



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **250 310 A1**

4(51) C 03 B 19/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 B / 291 715 6

(22) 26.06.86

(44) 08.10.87

(71) VEB Trisola Steinach, 6406 Steinach, Tröbach 2, DD

(72) Janowski, Frank, Dr. sc.; Greiner-Bär, Gerhard, Obering. Dipl.-Ing.; Heyer, Wolfgang, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Schäfer, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung kugelförmiger poröser Gläser**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger poröser Gläser mit variierbaren Poren- und Teilchengrößen, die z. B. als Trägermaterial für Festphasensynthesen, zur Gel-Permeations-Chromatographie, für HPCL, zur Trennung von Iso- und Zyko-Paraffinen, zur Kopplung funktioneller Biopolymere von Komplexbildnern und Ionenaustauschern, als Filtrations- und Adsorptionsmaterialien, zur Anreicherung adhärrierender Zellen und als Katalysatorträger Verwendung finden. Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines ökonomischen Verfahrens zur Herstellung qualitativ hochwertiger kugelförmiger poröser Gläser mit in weiten Grenzen variierbaren Korn- und Porengrößen. Bei der erfindungsgemäßen Herstellung poröser Gläser wird zerkleinertes Alkaliborosilicatglas mit mineralischen Stoffen vereinzelt und einer differenzierten Thermobehandlung für die Formgebung und Phasentrennung unterworfen. Die Prozeßführung läßt sich so steuern, daß poröse Gläser mit variablen Teilchen- und Porengrößen hergestellt werden können.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung kugelförmiger poröser Gläser mit variierbaren Poren- und Teilchengrößen, **dadurch gekennzeichnet**, daß zerkleinerte Alkaliborosilicatgläser, vorzugsweise Natriumborosilicatgläser mit einem SiO_2 -Gehalt $> 45 \text{ Ma.-%}$ mit in einem Extraktionsmittel löslichem fein verteiltem anorganischen Stoff mineralischer oder synthetischer Art intensiv vermischt und vereinzelt werden, das Gemisch aus Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur erhitzt und anschließend in einem Temperaturbereich, der dem Entmischungsoptimum für die angestrebte Porengröße entspricht, thermisch behandelt, nachfolgend abgekühlt und die löslichen Bestandteile gelöst und extrahiert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Alkaliborosilicatglaspartikel mittels mineralischer oder synthetischer Erdalkalicarbonate, wie natürlich vorkommende Kreiden, Dolomite, Calcite, Fällungskreiden, natürliche und synthetische Zeolithe, vorzugsweise Zeolith 4A, sowie natürliche und synthetische Schichtalumosilikate, vorzugsweise Talkum, in reiner Form oder in Abmischungen zu feinteiligen anorganischen Stoffen vereinzelt werden.
3. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Korngrößen der Alkaliborosilicatglaspartikel zu anorganischem Stoff mineralischer oder synthetischer Art im Verhältnis $> 10:1$ eingestellt werden.
4. Verfahren nach den Punkten 2 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Masse der Alkaliborosilicatglaspartikel mindestens 5 Ma.-% der löslichen organischen Stoffe beigemischt werden.

Anwendungsgebiete der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger poröser Gläser mit variierbaren Poren- und Teilchengrößen, die z. B. als Trägermaterial für Festphasensynthesen, zur Gel-Permeations-Chromatographie, für HPCL, zur Trennung von Iso- und Zylo-Paraffinen, zur Kopplung funktioneller Biopolymere von Komplexbildnern und Ionenaustauschern, als Filtrations- und Adsorptionsmaterialien, zur Anreicherung adhärerender Zellen und als Katalysatorträger Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß poröse Gläser durch Extraktion der löslichen Bestandteile phasengetrennter Alkaliborosilicatgläser hergestellt werden. Die Zusammensetzung der Alkaliborosilicatgläser, die Thermobehandlung zur Phasentrennung und die Extraktionsbedingungen sind die wesentlichen Parameter, die die Hohlraumstruktur der porösen Gläser, charakterisiert durch die Porengröße, die Porengrößenverteilung, das spezifische Porenvolumen und die spezifische Oberfläche, bestimmen (F. Janowski, W. Heyer: Poröse Gläser — Herstellung, Eigenschaften und Anwendung; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982).

Nach den US-PS 2 221 709, 2 106 744, 3 923 688 liegt die Zusammensetzung von Alkaliborosilicatgläsern, die zur Phasentrennung befähigt sind, im Bereich vom 50 bis 70 Ma.-% SiO_2 , 15 bis $40 \text{ Ma.-% B}_2\text{O}_3$ und 3 bis $10 \text{ Ma.-% Na}_2\text{O}$, während nach der US-PS 3 923 533 noch höhere B_2O_3 -Gehalte in der Glaszusammensetzung möglich sind.

Die Phasentrennung entsprechender Ausgangsglaszusammensetzungen wird im allgemeinen in einem Temperaturbereich zwischen 723 und 1003 K durchgeführt. Dabei ist das Ausmaß der Phasentrennung von der Zeitdauer der Temperaturbehandlung abhängig.

Als Extraktionsmittel zur Herstellung poröser Gläser aus phasengetretenen Alkaliborosilicatgläsern eignen sich alle Lösungsmittel für die lösliche Phase, die als eine natriumreiche Boratphase charakterisiert werden kann, wie Wasser, Säuren, Alkohole, Salzlösungen oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Aus dieser allgemein bekannten Charakterisierung der Herstellung poröser Gläser wird deutlich, daß auf diesem Wege poröse Gläser mit variierbarer Hohlraumstruktur erhältlich sind, die sich zur Adsorption, Anreicherung, Trennung und Immobilisierung von biologisch aktiven Verbindungen bzw. Biopolymeren eignen (W. Haller in: Solid Phase Biochemistry — Analytical and Chemical Aspects: W. H. Scouten (Edit.), J. Wiley, New York 1983, S. 535). Für Säulen- und Reaktorfüllungen sind besonders sphärische poröse Gläser geeignet, die gute hydrodynamische Eigenschaften aufweisen.

Zur Herstellung von Kugeln aus Alkaliborosilicatgläsern wurde deshalb ein Mahlgut definierter Korngröße in einem Drehrohrfen in Gegenwart von Bornitrid oder Ruß bei Temperaturen oberhalb der Erweichungstemperatur des Glases verformt. Nach der Abtrennung von Ruß oder Bornitrid durch Siebung werden aus den erhaltenen Glaskugeln in bekannter Weise poröse Glaskugeln hergestellt (US-PS 3 843 341).

Auch die Kombination von Formgebung und Phasentrennung von Alkaliborosilicatgläsern, wie in DD-WP C03B/259554-8 beschrieben, ist mit dem Nachteil behaftet, daß in der Regel nach einer Klassierung des Glas-Ruß-Gemisches noch Rußanteile vorhanden sind, die sich durch den gesamten Herstellungsprozeß poröser Glaskugeln verschleppen. Ein nachträgliches Abbrennen des meist inaktiven Rußes von den porösen Glaskugeln kann nur bei solchen Temperaturen durchgeführt werden, die eine signifikante Veränderung der Hohlraumstruktur und der Oberflächenchemie zur Folge haben.

Die Nachteile der Verwendung der genannten Hilfsstoffe liegen darin begründet, daß Bornitrid relativ teuer ist und daß eine nachfolgende Klassierung des Gemisches Glaskugeln/Hilfsstoff ein gewisses Teilchengrößenverhältnis von Glaspartikel und abzutrennenden Hilfsstoff erfordert, um bei der Weiterverarbeitung zu porösen Glaskugeln ein sauberes Produkt zu erhalten. Weiterhin wird ein geringer Teil des Hilfsstoffes beim Erweichen der Glaspartikel an deren Oberfläche eingeschmolzen. Damit ist einerseits die Variätion der Teilchengröße der porösen Gläser stark eingeschränkt, andererseits führen bei einer schlechten Trennung Ablagerungen des Hilfsstoffes auf der Oberfläche bzw. oberflächlich eingeschmolzene Partikel des Hilfsstoffes zu Veränderungen der Oberflächeneigenschaften der porösen Glaskugeln.

In der US-PS 3 147 225 wird die Verformung körniger Glaspartikel vorgeschlagen, indem man diese durch eine strahlende Wärmezone fallen läßt, in der sie im freien Fall fließbar werden und Kugelform annehmen.

In dem DD-WP C03B/259554-8 und DD-WP B01J/269438-2 wird eine Vereinzelung des zerkleinerten Alkaliborosilicatglases durch Zerstäuben und gleichzeitigen Kontakt mit heißen Gasen beansprucht, während im DD-WP B01J/269439-0 eine Vereinzelung durch eine Flamme, ausgehend von Glasstäben, zu größeren Korngrößen der Glaskugeln führt.

Diese angegebenen Varianten, die die Verformung ohne Hilfsstoff zum Inhalt haben, sind mit dem Nachteil behaftet, daß eine relativ schnelle Abkühlung bis unterhalb der Erweichungstemperatur erfolgen muß, damit die Vereinzelung erhalten bleibt. Damit sind die Möglichkeiten der gezielten Herstellung poröser Glaskugeln mit in weiten Grenzen variierbaren Poren- und Teilchengrößen wesentlich eingeschränkt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von verunreinigungsfreien, kugelförmigen, porösen Gläsern mit in weiten Grenzen variierbaren Poren- und Teilchengrößen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Herstellung von verunreinigungsfreien, kugelförmigen, porösen Gläsern mit in weiten Grenzen variierbaren Poren- und Teilchengrößen durch Einsatz technisch vorteilhafter Hilfsstoffe zu erreichen.

Es wurde gefunden, daß kugelförmige poröse Gläser aus zerkleinerten Alkaliborosilicatgläsern, vorzugsweise Natriumborosilicatgläsern, mit einem SiO_2 -Gehalt ≥ 45 Ma.-% durch Zugabe, intensives Vermischen und Vereinzelung mit einem im Extraktionsmittel löslichen, feinteiligen anorganischen Stoff mineralischer oder synthetischer Art, Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der Erweichungstemperatur und anschließende Thermobehandlung in einem Bereich, der dem Entmischungsoptimum der eingesetzten Alkaliborosilicatgläser für die angestrebte Porengröße entspricht, Abkühlung, Lösung und Extraktion der löslichen Bestandteile hergestellt werden können.

Die Zerkleinerung der Ausgangsgläser auf Korngrößen, die den Teilchengrößen der porösen Gläser in etwa entsprechen, erfolgt nach bekannten Verfahren.

Die Vereinzelung der zerkleinerten Alkaliborosilicatgläser dient dazu, die Berührungskontakte der Glaspartikel untereinander zu verhindern und damit die Voraussetzung für die Kugelbildung zu schaffen. Sie erfolgt durch Zugabe von feinteiligen anorganischen Stoffen mineralischer oder synthetischer Art in solchen Mengen, daß eine Umhüllung der Glaspartikel gewährleistet ist.

Als besonders geeignet erwiesen sich feinteilige Erdalkalicarbonate mineralischer und synthetischer Art, wie natürlich vorkommende Kreiden, Dolomite, Calcite, Fällungskreiden sowie natürliche und synthetische Zeolithe und Schichtalumosilikate in reiner Form oder in Abmischungen.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung der Hilfsstoffe besteht darin, daß sie in den für die Extraktion üblicherweise eingesetzten Extraktionsmittel völlig löslich sind und dadurch Ablagerungen bzw. Einschmelzungen auf der Oberfläche poröser Gläser, die das Eigenschaftsbild beeinträchtigen, ausgeschlossen werden. Dadurch ist die Herstellung hochreiner kugelförmiger, poröser Gläser möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet, die für die Herausbildung von kugelförmigem Material notwendigen und für die Phasentrennung zweckmäßigen Temperaturen differenziert zu gestalten.

Vorteilhaft im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß mit den für die Extraktion üblicherweise eingesetzten Extraktionsmitteln sowohl die Hilfsstoffe, als auch die extrahierbaren Bestandteile entfernt werden.

Es ist wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren, daß das Korngrößenverhältnis des Hilfsstoffes und der Glaspartikel von $\leq 1:10$ poröse Gläser herzustellen erlaubt, die z.B. für chromatographische Trennungen von großer Bedeutung sind.

Die Masse des Hilfsstoffes soll mindestens 5% der Masse der Alkaliborosilicatglaspartikel betragen.

Erfindungsgemäß lassen sich auch nach anderen Verfahren hergestellte Alkaliborosilicatglaskugeln einer nachträglichen oder verstärkenden Phasentrennung in Gegenwart der genannten Hilfsstoffe unterziehen.

Beispiel 1

Natriumborosilicatglas-Mahlgut (Kornfraktion 0,1 bis 0,3 mm) der Zusammensetzung 70 Ma.-% SiO_2 , 23 Ma.-% B_2O_3 und 7 Ma.-% Na_2O wird mit 15 Ma.-% feingemahlener natürlicher Kreide (mittlere Korngröße $40 \mu\text{m}$) vermischt, auf 973 K 24 Stunden erhitzt und innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Glas/Kreide-Gemisch wird mit 3 N Salzsäure bei 363 bis 373 K bei einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von 1:15 5 Stunden behandelt.

Nach dem Neutralwaschen erfolgt eine 3-stündige Behandlung unter Rühren mit 0,25 N Natronlauge bei einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 bei Raumtemperatur.

Das neutralgewaschene poröse Glas wird einer Salzsäurebehandlung mit 3N Salzsäure bei einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 bei Temperaturen von 363 bis 373K über einen Zeitraum von 3 Stunden unterworfen. Nach dem Neutralwaschen und Trocknen weisen die porösen Glaskugeln häufigste Porengrößen von 100 bis 150 nm auf.

Beispiel 2

Natriumborosilicatglas-Mahlgut (Kornfraktion 0,2 bis 0,3 mm) der Zusammensetzung 70 Ma.-% SiO_2 , 23 Ma.-% B_2O_3 und 7 Ma.-% Na_2O wird mit 20 Ma.-% synthetischem Zeolith 4A vermischt, 2 Stunden auf 1373 K erhitzt und dann 24 Stunden bei 1003 K gehalten. Die Extraktion der löslichen Bestandteile erfolgt analog Beispiel 1. Das kugelförmige poröse Glas weist einen häufigsten Porendurchmesser von 90 bis 105 nm auf.

Beispiel 3

Natriumborosilicatglas-Mahlgut (Kornfraktion 0,05 bis 0,1 mm) der Zusammensetzung 46 Ma.-% SiO_2 , 46 Ma.-% B_2O_3 und 8 Ma.-% Na_2O wird mit 15 Ma.-% feingemahlenem Dolomit (mittlere Korngröße $5 \mu\text{m}$) vermischt, für eine Stunde bei 1073 K erhitzt und an Luft abgeschreckt.

Das Glas/Dolomit-Gemisch wird mit 0,5 N Salzsäure bei 363 K und einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von 1:15 behandelt und anschließend neutralgewaschen. Die häufigste Porengröße der porösen Glaskugeln beträgt 27 bis 30 nm.

Beispiel 4

Natriumborosilicatglas-Mahlgut (Korngröße 0,1 bis 0,2 mm) der Zusammensetzung 50 Ma.-% SiO_2 , 40 Ma.-% B_2O_3 und 10 Ma.-% Na_2O wird mit 12 Ma.-% Talkum (mittlere Korngröße $10 \mu\text{m}$) vermischt, für eine Stunde bei 1073 K getempert, auf 723 K abgekühlt und 6 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die Glaskugeln werden mit 0,5 N Salzsäure bei 363 K und einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von 1:15 behandelt, anschließend neutralgewaschen.

Die porösen Glaskugeln sind durch einen häufigsten Porendurchmesser von 15 bis 18 nm charakterisiert.