



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 588

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 33/157

(22) Přihlášeno 27 11 87

(21) PV 8593-87.Y

(40) Zveřejněno 10 02 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

VOZKA STANISLAV RNDr. CSc., PORSCH BEDŘICH ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy silikagelových materiálů s makroporézní strukturou

(57) Způsob přípravy silikagelu s makroporézní strukturou působením kyseliny borité nebo její směsí se solemi alkalických kovů na mikroporézní silikagel při vysokých teplotách. Produkty vykazují malou změnu v celkovém vnitřním objemu, úzkou distribuci pórů a dobré vlastnosti v modu kapalinové chromatografie.

Vynález se týká způsobu přípravy pórzních materiálů na bázi hydratovaného oxidu křemičitého (silikagelu) se středním průměrem pórů v rozmezí 10 nm až 300 nm.

Silikagel je jedním z nejpoužívanějších sorbentů v kapalinové a plynové chromatografii. Nalézá uplatnění i v chemickém průmyslu, především jako katalyzátor. Různost použití vede také k rozdílným požadavkům na velikost pórů. Řízení velikosti pórů v průběhu přípravy se dosahuje změnou hodnot pH, přidávkou solí a způsobem stárnutí primárního hydrogelu. Velikost pórů je možno ovlivňovat v rozmezí 1 nm až 10 nm.

Pro získání materiálů s větším průměrem pórů se užívají metody, které přebudovávají strukturu hydrogelu, nebo vysušeného materiálu (xerogelu). Jedná se o působení vody, vodných roztoků nebo tavenin solí při zvýšené teplotě, případně při zvýšeném tlaku. Při teplotách několikaset stupňů Celsia dochází k rozkladu mikroporézní struktury, která je nahrazena systémem pórů s jinou distribucí. Působení tavenin solí je výhodné, protože nevyžaduje oproti hydrotermálnímu zpracování vysoké tlaky. Na druhé straně má postup i řadu nevýhod. Jestliže se proces omezí na použití takových solí, které tvoří rozpustné křemičitany (solí alkalických kovů), je nutno použít vysokých teplot a vznikající materiály mají rozměry pórů v oblasti stovek nm. Je sice možno připravit materiály s menším středním průměrem (kratší zahřívání), distribuce pórů je však pro většinu aplikací neúměrně široká. Fluoridy alkalických kovů poskytují sice materiály s úzkou distribucí, jejich jedovatost omezuje značně použití v průmyslném měřítku. Některé soli s nízkou teplotou tání (Zn^{2+}) dovolují provádět účinné zpracování při nižší teplotě, tvoří však nerozpustné křemičitany, které se mohou vestavět do finální struktury.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy makroporézního silikagelu dle vynálezu, který využívá působení kyseliny borité, popřípadě v kombinaci se solemi alkalických kovů. Kyselina boritá taje při podstatně nižší teplotě než přítomné soli, které se v její tavenině rozpouštějí a zvyšují efekt působení. S dalším zvyšováním teploty dochází ke vzniku různých hydratovaných forem oxidu boritého, systém však zůstává ve formě taveniny. V tavenině H_3BO_3 se mohou rozpouštět i nečistoty obsažené v použitém silikagelu. Teplota při výrobě makroporézního silikagelu z mikroporézního silikagelu způsobem podle vynálezu leží v rozmezí od 200 do 1 000 °C. Pokud se používá směs kyseliny borité a solí alkalických kovů, je minimální obsah kyseliny borité v této směsi 10 % hmotnostních.

Připravené materiály je nutno důkladně vyprat, aby se odstranila modifikační činidla. Oxid boritý vodou hydrolyzuje na kyselinu boritou - proces je možno urychlit snížením pH. Směsné sloučeniny oxidu křemičitého a oxidu boritého jsou rovněž hydrolyticky nestabilní a vodou se rozkládají.

Materiály připravené způsobem podle vynálezu vykazují úzkou distribuci pórů. Velikost pórů je možno řídit v širokém rozmezí teplotou a složením modifikační směsi. Při použití čisté kyseliny borité dochází i při vysokých teplotách ke vzniku materiálu o velikosti pórů několik desítek nm. Přídavek solí vede ke zvětšování rozměrů pórů, pro snížení celkových energetických nároků je možno použít eutektických směsí solí. Objem pórů makroporézních materiálů je stejný, nebo je o málo nižší, než u výchozích gelů.

Provedení úpravy je jednoduché. Silikagel se smíchá s roztokem, ve kterém jsou obsaženy modifikační složky ve vhodném poměru. Po odpaření vody se směs vloží do vyhřívacího zařízení a teplota se postupně zvyšuje tak, aby bylo dosaženo rovnoměrného prohřátí celého objemu materiálu. Po skončení modifikace a zchlazení se produkt promyje vodou, povaří ve zředěné kyselině chlorovodíkové (1:10 dest. vodou) a opětně promyje vodou. Suší se a aktivuje při požadované teplotě.

P ř í k l a d 1

8 g silikagelu (Separon SGX, k.p. Laboratorní přístroje Praha) o zrnění 10 μm , středním

průměru pórů 10 nm a vnitřním objemu pórů 1,0 ml/g bylo smícháno s roztokem 3 g H_3BO_3 v methanolu. Po odpaření methanolu byl materiál zahříván na teplotu 300 °C (60 min), 500 °C (120 min) a 600 °C (120 min). Výsledný produkt vykazoval střední průměr pórů 23nm, objem pórů 0,8 ml/g a velmi úzkou distribuci bez přítomnosti pórů s průměrem menším než 3 nm.

P ř í k l a d 2

20 g silikagelu stejného typu bylo smícháno s roztokem 6 g KCL, 6 g LiCl a 4 g H_3BO_3 v horké vodě. Po odpaření vody byl vzorek zahříván na teplotu 300 °C (120 min) a 420 °C (120 min). Produkt vykazoval střední průměr pórů 22 nm, vnitřní objem 0,9 ml/g.

P ř í k l a d 3

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že směs byla zahřívána na 520 °C namísto na 420 °C. Výsledný materiál měl objem pórů 0,9 ml/g a střední průměr pórů 64 nm při úzké distribuci pórů.

P ř í k l a d 4

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že směs byla zahřívána na 600 °C namísto na 420 °C. Výsledný materiál měl objem pórů 0,8 ml/g a střední průměr pórů 200 nm se zachováním úzké distribuce.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy silikagelových materiálů s makroporézní strukturou vyznačený tím, že na mikroporézní silikagel se působí kyselinou boritou za teplot v rozmezí 200 °C až 1 000 °C.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že na silikagel se působí směsí kyseliny borité a solí alkalických kovů, s výhodou chloridů nebo síranů, přičemž směs obsahuje minimálně 10 % hmotnostních kyseliny borité.
3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že směs obsahuje dvě nebo více solí alkalických kovů, které jsou v průměru odpovídajícím eutektické směsi těchto solí.