

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 130 756

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 07 04 /P.225500/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 02 15

Opis patentowy opublikowano: 1986 04 01

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ B01J 20/30
B01D 15/08

Twórca wynalasku: Roman Lebeda

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin /Polska/

SPOSÓB MODYFIKACJI WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWYCH ADSORBENTÓW MINERALNO-WĘGLOWYCH OTRZYMYWANYCH PRZEZ PIROLIZĘ CHLORKU METYLENU

Przedmiotem wynalasku jest sposób modyfikacji właściwości powierzchniowych adsorbentów złożonych, mineralno-węglowych, otrzymywanych przez zwęglanie chlorku metylenu na powierzchni nośnika nieorganicznego.

Adsorbenty złożone, mineralno-węglowe są nowym typem sorbentów, które można wykorzystywać jako wypełnienia kolumn w adsorpcyjnej chromatografii gazowej i cieczowej oraz jako katalizatory lub ich nośniki. Można je również używać jako nośniki faz ciekłych w adsorpcyjno-absorpcyjnej chromatografii gazowej, a zwłaszcza tam, gdzie rozdział niektórych związków organicznych metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej jest możliwy tylko w tak zwanych układach z odwróconymi fazami /revers phase/, w których powierzchnia wypełnienia kolumny ma charakter apolarny. Warunek ten dotychczas spełniają sadze grafityzowane oraz niektóre sole krzemionkowe z chemicznie związanymi fazami. Sadze grafityzowane są materiałami kruchymi /słabymi mechanicznie/, natomiast adsorbenty z chemicznie związanymi fazami mogą ulegać negatywnemu działaniu faz ruchomych, na przykład hydrolizie, zmieniając przez to swe właściwości. Adsorbenty złożone, dzięki dużej odporności na działanie czynników fizycznych i chemicznych spełniają wymagania stawiane tego rodzaju sorbentem.

Sposoby otrzymywania adsorbentów mineralno-węglowych znane są między innymi z opisu patentowego ZSRR nr 314 135. Sposób według przytoczonego opisu patentowego polega na wysokotemperaturowej, w granicach 700 - 900°C, kemsacji benzenu na powierzchni żelu krzemionkowego. W metodzie znanej z opisu patentowego PRL nr 93 481 zwęglaniu poddaje się substancje organiczne, związane uprzednio fizycznie lub chemicznie z powierzchnią nieorganicznego nośnika. Jako substancje organiczne stosuje się najczęściej alkohole alifatyczne lub aromatyczne w postaci czystych indywidualów lub ich mieszanin, a jako nośnik nieorganiczny - żel krzemionkowy.

Podane wyżej sposoby posiadają jednak pewne niedogodności. Mianowicie w temperaturach około 700°C szybkość i wydajność reakcji żwęglenia jest bardzo mała, natomiast w temperaturach wyższych modyfikowany adsorbent może silnie spiekać się. Ponadto produktami reakcji żwęglenia są również substancje smoliste, słabo związane z powierzchnią nośnika, dość kłopotliwe produkty, powodujące niestabilność właściwości adsorbentów złożonych zwłaszcza pod wpływem takich czynników jak temperatura, gazowe lub ciekłe fazy ruchome w chromatografii oraz substancje adsorbowane. Powodują one ponadto zakłócenia pracy detektora w chromatografach a nawet jego uszkodzenie. Usuwanie tego rodzaju zanieczyszczeń z powierzchni adsorbentów odbywa się najczęściej przez przemywanie rozpuszczalnikami organicznymi, co stanowi bardzo żmudną i długotrwałą operację nie zapewniającą w rezultacie całkowitego efektu. Częściowym rozwiązaniem w preparatyce adsorbentów jest sposób polegający na pirolizie chlorku metylenu na powierzchni nieorganicznego nośnika. Proces można prowadzić z dowolną wydajnością oraz z dużą szybkością począwszy już od około 400°C .

Do zasadniczych natomiast niedogodności metody należy tworzenie się na powierzchni nośnika podczas żwęglenia chlorku metylenu, aglomeratów węgla, w efekcie czego powierzchnia adsorbenta staje się niejednorodna zarówno pod względem geometrycznej struktury porów jak i energii adsorpcji.

Obecnie stwierdzone, że opisane niedogodności adsorbentów złożonych uzyskanych przez pirolizę chlorku metylenu na powierzchni nieorganicznego nośnika, można usunąć stosując dodatkową obróbkę adsorbenta w podwyższonej temperaturze.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że uzyskany podanym sposobem adsorbent złożony poddaje się działaniu związków organicznych, ulegających w warunkach procesu polikondensacji lub produktami ich technicznego rozkładu przy czym proces modyfikacji adsorbentów prowadzi się w temperaturze $350-500^{\circ}\text{C}$. Jako związki organiczne ulegające polikondensacji stosuje się korzystnie alkohole alifatyczne lub inne alifatyczne związki.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie adsorbentów złożonych zawierających dowolną ilość węgla z możliwością różnicowania właściwości ich powierzchni przez zastosowanie do modyfikacji substancji o różnej budowie chemicznej oraz dzięki możliwości prowadzenia procesu dodatkowej pirolizy tych substancji w warunkach dynamicznych lub statycznych. Uzyskane sposobem według wynalazku adsorbenty złożone zachowują pierwotną wysoką wytrzymałość mechaniczną i termostabilność.

P r z y k ł a d I. Na powierzchni oszczędzając dehydroksylowanego żelu krzemionkowego /powierzchnia właściwa równa $S = 382\text{m}^2/\text{g}$ / żwęgleno chlorek metylenu. Reakcje prowadzono w reaktorze przepływowym w temperaturze 500°C . Przez złożo żelu krzemionkowego przepuszczane w strumieniu azotu pary chlorku metylenu. W tych warunkach na powierzchni modyfikowanego żelu krzemionkowego osadzone 2,46% wyżej wymienionego węgla. Powierzchnia właściwa adsorbentu złożonego wynosiła $370\text{m}^2/\text{g}$. Stosunkowo duża zawartość osadzonego węgla nie spowodowała więc istotnych zmian w strukturze porów modyfikowanego żelu krzemionkowego /mała zmiana wielkości powierzchni właściwej/. Dla porównania modyfikowano ten sam oszczędzając dehydroksylowany żel krzemionkowy alkoholem n-heptylowym. Reakcje prowadzone w autoklawie, w temperaturze 500°C , w ciągu 60 godzin. Na 15 g żelu krzemionkowego użyte 0,03 mola alkoholu. W ten sposób otrzymano adsorbent złożony zawierający 2,3% wyżej wymienionego węgla. Powierzchnia właściwa tego adsorbentu wynosiła $331\text{m}^2/\text{g}$. Oba adsorbenty złożone zawierają więc praktycznie jednakowe ilości węgla. Jednakże produkty żwęglenia n-heptanenu bardziej blokują wąskie pory modyfikowanej krzemionki niż węgiel powstały w reakcji pirolizy CH_2Cl_2 . Świadczy o tym różnica w wielkościach powierzchni właściwych obu adsorbentów złożonych.

Oсобne porcje wyjściowego adsorbentu złożonego, to jest otrzymanego przez pirolizę chlorku metylenu, modyfikowano dodatkowe alkoholem n-heptylowym i benzylowym. Reakcje prowadzono w stalowym autoklawie o pojemności 0,2 litra. Warunki reakcji: temperatura 500°C , czas - 6 godzin. Na 5 g adsorbentu złożonego użyte po 0,03 mola danego alkoholu. Porcję wyjściowego adsorbentu złożonego modyfikowano również w reaktorze przepływowym. Warunki reakcji: temperatura 400°C , czas - 3 godziny, prężność par alkoholu równa jego prężności w temperaturze wrzenia. W tych warunkach ilość węgla w adsorbencie wyjściowym wzrosła z 2,46% do 3,76%. Wszystkie zmodyfikowane adsorbenty złożone przemycano w aparacie Soxhleta N,N-dwumetyloformamidem i acetonem, po czym suszone je w 200°C . Na spreparowanych adsorbentach wyznaczano, metodą chromatografii gazowej, ciepła adsorpcji n-heksanu i chlороformu. W tabeli 1 porównano charakterystyki powierzchniowe adsorbentów.

Z porównania danych zawartych w tej tabeli wynika, że w tych samych warunkach reakcji produkty pirolizy alkoholu benzylowego bardziej efektywnie blokują wąskie pory modyfikowanego adsorbentu złożonego niż produkty zwęglania n-heptanolu. Wskutek tego adsorbent zmodyfikowany alkoholem benzylowym ma mniejszą powierzchnię $S=246\text{ m}^2/\text{g}$ niż adsorbent zmodyfikowany alkoholem alifatycznym $S=300\text{ m}^2/\text{g}$. Porównywane adsorbenty różnią się między sobą również ciepłami adsorpcji /tabl.1/. Dalsze zróżnicowanie właściwości powierzchniowych adsorbentu złożonego otrzymanego przez rozkład chlorku metylenu na powierzchni żelu krzemionkowego można zrealizować prowadząc jego dodatkową modyfikację w warunkach dynamicznych to jest w reaktorze przepływowym. W tabeli 1 podano charakterystyki powierzchniowe uzyskanego w ten sposób adsorbentu złożonego. Z danych tych wynika, że adsorbent ten posiada zupełnie inne właściwości niż adsorbenty omówione wcześniej. Okazuje się bowiem, że oadszenie dodatkowej ilości węgla na modyfikowanym wyjściowym adsorbencie złożonym powoduje wzrost jego wielkości powierzchni właściwej /do $422\text{ m}^2/\text{g}$ /. Odwrotnie jest w metodzie statycznej /w autoklawie/.

Na fig. 1 porównano chromatogramy rozdzielu węglowodorów nasyconych na adsorbencie X /chromatogram I/, adsorbencie X zmodyfikowanym n-heptanolem w reaktorze przepływowym /chromatogram II/ oraz adsorbencie X zmodyfikowanym tym samym alkoholem w autoklawie /chromatogram III/. Poszczególne piki na chromatogramach oznaczają: 1/ n-pentan, 2/ n-heksan, 3/ n-heptan, 4/ n-oktan, 5/ n-nonan. Przedstawione chromatogramy świadczą o bardzo korzystnym wpływie dodatkowej modyfikacji prowadzonej sposobem według wynalazku na właściwości rozdzielcze adsorbentu złożonego.

P r z y k ł a d II. Adsorbent złożony krzemionkowo-węglowy zawierający na powierzchni 30,46% wyżej wymienionego węgla, który otrzymano przez pirolizę CH_2Cl_2 na powierzchni żelu krzemionkowego, modyfikowano jak w przykładzie I alkoholem n-heptylowym w warunkach statycznych i dynamicznych w autoklawie i reaktorze przepływowym. Warunki reakcji w autoklawie: temperatura 400°C , czas 6 godzin. Na 3 g adsorbentu złożonego zwęglano 2 ml n-heptanolu. Po tej reakcji otrzymano adsorbent zawierający 32,47% wyżej wymienionego węgla. Modyfikację w reaktorze przepływowym prowadzono w 400°C i w ciągu 4 godzin. Prężność par alkoholu była równa jego prężności w temperaturze wrzenia. W ten sposób uzyskany adsorbent zawierał 31,68% wyżej wymienionego węgla.

W tabeli 2 porównano charakterystyki powierzchniowe spreparowanych adsorbentów. Adsorbent wyjściowy /adsorbent Y - tab. 2/ charakteryzował się bardzo wysokimi ciepłami adsorpcji, praktycznie nie mierzalnymi metodą chromatografii gazowej, przy użyciu detektora przewodnictwa cieplnego. Wskutek tego w ogóle nie może on być użyty do rozdzielców chromatograficznych. W stosunkowo wysokich temperaturach /około 200°C / na adsorbencie tym sorbuje się nieodwracalnie /lub bardzo silnie/ nawet węglowodory nasycone i aromatyczne /n-heksan, benzen itp./.

Pe modyfikacji alkoholem n-heptylowym, zarówno w autoklawie jak i reaktorze przepływowym, właściwości powierzchniowe omawianego adsorbentu znacznie polepszają się. Ciepła adsorpcji substancji testowych mają niezbyt wysokie wartości /tab. 2/. Mierzono je w zakresie temperatur 150-200°C. Z danych zawartych w tabeli 2 widać, że właściwości powierzchniowe adsorbentu złożonego zależą od metody prowadzenia dodatkowej modyfikacji - podobnie jak w przykładzie I.

W podobny sposób postępowano, stosując jako nośnik tlenek glinu Al_2O_3 .

Tabela 1

Adsorbent /modyfikator/	Powierzchnia właściwa, S m^2/g	Zawartość węgla, % C, w/w	Ciepło adsorpcji w kJ/mol	
			n-heksan	chlороform
Niemodyfikowany żel krzemionkowy	382	-	33,11	30,64
Żel krzemionkowy zmodyfikowany CH_2Cl_2 /adsorbent X/	370	2,46	36,46	30,64
Adsorbent X zmodyfikowany w autoklawie alkoholem n-heptylowym	300	10,63	35,75	34,03
Adsorbent X zmodyfikowany alkoholem benzylowym w autoklawie	246	15,95	55,01	46,06
Adsorbent X zmodyfikowany alkoholem heptylowym w reaktorze	422	3,76	33,53	31,90
Żel krzemionkowy zmodyfikowany alkoholem heptylowym w autoklawie	331	2,01	36,75	36,04

Tabela 2

Adsorbent /modyfikator/	Powierzchnia właściwa, S m^2/g	Zawartość węgla, %C, w/w	Ciepło adsorpcji w kJ/mol	
			n-heksan	chlороform
Adsorbent Y /żel krzemionkowy zmodyfikowany CH_2Cl_2 /	61	30,46	b. duże	b. duże
Adsorbent Y zmodyfikowany n-heptanolem w reaktorze	23	31,68	41,87	30,64
Adsorbent Y zmodyfikowany n-heptanolem w autoklawie	19,4	32,47	50,24	42,71

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób modyfikacji właściwości powierzchniowych adsorbentów mineralno-węglowych otrzymywanych przez pirolizę chlorku metylenowego na powierzchni nieorganicznego nośnika, z n a m i e n n y t y m, że na uzyskanym adsorbencie złożonym prowadzi się dodatkową pirolizę związków organicznych, korzystnie w około 350-500°C, ulegających w tych warunkach polikondensacji.

