczeń, bądź też uzyskanie i spożytkowanie ciała rozpuszczonego w postaci pożytecznej.

Wynalazek niniejszy daje przeto sposób oddzielania lub odzyskiwania ciał rozpuszczonych z roztworów niewodnych, usuwający trudności sposobów dawniejszych i pozwalający osiągać zamierzony cel taniej i dokładniej.

Wynalazek polega na odchłanianiu (adsorbacji) ciała rozpuszczonego z roztworu niewodnego zapomocą tworzywa posiada-

jącego pory o wymiarach należytych do wchłaniania ciał rozpuszczonych, poczem substancję pochłoniętą tworzywem można uwolnić lub zregenerować w jakikolwiek sposób właściwy, np. nagrzewaniem.

Wiadomo, że do skutecznego wydzielenia gazów lub pary z mieszaniny gazów lub mieszaniny par i gazów należy zastosować ciało o budowie doskonale porowatej, czyli o porach nader drobnych. Przedmiotem nowym jest natomiast pochłanianie ciała rozpuszczonego w roztworze niewodnym zapomocą materiałów porowatych o porach nader drobnych.

Pory materiału chłonnego, niezbędnego do urzeczywistnienia metody niniejszej, są

tak drobne, iż trudno jest wielkość ich dokładnie ustalić lub wyznaczyć. Można to jednak uczynić zapomocą określenia ilości wody, jaką 1 g ciała wchłania przy poddaniu go działaniu pary wodnej o określonej temperaturze i określonym ciśnieniu cząstkowym.

Ciecz zwilżająca rurkę włoskowatą wznosi się w tejże ponad poziom otaczający płyn. Wysokość tego wzniesienia zależy od średnicy rurki włoskowatej. Prężność pary nad cieczą w rurce włoskowatej jest mniejsza niż prężność ponad zwierciadłem cieczy zewnątrz rurki.

To obniżenie ciśnienia pary nad płynem w rurce osiąga wartość, którą można zauważyć tylko wtedy, gdy rurka włoskowata jest nadzwyczaj wąska i im mniejsze jest światło rurki, tem znaczniejsze jest obniżenie ciśnienia pary.

Ilość wody, jaką ciało porowate pochłania w danej temperaturze i przy danem ciśnieniu cząstkowym, zależy od wymiaru por włoskowatych, jak również od ogólnej pojemności por. Zapomocą wyznaczenia ilości danego ciała, np. wody, jaką są w stanie pochłoniąć rozmaite ciała porowate w jednakowych warunkach temperatury i jednakowym ciśnieniu cząstkowym można porównać wymiary i pojemność por dwóch ciał chłonnych. Tak, np. 1 g żelu kwasu krzemowego posiada całkowitą pojemność por powyżej 0,41 cm³; inaczej mówiąc, gdy pory żelu kwasu krzemowego są całkowicie wypełnione wodą, przyrost ciężaru żelu wynosi około 41%. Na wystarczającą wartość procentową całkowitej pojemności zewnętrznej żelu krzemowego składają się pory o wymiarach takich, iż żel w 30° C pochłania parę wodną w takiej ilości, iż zawiera jej 21% ciężaru własnego, gdy się znajduje w równowadze z parą wodną o ciśnieniu cząstkowym około 22 mm słupka rtęci. Ziemia okrzemkowa i węgiel kostny w warunkach podobnych praktycznie nie pochłaniają

wody zupełnie. Węgiel drzewny wysokoaktywowany, jak np. węgiel z drzewa kokosowego, pochłania więcej wody, niż pomieniony żel kwasu krzemowego. Stąd wynika, że ziemia okrzemkowa i węgiel kostny praktycznie nie posiadają por równie drobnych, jak większość por żelu kwasu krzemowego; z drugiej strony wysokoaktywowany węgiel z drzewa kokosowego zawiera więcej por małych, niż żel kwasu krzemowego. Zgodnie z wynalazkiem niniejszym wykryto, że ciała chłonne, pochłaniające wody mniej niż 10% ciężaru własnego, znajdując się w równowadze z parą wodną w temperaturze 30° pod ciśnieniem cząstkowym poniżej 22 mm słupka rtęci, posiadają pory zbyt wielkie, aby nadawały się do zużytkowania przemysłowego w celu odchłaniania (adsorbowania) ciał rozpuszczonych z roztworów niewodnych. Wynalazek niniejszy obejmuje przeto takie tylko materiały, jakie posiadają wystarczającą ilość por o tyle drobnych, aby były w stanie pochłaniać parę wodną w takim stopniu, aby jej zawierały nie mniej od 10% własnego ciężaru, będąc w równowadze z parą wodną o temperaturze 30° C pod ciśnieniem cząstkowym około 22 mm słupka rtęci.

W celu przeprowadzenia niniejszego sposobu najpraktyczniejszym okazał się żel kwasu krzemowego o budowie podobnej do żelu, sporządzanego metodą opatentowaną w Stanach Zjednoczonych Ameryki pod Nr 1297724. Żel ten posiada budowę tak porowatą, iż, znajdując się w równowadze z parą wodną o 30° C pod ciśnieniem cząstkowym około 22 mm słupka rtęci, zawiera w swych porach ilość wody, odpowiadającą około 20% własnego swego ciężaru.

W wypadkach, w których stosowanie żelu kwasu krzemowego z jakichkolwiek względów byłoby niepraktyczne, można stosować inne żele lub materiały chłonne, pod tym jednak warunkiem, aby posiadały

dostateczną ilość drobnych por, odpowiadających wymaganiom określonym powyżej.

W celu korzystnego przeprowadzenia procesu bez bezcelowych prób, rzeczą jest pożyteczną wiedzieć, jakie z ciał rozpuszczonych można z roztworów pochłoniąć za pomocą ciała o porach, nie przekraczających rozmiarami wymiarów określonych powyżej. W tym celu należy znać wartość napięcia powierzchniowego pomiędzy ściankami materiału porowatego i każdego ze składników roztworu. Zostaje odchłonięty ten ze składników roztworu, jaki wykazuje najmniejsze napięcie powierzchniowe względem ścianek tworzywa porowatego, innemi słowy—składnik, zwilżający łatwiej ścianki materiału porowatego. Tak np. żel kwasu krzemowego nie odchłania kwasu octowego z roztworu wodnego, aczkolwiek odchłania go w silnym stopniu z roztworu benzolowego. Różnica ta tłumaczy się tem, że względem żelu kwasu krzemowego woda wykazuje napięcie powierzchniowe mniejsze, niż kwas octowy. Innemi słowy, woda zwilża żel krzemowy łatwiej niż czyni to kwas octowy; wobec tego z roztworu wodnego kwasu octowego pochłaniana jest woda, posiadająca niższe napięcie powierzchniowe względem żelu. W wypadku natomiast roztworu kwasu octowego w benzolu pochłaniany jest kwas octowy, posiadający napięcie powierzchniowe względem żelu kwasu krzemowego mniejsze, niż benzol.

Tak więc tworzywo odchłaniające chłonie substancję rozpuszczalną, która posiada najniższe napięcie powierzchniowe względem pomienionego tworzywa, t. j. materiał najłatwiej je zwilżający. Żel krzemowy o porach wymiarów wskazanych oraz inne pochłaniacze, pochłaniające porami swemi wodę w stopniu takim, iż zawierają jej nie mniej 10% początkowego swego ciężaru, skoro się znajdują w równowadze z parą wodną o 30° C pod ciśnieniem cząstkowym około 22 mm słupka rtęci, nie pochła-

niają substancji rozpuszczonych w roztworze wodnym, ponieważ względem żelu krzemowego woda posiada napięcie powierzchniowe niższe aniżeli rozpuszczona substancja.

W opisie powyższym termin „odchłanianie” (adsorbacja) w zastosowaniu do roztworów użyty został w zwykłym swem znaczeniu. Rzecz oczywista, że odchłaniacz, uzyskawszy stan równowagi w roztworze, posiada zarówno w swych porach ciało rozpuszczone jak i rozpuszczalnik. Tak więc przy zetknięciu się, na przykład, żelu krzemowego z roztworem kwasu octowego w benzolu żel zanim ustali się równowaga, pochłania, jak to stwierdziło doświadczenie, zarówno benzol jak i kwas octowy. Po oddzieleniu jednak odchłaniacza od roztworu pozostały roztwór staje się mniej stężonym pod względem kwasu octowego aniżeli roztwór przed obróbką, a substancja odchłonięta w porach odchłaniacza staje się bogatsza w ten kwas (bardziej stężona). Mówi się przeto, iż kwas octowy odchłania się z benzolu. Podobnie odchłania się on z wszelkich innych rozpuszczalników organicznych, w których się rozpuszcza.

Jeżeli jednak obrobić w sposób podobny roztwór wodny kwasu octowego, to mieszanina w porach żelu okaże się mniej stężona, a roztwór pozostały po usunięciu tworzywa odchłaniającego — bardziej stężony w stosunku do kwasu octowego, aniżeli roztwór przed obróbką. Mówi się przeto, że kwasu octowego żel nie odchłania z roztworu wodnego.

W ten więc sposób obróbka nie osłabia, lecz przeciwnie wzmacnia stężenie roztworu. Nazywa się to odchłanianiem (adsorbacją) ujemnem.

Po ustaleniu reguł postępowania w celu określenia, jaki ze składników roztworu ulega pochłanianiu, należy jeszcze wyznaczyć wartość efektu odchłaniania. Wiadomo, że przy odchłanianiu gazów lub par za-

pomocą tworzywa porowatego osiąga się najsilniejszy efekt chłonny w wypadku gazów i par, posiadających najwyższy punkt wrzenia. Podobnie rzecz się ma i w roztworach: wydzielenie składnika z roztworu jest tem łatwiejsze, im słabsza jest rozpuszczalność danego ciała w rozpuszczalniku. Za miarę rozpuszczalności może służyć temperatura krytyczna. Wynalazca stwierdził, że najwyższy stopień odchłaniania osiąga się w roztworze, posiadającym najwyższą temperaturę krytyczną rozpuszczalności. Tak np. kwas masłowy z roztworu gazoliny (eteru naftowego) odchłaniany jest bardzo energicznie, energiczniej niż z roztworu toluolu, gdyż temperatura krytyczna roztworu pierwszego jest wyższa niż drugiego.

Ponadto stwierdzono, że na stopień pochłaniania wpływa też różnica gęstości między składnikami roztworu. Im różnica gęstości jest mniejsza, tem znaczniejsze jest odchłanianie jednego ze składników z roztworu.

Substancję pochłoniętą tworzywem odchłaniającym można odzyskać w sposób dowolny, np. zapomocą ogrzewania, przepuszczania prężeń powietrza, poddanie go ciśnieniu niższemu od atmosferycznego. Zabiegom drugiemu i trzeciemu może ewentualnie towarzyszyć nagrzewanie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania lub odzyskiwania rozpuszczonych składników z roztworów niewodnych, znamieny tem, że w ściśle zetyknicie się z roztworem wprowadza się tworzywo odchłaniające, posiadające pory takiej wielkości, iż pochłania ono parę wodną w takiej ilości, iż zawiera jej w 30° C nie mniej niż 10% własnego swego ciężaru, skoro się znajduje w równowadze z parą wodną pod ciśnieniem cząstkowym około 22 mm słupka rtęci, przyczem odchłaniany zostaje składnik roztworu najłatwiej zwilżający tworzywo odchłaniające.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że tworzywo odchłaniające stanowi porowaty tlenek mineralny.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że tworzywo odchłaniające stanowi porowaty żel.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, znamieny tem, iż tworzywo odchłaniające stanowi porowaty żel krzemowy.

The Silica Gel Corporation.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.