

**Zintegrowany zestaw aparaturowy do przeprowadzania protonizacji
kryształów w roztworach kwasów nieorganicznych
oraz sposób prowadzenia tej reakcji**

Przedmiotem zgłoszenia jest zintegrowany zestaw aparaturowy do przeprowadzania protonizacji kryształów w roztworach kwasów nieorganicznych oraz sposób prowadzenia tej reakcji.

Naukowcy w świecie od wielu lat zajmują się procesem protonizacji, o czym świadczą publikacje, przykładowo: S. Kar, Sunil Verma, M. W. Shaikh, K. S. Bartwal "Effect of proton exchange and annealing on diffraction efficiency of LiNbO₃ crystals" *Physica B Condensed Matter* (Impact Factor: 1.33) 01/2009; 404(20):3507-3509; Zhi-Yong Zhang, Yong-yuan Zhu, Hai-feng Wang, Lu-chun Wang, Shi-ning Zhu, Nai-ben Ming „Domain inversion in LiNbO₃ and LiTaO₃ induced by proton exchange(PE)" *Physica B Condensed Matter* (Impact Factor: 1.33) 08/2007; 398(1):151–158; Ohsaka Tohru, Kanzaki Yasushi, Abe Mitsuo „Irreversible Li⁺/H⁺ ion-exchange reaction between cubic HNbO₃ and rhombohedral LiNbO₃ and NMR study of Li_xH_{1-x}NbO₃" *Materials research bulletin* Y, 2001, vol. 36, No. 12, p. 2141-2154.

W publikacjach tych opisany jest proces protonizacji (inaczej: wymiany jonowej lub kationowej). Źródła protonów, które się stosuje to głównie kwasy organiczne oraz mieszaniny kwasów. Reakcja wymiany jonowej była prowadzona nie tylko na materiałach krystalicznych. Stosowane techniki, to przykładowo metoda wsadowa i zanurzeniowa.

Z opisu patentowego **PL140060**, znany jest sposób prowadzenia procesu wymiany jonowej z udziałem wodnych roztworów zawierających HNO₃, NH₃, NH₄NO₃ i NH₄OH, charakteryzujący się silnie endotermicznym efektem cieplnym, uzyskanym dzięki rozcieńczaniu lub rozpuszczaniu w wodzie powyższych

związków chemicznych lub ich wodnych roztworów. Reakcja prowadzona jest w specjalnym reaktorze.

Urządzenie do prowadzenia procesu wymiany jonowej z udziałem wodnych roztworów zawierających HNO_3 , NH_3 , NH_4NO_3 i NH_4OH , charakteryzuje się tym, że wyposażone jest w trzy przewody rozprowadzające i trzy czujniki temperatury umieszczone poziomo w złożu jonitu reaktora, przy czym jeden przewód rozprowadzający i jeden czujnik temperatury usytuowane są w warstwie górnej złoża jonitu. Drugi przewód rozprowadzający i drugi czujnik temperatury, usytuowane są w warstwie środkowej złoża jonitu, a trzeci przewód rozprowadzający i trzeci czujnik temperatury usytuowane są w warstwie dolnej złoża jonitu. Ponadto czujniki temperatury podłączone są do sterującego układu, do którego podłączone są również odcinające zawory, zaś przewody rozprowadzające są podłączone poprzez odcinający zawór do przewodu doprowadzającego wodę lub wodne roztwory.

Urządzenie wyposażone jest również w umieszczoną współosiowo wewnątrz reaktora perforowaną rurę podłączoną poprzez odcinający zawór do przewodu doprowadzającego wodę lub wodne roztwory oraz w umieszczone pionowo w złożu jonitu trzy czujniki temperatury, przy czym jeden czujnik temperatury usytuowany jest w warstwie górnej złoża jonitu, drugi czujnik temperatury usytuowany jest w warstwie środkowej złoża jonitu, a trzeci czujnik temperatury usytuowany jest w warstwie dolnej złoża jonitu, a ponadto czujniki temperatury podłączone są do sterującego układu, do którego podłączone są również odcinające zawory.

W omawianym wynalazku, strefa reakcji przemieszcza się w głąb złoża zgodnie z kierunkiem przepływu reagenta. Egzotermiczna wymiana jonowa zachodzi w organicznej warstwie złoża (podczas regeneracji kationitu i anionitu). Jeżeli przepuszczamy przez złożo kwas azotowy, wtedy może nastąpić nadmierny wzrost temperatury złoża. Gdy temperatura w złożu jonitu wzrasta o więcej niż 10°C powyżej temperatury doprowadzanego reagenta może dojść do zatrzymania przepływu kwasu w złożu, lub zagrożenia wybuchem czy pożarem. Wprowadza się wtedy do złoża jonitu w reaktorze wodę. Temperatura doprowadzanej wody jest

co najwyżej równa temperaturze w złożu jonitu. Proces należy więc prowadzić przy odpowiednim stężeniu reagentów, w bezpiecznej temperaturze i w odpowiednio dobranych limitach czasu kontaktu reagentów.

W znanych rozwiązaniach polskich i zagranicznych wymiana jonowa jest skomplikowana, wymaga zastosowania wielu reagentów i specjalnych materiałów, co pociąga za sobą dodatkowe koszty.

Protonizacja w przypadku opisywanego wynalazku dotyczy monokryształów i jest prowadzona korzystnie w roztworach stężonych kwasów nieorganicznych. Jest więc metodą mokrą. Ponieważ ten reagent jest zrącem związkem chemicznym mówi się często o tzw. trawieniu. Patent rosyjski **SU715609** z 1980 roku: „Solution for pickling crystalline quartz piezoelements” oraz patent polski **PL197618** „Sposób anizotropowego mokrego trawienia krzemu” przedstawia podobną tematykę. Rosjanie przeprowadzają trawienie dość dużych rozmiarów kryształów w odpowiednich proporcjach wodnych roztworów zasad nieorganicznych i organicznych, osiągając zamierzony efekt w ciągu 20-22 godz. 23 lata później Polacy mokre trawienie przeprowadzają również w wodnych roztworach zasad nieorganicznych i organicznych, w temperaturze do 80°C w zamkniętym zbiorniku w atmosferze beztlenowej i przy podwyższonym ciśnieniu. Procedury eksperymentu są bardziej wymagające, jednakże czas trawienia w patencie polskim jest krótszy. Czas trwania procesu jest zależny również od tego co chcemy z danym materiałem zrobić i do czego go chcemy zastosować. W przypadku mokrego trawienia dotyczącego protonizacji chodzi o dokonanie wymiany kationowej między reagentami. Stosujemy w tym przypadku nie wodne roztwory zasad, ale zrące kwasy, jako źródło protonów. To wymaga zastosowania innych warunków, szczególnie jeśli chodzi o kwas azotowy. Prowadzona reakcja jest więc specyficzna w tym przypadku i wymaga innej aparatury.

Istotą zintegrowanego zestawu aparaturowego do przeprowadzania protonizacji kryształów w roztworach kwasów nieorganicznych według wynalazku jest to, że składa się z dwóch układów, z których pierwszy zawiera kolbę trój szyjną umieszczoną w łaźni olejowej, stojącej na płycie grzejnej, przy czym przez pierwszą szyjkę z kolbą połączona jest chłodnica zwrotna, zaopatrzona na górze

w kranik, przez drugą szyjkę z kolbą połączony jest termometr, natomiast trzecia szyjka kolby połączona jest rurką poprzez kranik z układem drugim. W skład drugiego układu wchodzi chłodnica przepływowa, adapter do chłodnicy przepływowej oraz odbieralnik.

Jako chłodnicę zwrotną stosuje się chłodnicę kulkową (Alihna), korzystnie ośmiokulkową, a jako chłodnicę przepływową stosuje się chłodnicę destylacyjną Liebiga.

Korzystnie do chłodnicy zwrotnej i przepływowej dołączone są węże doprowadzające i odprowadzające wodę tak, że w chłodnicy zwrotnej, woda pozostaje we współprądzie z powstającymi gazami.

Istotą sposobu przeprowadzania reakcji protonizacji kryształów w roztworach kwasów nieorganicznych według wynalazku jest to, że do kolby wprowadza się kwas nieorganiczny oraz kryształy w ilości n (proporcjonalnej do ilości wprowadzonego kwasu). Kolbę z kwasem i próbkami podgrzewa się w łaźni olejowej, pod chłodnicą zwrotną, zawracając skroplone pary z powrotem do jej wnętrza. Temperaturę w czasie ogrzewania utrzymuje się na zadanym poziomie, który monitoruje się korzystnie przez 24 h. Po tym czasie kryształy wyjmują się z kolby, wymienia się przereagowany kwas nieorganiczny na jego nową porcję, do kolby wprowadza się ponownie kryształy i proces powtarza się.

Korzystnie do kolby wprowadza się kryształy niobianu litu LiNbO_3 lub tantalanu litu LiTaO_3 .

Korzystnie jako kwas nieorganiczny stosuje się stężony kwas azotowy HNO_3 lub stężony deuterowany kwas azotowy $\text{HNO}_3\text{-D}$.

Korzystnie w łaźni olejowej stosuje się olej metylenowo-silikonowy lub olej parafinowy z domieszką wazeliny.

Temperaturę ogrzewania utrzymuje się w zakresie od 108°C do 113°C , korzystnie w 110°C .

Korzystnie wodę w chłodnicy zwrotnej, utrzymuje się we współprądzie z powstającymi gazami.

Temperaturę w czasie ogrzewania monitoruje się za pomocą termometru, o zakresie pomiaru korzystnie do 200°C , którego część zanurzeniowa znajduje się w całości pod powierzchnią roztworu.

Korzystnie, wymianę przereagowanego kwasu nieorganicznego prowadzi się w ten sposób, że na górę chłodnicy zwrotnej zakłada się rurkę z kranikiem (pełniącą funkcję korka). Zamyka się za pomocą kranika układ pierwszy i za pomocą drugiego kranika otwiera się układ drugi, jednocześnie podwyższając moc grzewczą płyty. Z chwilą zamknięcia układu pierwszego wytwarza się w kolbie wyższe ciśnienie, temperaturę podnosi się aż do momentu osiągnięcia przedziału w zakresie od 120°C do 123°C , korzystnie 122°C , w której następuje destylacja. Oddestylowuje się starą porcję kwasu nieorganicznego, po czym dolewa się do kolby nową porcję tegoż kwasu. Następnie poprzez zamknięcie za pomocą kranika drugiego układu i otwarcie za pomocą kranika układu pierwszego, przy obniżeniu mocy grzewczej płyty, zmniejsza się ciśnienie oraz temperatura w kolbie.

Korzystnie po wymianie kwasu nieorganicznego, do kolby wprowadza się kryształy w ilości $n-1$, gdzie n to ilość początkowa kryształów, i proces protonizacji powtarza się, aż do uzyskania wartości $n = 0$.

Zaletą przedstawionego zintegrowanego zestawu aparaturowego do prowadzenia protonizacji kryształów w roztworach kwasów nieorganicznych jest to, że umożliwia on bezpieczną pracę i prowadzenie procesu protonizacji w środowisku kwasów nieorganicznych zwłaszcza w środowisku szkodliwych stężonych kwasów nieorganicznych. Protonizacja w kryształach niobianu litu LiNbO_3 i tantalanu litu LiTaO_3 wymaga zastosowania wielogodzinnych reakcji chemicznych. Zestaw aparaturowy i sposób przeprowadzenia reakcji według zgłaszanego wynalazku pozwala na prowadzenie procesu protonizacji w praktycznie nieograniczonym przedziale czasowym. Zarówno zestaw aparaturowy jak i sam sposób pozwala na zmniejszenie ilości zużytych reagentów.

Przedmiot wynalazku w przykładach realizacji jest uwidoczniiony na fig.1 rysunku, który przedstawia zintegrowany zestaw aparaturowy do prowadzenia protonizacji kryształów w roztworach kwasów nieorganicznych w widoku z boku.

Przykład 1

Zintegrowany zestaw aparaturowy do przeprowadzania reakcji protonizacji kryształów, zwłaszcza kryształów niobianu litu LiNbO_3 lub tantalanu litu LiTaO_3 , w roztworach kwasów nieorganicznych, zwłaszcza kwasu azotowego HNO_3 lub $\text{HNO}_3\text{-D}$ według wynalazku, złożony jest z dwóch chemicznych układów. Elementy każdego z układów wykonane są ze szkła laboratoryjnego odpornego na wysokie temperatury i wyposażone są w szlify, zapewniające szczelność układów.

Pierwszy układ stanowi kolba trój szyjna **1** o pojemności 250ml, która umieszczona jest w łaźni olejowej **2**, dla uzyskania wysokiej temperatury ($>100^\circ\text{C}$). Łaźnia olejowa **2** stoi na płycie grzejnej **3**. W kolbie **1**, w miejscu środkowej szyjki, umieszczona jest chłodnica zwrotna **4** ośmiokulkowa (Alihna) o długości 400 mm. Na górze chłodnicy zwrotnej **4**, znajduje się kranik **5** (zamknięty kranik **5** może być zakładany również dopiero w chwili destylacji). W lewej szyjce kolby **1** umieszczony jest termometr **6**, o zakresie pomiaru do 200°C , natomiast prawa szyjka kolby **1** jest połączona za pomocą odpowiedniej rurki **7** i szczelnego kranika **8** z drugim układem, który stanowi chłodnica przepływowa **9** (destylacyjna-Liebiga), adapter **10** do chłodnicy przepływowej **9** oraz odbieralnik **11**. Do chłodnicy zwrotnej **4** i chłodnicy przepływowej **9**, dołączone są w odpowiednich miejscach węże **12** doprowadzające i odprowadzające wodę. Stabilność układu zapewniona jest poprzez metalowe statywy z odpowiednimi łapami, które trzymają poszczególne elementy aparatury.

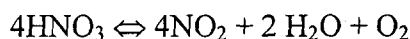
Pierwszy układ jest układem podstawowym, w którym można prowadzić wielodniowe grzanie pod odpowiednią, właściwą dla kwasu azotowego, chłodnicą zwrotną **4**, w odpowiednio wysokiej temperaturze, którą uzyskujemy poprzez zastosowanie łaźni olejowej **2**. W tym układzie prowadzony jest proces protonizacji (tj. wymiany kationowej). Drugi układ, dzięki zastosowanemu w zestawie systemowi rurek i kraników **5** i **8**, umożliwia przełączenie chłodnicy **4** i chłodnicy **9** z funkcji zwrotnej na przepływową w dowolnym dla nas momencie i oddestylowanie konkretnej porcji użytego kwasu po to, by móc wymieniać

co dobę odpowiednią ilość świeżego kwasu (nowe źródło protonów). Zamykając drugi układ i otwierając pierwszy, można ponownie prowadzić proces protonizacji.

Przykład 2

Sposób przeprowadzania protonizacji kryształów, zwłaszcza kryształów niobianu litu LiNbO_3 lub tantalanu litu LiTaO_3 , w roztworach kwasów nieorganicznych, zwłaszcza kwasu azotowego HNO_3 lub $\text{HNO}_3\text{-D}$, prowadzi się w układzie opisanym w przykładzie 1.

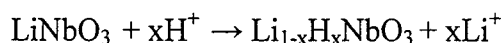
Sposób ten polega na tym, że do kolby 1 wprowadza się 60 ml stężonego 65%-owego kwasu azotowego HNO_3 oraz 8 szt. kryształów niobianu litu LiNbO_3 o wymiarach $s = 2,5 \times 3,5 \text{ mm}^2$, $d = 1 \text{ mm}$. Kolbę 1 z kwasem HNO_3 i kryształami niobianu litu LiNbO_3 podgrzewa się następnie w łaźni olejowej 2, stosując olej mineralny metylenowo-silikonowy, w temperaturze powyżej 100°C . W czasie podgrzewania, w kolbie 1 zachodzi proces refluxu zgodnie z reakcją:



Ogrzewanie kolby 1, prowadzi się pod chłodnicą zwrotną 4 ośmiokulkową (Alihna) o długości 400 mm. Powstające pary w kontakcie z chłodnicą zwrotną 4 ośmiokulkową (Alihna) ulegają skropleniu, a powstająca w wyniku tego skroplenia ciecz, ustawicznie jest zawracana z powrotem do kolby 1. Dzięki zastosowaniu chłodnicy zwrotnej 4 ośmiokulkowej (Alihna), posiadającej większą powierzchnię chłodzącą, w postaci ciągu bąbli w środku - proces chemiczny prowadzi się długotrwale, w odpowiedniej objętości stężonego kwasu azotowego. Dla większego wychłodzenia, woda w chłodnicy zwrotnej 4 ośmiokulkowej (Alihna), przebiega we współprądzie z powstającymi gazami. Temperaturę w czasie ogrzewania roztworu utrzymuje się na zadanym poziomie 110°C mieszczącym się w przedziale od 108°C do 113°C , który monitoruje się za pomocą termometru 6 o zakresie pomiaru do 200°C , umieszczonego tak, że jego część zanurzeniowa, znajduje się w całości pod powierzchnią roztworu.

Proces protonizacji prowadzi się przez 24 h. Po tym czasie, przereagowany kwas azotowy HNO_3 wymienia się na kolejną, świeżą porcję, w celu zyskania nowego źródła protonów. W trakcie trwania protonizacji, drugi układ

jest zamknięty za pomocą szczelnego kranika 8. W celu wymiany przereagowanego kwasu azotowego HNO_3 postępuje się następująco: wyciąga się z kolby 1 kryształy niobianu litu LiNbO_3 , potem na górę chłodnicy ośmiokulkowej (Alihna) 4 zakłada się rurkę z kranikiem 5 (należy pamiętać, aby przy otwieraniu drugiego układu zamykać za pomocą kranika 5 układ pierwszy, na końcu zaś otwiera się za pomocą kranika 8 układ drugi). Z chwilą zamknięcia układu pierwszego i zwiększenia mocy grzewczej płyty wytwarza się w kolbie 1 wyższe ciśnienie i zaczyna powoli wzrastać temperatura. W momencie osiągnięcia właściwej temperatury 122°C następuje destylacja. Umiejętnie stabilizując temperaturę w zakresie od 120°C do 123°C , w trakcie już zachodzącej destylacji, dzięki operowaniu w odpowiednim momencie czujnikiem temperatury w płycie grzejnej 3, oddestylowuje się starą porcję kwasu azotowego HNO_3 . Wtedy za pomocą pipety dolewa się do kolby 1 (szyjka z lewej strony) nową porcję kwasu azotowego HNO_3 . Drugi układ za pomocą kranika 8 zamyka się, a pierwszy otwiera (nie zapominając o zmniejszeniu mocy grzewczej płyty), co prowadzi do obniżenia ciśnienia w kolbie 1 i co za tym idzie do zmniejszania temperatury. Po ustabilizowaniu się właściwej temperatury na poziomie 110°C , w której zachodzić ma protonizacja oraz mając już wymienioną porcję kwasu azotowego HNO_3 , do kolby 1 z powrotem wkłada się za pomocą pincety kryształy niobianu litu LiNbO_3 , w ilości $n-1$, gdzie n to ilość początkowa kryształów (w omawianym przypadku jest to $8-1 = 7$ kryształów), po czym na końcu wkłada się termometr 6 tak, aby jego część zanurzeniowa, znajdowała się w całości pod powierzchnią roztworu. Proces protonizacji powtarza się, aż do uzyskania wartości $n = 0$ lub do momentu osiągnięcia satysfakcjonującej wymiany kationowej (protonowej), zgodnie z reakcją:

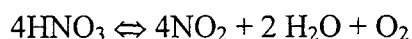


Dla efektywnego przeprowadzania procesu protonizacji, łączny czas przeprowadzonych reakcji był następujący: 120 h, 240 h i 480 h.

Przykład 3

Sposób przeprowadzania protonizacji kryształów, zwłaszcza kryształów niobianu litu LiNbO_3 lub tantalanu litu LiTaO_3 , w roztworach kwasów nieorganicznych, zwłaszcza kwasu azotowego HNO_3 lub $\text{HNO}_3\text{-D}$, prowadzi się w układzie opisanym w przykładzie 1.

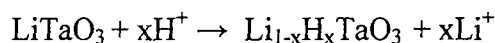
Sposób ten polega na tym, że do kolby 1 wprowadza się 60 ml stężonego 65%-owego kwasu azotowego HNO_3 oraz 8 szt. kryształów tantalanu litu LiTaO_3 o wymiarach $s = 2,5 \times 3,5 \text{ mm}^2$, $d = 0,37 \text{ mm}$. Kolbę 1 z kwasem HNO_3 i kryształami tantalanu litu LiTaO_3 podgrzewa się następnie w łaźni olejowej 2, stosując olej parafinowy z domieszką wazeliny, w temperaturze powyżej 100°C . W czasie podgrzewania, w kolbie 1 zachodzi proces refluxu zgodnie z reakcją:



Ogrzewanie kolby 1, prowadzi się pod chłodnicą zwrotną 4 ośmiokulkową (Alihna) o długości 400 mm. Powstające pary w kontakcie z chłodnicą zwrotną 4 ośmiokulkową (Alihna) ulegają skropleniu, a powstająca w wyniku tego skroplenia ciecz, ustawicznie jest zawracana z powrotem do kolby 1. Dzięki zastosowaniu chłodnicy zwrotnej 4 ośmiokulkowej (Alihna), posiadającej większą powierzchnię chłodzącą, w postaci ciągu bąbli w środku - proces chemiczny prowadzi się długotrwanie, w odpowiedniej objętości stężonego kwasu azotowego. Dla większego wychłodzenia, woda w chłodnicy zwrotnej 4 ośmiokulkowej (Alihna), przebiega we współprądzie z powstającymi gazami. Temperaturę w czasie ogrzewania roztworu utrzymuje się na zadanym poziomie 110°C , mieszczącym się w przedziale od 108°C do 113°C , który monitoruje się za pomocą termometru 6 o zakresie pomiaru do 200°C , umieszczonego tak, aby jego część zanurzeniowa, znajdowała się w całości pod powierzchnią roztworu.

Proces protonizacji prowadzi się przez 24 h. Po tym czasie, przereagowany kwas azotowy HNO_3 wymienia się na kolejną, świeżą porcję, w celu zyskania nowego źródła protonów. W trakcie trwania protonizacji, drugi układ jest zamknięty za pomocą szczelnego kranika 8. W celu wymiany przereagowanego

kwasu azotowego HNO_3 postępuje się następująco: wyciąga się z kolby 1 kryształy tantalanu litu LiTaO_3 , potem na górę chłodnicy ośmiokulkowej (Alihna) 4 zakłada się rurkę z kranikiem 5 (należy pamiętać, aby przy otwieraniu drugiego układu zamykać za pomocą kranika 5 układ pierwszy), na końcu zaś otwiera się za pomocą kranika 8 układ drugi. Z chwilą zamknięcia układu pierwszego i zwiększenia mocy grzewczej płyty wytwarza się w kolbie 1 wyższe ciśnienie i zaczyna powoli wzrastać temperatura. W momencie osiągnięcia właściwej temperatury 122°C następuje destylacja. Umiejętnie stabilizując temperaturę w zakresie od 120°C do 123°C , w trakcie już zachodzącej destylacji, dzięki operowaniu w odpowiednim momencie czujnikiem temperatury w płycie grzejnej 3, oddestylowuje się starą porcję kwasu azotowego HNO_3 . Wtedy za pomocą pipety dolewa się do kolby 1 (szyjka z lewej strony) nową porcję kwasu azotowego HNO_3 . Drugi układ za pomocą kranika 8 zamyka się, a pierwszy otwiera (nie zapominając o zmniejszeniu mocy grzewczej płyty), co prowadzi do obniżenia ciśnienia w kolbie 1 i co za tym idzie do zmniejszania temperatury. Po ustabilizowaniu się właściwej temperatury na poziomie 110°C , w której zachodzi ma protonizacja oraz mając już wymienioną porcję kwasu azotowego HNO_3 , do kolby 1 z powrotem wkłada się za pomocą pincety kryształy tantalanu litu LiTaO_3 , w ilości $n-1$, gdzie n to ilość początkowa kryształów (w omawianym przypadku jest to $8 - 1 = 7$ kryształów), po czym na końcu wkłada się termometr 6 tak, aby jego część zanurzeniowa, znajdowała się w całości pod powierzchnią roztworu. Proces protonizacji powtarza się, aż do uzyskania wartości $n = 0$ lub do momentu osiągnięcia satysfakcjonującej wymiany kationowej (protonowej), zgodnie z reakcją:



Dla efektywnego przeprowadzania procesu protonizacji, łączny czas przeprowadzonych reakcji był następujący: 120 h, 240 h i 480 h.

Uniwersytet Śląski
w Katowicach

PROREKTOR
ds. Nauki i Współpracy z Gospodarką
Atul
Prof. dr hab. Andrzej Kowalczyk