DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **261 586 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 01 B 33/16**
B 01 J 20/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 303 386 2 (22) 01.06.87 (44) 02.11.88

(71) VEB Chemiewerk Bad Köstritz, Bad Köstritz, 6514, DD
(72) Aßmann, Eckhardt, Dipl.-Chem.; Blaudszun, Jürgen, Dr.-Ing.; Daßler, Bernd, Dipl.-Ing.; Pasler, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Tschritter, Hartmut, Dipl.-Chem.; Wolczynski, Dietmar, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Kieselgelen mit enger Porenradienverteilung

(55) Kieselgel, Struktur, Chromatographie, instabiles Sol, *p*H-Wert, Trocknungsbedingungen

(57) Verfahren zur Herstellung von Kieselgelen mit enger Porenradienverteilung für Anwendungen in der Chromatographie durch Gelierung des instabilen Soles, Altern, Waschen und Trocknen zum Xerogel. Erfindungsgemäß werden der *p*H-Wert des Hydrogeles und die Trocknungsparameter bis zur Erreichung des Xerogelzustandes praktisch unverändert beibehalten und die gewünschte Gelqualität maßgeblich durch Anwendung geeigneter Trocknungsbedingungen eingestellt. Dadurch werden Texturschwankungen in den Gelchargen vermieden und anwendungsspezifische Gelqualitäten direkt aus dem Hydrogel erhalten.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Kieselgelen mit enger Porenradienverteilung durch Gelierung von instabilem Kieselsol im *p*H-Bereich von 3 bis 8, Altern, Waschen und Trocknen des Hydrogeles bei Temperaturen von 90 bis 140 °C und Taupunkten von 40 bis 95 °C, **dadurch gekennzeichnet,** daß die dem Hydrogel bei seiner Gelierung erteilte *p*H-Bedingung sowie die Trocknungsparameter, insbesondere Temperatur und Taupunkt der mit dem Hydrogel in Kontakt gebrachten Trocknungsluft, bis zur Erreichung des Xerogelzustandes praktisch unverändert beibehalten werden, wobei die Höhe des *p*H-Wertes und die Höhe der Temperatur und des Taupunktes in Abhängigkeit von den für den jeweiligen Anwendungsfall erforderlichen Porenradius der engen Verteilung variierbar eingestellt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselgelen mit enger Porenradienverteilung, die vorzugsweise für chromatographische Anwendungen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Kieselgelen erfolgt im allgemeinen durch Gelierung eines instabilen Kieselsoles, Altern, Waschen und Trocknen des Hydrogeles zum Xerogel. Die für den jeweiligen Anwendungsfall erforderliche Porenstruktur der Kieselgele wird dabei in Abhängigkeit von den bei der Umsetzung wirkenden Parametern, wie z. B. Konzentration der Ausgangslösungen, Gelier-*p*H-Wert des Hydrogeles, Synärese- und Waschbedingungen des Hydrogeles, eingestellt. Dementsprechend werden engporige Kieselgele (z. B. DD-PS 235624, DD-PS 122131, DE-OS 1667669) oder weitporige Kieselgele (DD-PS 45067, DE-OS 2127649) erhalten.
Es ist bekannt, daß die Porenweite des Kieselgeles durch eine spezielle Wahl des *p*H-Wertes bei der Waschung beeinflußbar ist (DE-OS 1567561). Dabei werden jedoch Gele mit breiteren Porenradienverteilungen und entsprechenden Schwankungen in ihrer Reproduzierbarkeit erhalten.
Da für verschiedene Anwendungsfälle aber eine möglichst einheitliche Porenstruktur sowie eine hohe Reproduzierbarkeit von Charge zu Charge erforderlich sind, werden Vorprodukte zur Gelherstellung nach der DE-OS 2647701 zusätzlich einem Größenklassierungsverfahren unterworfen.
Verfahren zur Herstellung von Kieselgelen mit modifizierbarer Porosität (DE-OS 2633198, DE-OS 2220509, DE-AS 1940093, DE 2127649, DE-OS 1667669) erfordern einen hohen verfahrenstechnischen Aufwand bzw. sind energieintensiv.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kieselgelen mit enger Porenradienverteilung, wordurch die für den jeweiligen Anwendungsfall erforderliche einheitliche Porenstruktur reproduzierbar eingestellt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Kieselgelen mit enger Porenradienverteilung zu entwickeln, durch das auf verfahrenstechnisch einfache und ökonomisch rentable Weise sowohl engporige als auch weitporige Produkte gezielt erhalten werden.
Die Aufgabe wird gelöst, indem durch Gelierung von instabilem Kieselsol im *p*H-Bereich von 3 bis 8, Altern, Waschen und Trocknen des Hydrogeles bei Temperaturen von 90 bis 140 °C und Taupunkten von 40 bis 95 °C erfindungsgemäß die dem Hydrogel bei seiner Gelierung erteilte *p*H-Bedingung sowie die Trocknungsparameter, insbesondere Temperatur und Taupunkt der mit dem Hydrogel in Kontakt gebrachten Trocknungsluft bis zur Erreichung des Xerogelzustandes praktisch unverändert beibehalten werden, wobei die Höhe des *p*H-Wertes und die Höhe der Temperatur und des Taupunktes in Abhängigkeit von den für den jeweiligen Anwendungsfall erforderlichen Porenradius der engen Verteilung variierbar eingestellt wird.
Wesentlich für die Erfindung ist, daß der sich infolge des gewählten Gelier-*p*H-Wertes des Hydrosoles während der Synärese im Hydrogel selbsttätig einstellende *p*H-Wert bei der Waschung praktisch unverändert beibehalten wird. Die Höhe des Gelier-*p*H-Wertes wird dabei in Abhängigkeit vom gewünschten *p*H-Wert des Xerogeles und dem herzustellenden Geltyp (weit-, mittel- oder engporig) eingestellt, wobei bekannt ist, daß im schwach alkalischen Bereich großporige und im sauren Bereich engporige Kieselgele erhalten werden.
Ebenso wesentlich für das Einstellen einer engen Porenradienverteilung ist das Konstanthalten der Trocknungsbedingungen. Die Abhängigkeit wichtiger Strukturparameter des Xerogeles vom Taupunkt der mit dem Hydrogel kontaktierenden Trocknungsluft bei Konstanthaltung der Hydrogelqualität (Synäresewasser-*p*H-Wert 7,5 ± 0,2) und der Trocknungstemperatur (105 ± 2 °C) ist in der Abbildung 1 dargestellt. es ist ersichtlich, daß unter gleichen *p*H-Bedingungen des Hydrogeles in

Abhängigkeit vom Taupunkt der Trocknungsluft Xerogele mit unterschiedlicher Struktur erhalten werden können. Dieses Ergebnis war insofern überraschend, als daß zur Herstellung von Kieselgelen gemäß dem Stand der Technik zwar genaue Regime zur Durchführung des Verfahrens-Naßteiles (Ausgangsstoffe, Gelierung, Synärese, Wässerung) vorgeschrieben werden, aber die strukturbildende Wirkung der Trocknung nicht im gleichen, erforderlichen Maß berücksichtigt wird, wie das bei der erfindungsgemäßen Lösung gewährleistet ist.
Das Hydrogel liegt aufgrund der üblichen Technologien zu seiner Herstellung häufig in einem breiten Körnungsspektrum vor — einer für die Herstellung von Kieselgelen mit vereinheitlichter Struktur ungünstigen Voraussetzung. Das erfindungsgemäße Verfahren liefert auch unter dieser Bedingung Xerogele mit enger und gut reproduzierbarer Porengrößenverteilung und entspricht damit den Belangen der Betriebspraxis.
Die erfindungsgemäß hergestellten Kieselgele eignen sich als Trägermaterial für chromatographische Stofftrennungen und andere spezielle Anwendungen, die eine möglichst einheitliche und gut reproduzierbare Porenstruktur des Kieselgeles erfordern.

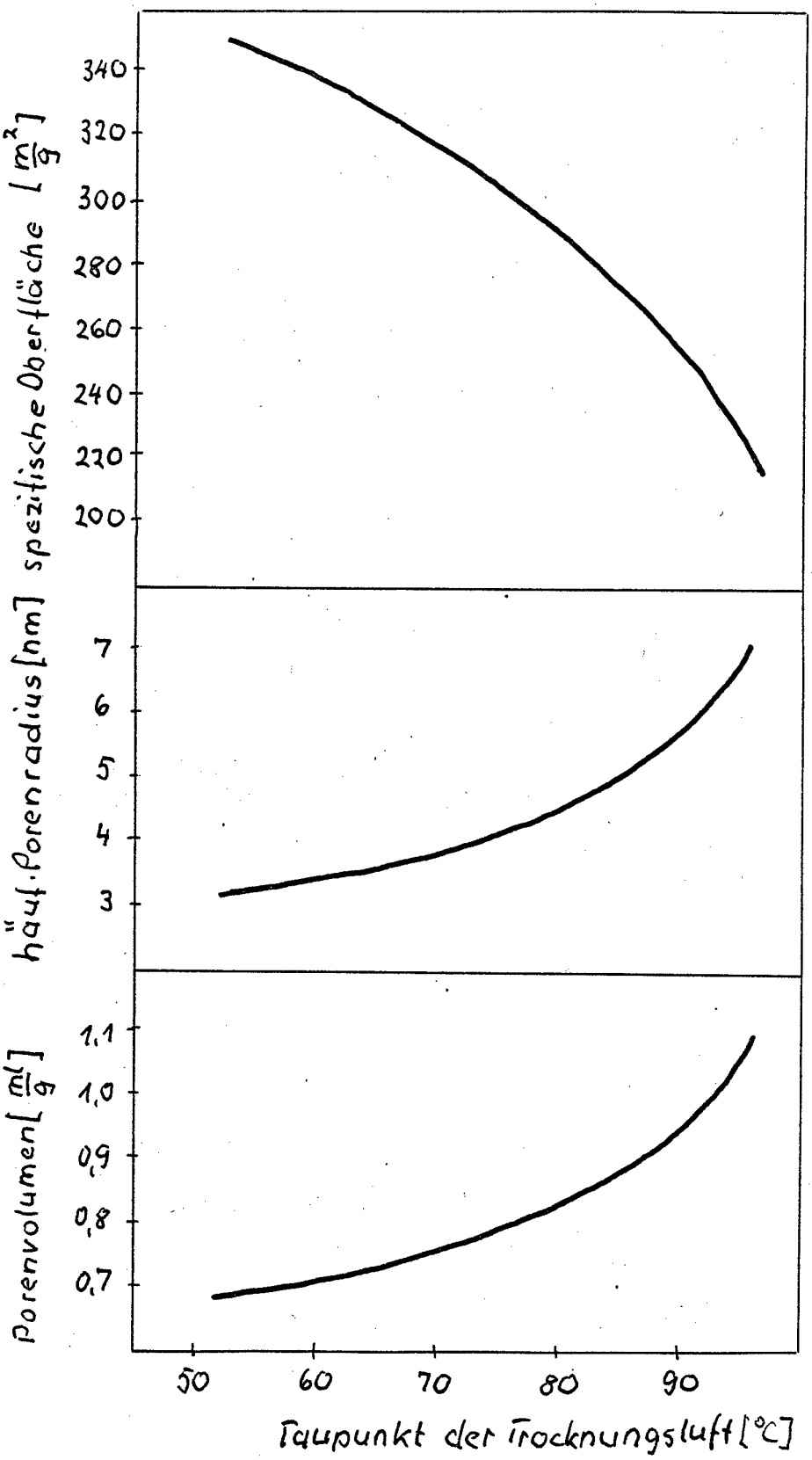
Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
Durch Umsetzung von technischer Natronwasserglaslösung (SiO_2-Gehalt 26,2%, SiO_2/Na_2O-Molverhältnis 3,35) mit stark sauren Kationenaustauscher der H-Form hergestelltes instabiles Sol der Dichte 1,060 g/ml (20°C) und des *p*H-Wertes von 2,6 wurde durch Zusatz von 5%igem Ammoniakwasser in einer Mischvorrichtung auf den *p*H-Wert von ca. 6,6, entsprechend einer Gelierzeit von 5 bis 8 s eingestellt. Nach einer Standzeit des Hydrogeles von 24 h wurde im Synäresewasser ein *p*H-Wert von 7,6 gemessen. Das Hydrogel wurde anschließend mit ammoniakalischem Wasser des *p*H-Wertes von 7,6 ± 0,2 durch 5 Aufgaben von je 1 Stunde gewaschen. Das Hydrogel wurde in einer ca. 8 cm dicken Schicht, die von der Trocknungsluft durchströmt wurde, getrocknet. Die Trocknungsluft hatte eine Temperatur von 104 ± 2°C und einen Taupunkt von 85 ± 2°C und wurde durch Regeleinrichtungen konstantgehalten.
Es wurde ein Xerogel mit dem häufigsten Porenradius von 4,9 nm bei enger Porenradienverteilung und einem Porenvolumen von 0,89 ml/g erhalten. Die Porenradienverteilung dieses Geles ist in der Abbildung 2, Kurve 1 dargestellt.
Zum Vergleich ist in der Kurve 2 die repräsentative Porenradienverteilung eines technischen Kieselgeles angegeben, das durch Gelieren von ionenausgetauschtem Kieselsol beim *p*H von ca. 3,5, Einstellung des Hydrogeles auf den *p*H-Wert von ca. 9,5 durch entsprechendes Wässern mit ammoniakalischem Wasser und Trocknung unter Vakuum hergestellt wurde.
Es ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäß hergestellte Gel eine wesentlich engere Porenradienverteilung, d. h. eine wesentlich einheitlichere Porenstruktur aufweist, was auf die Anwendung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens zurückgeführt wird.

Beispiel 2
Durch Umsetzung von technischer Natronwasserglaslösung mit 12%iger Schwefelsäure wurde ein instabiles Sol der Dichte 1,14 g/ml (20°C) und des *p*H-Wertes von 3,3 hergestellt.
Die Gelierung erfolgte durch Stehenlassen des Soles bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Tagen. Im Synäresewasser des Hydrogeles wurde ein *p*H-Wert von 3,4 gemessen. Das Hydrogel wurde zerkleinert und mit schwefelsaurem Wasser des *p*H-Wertes von 3,4 ± 0,1 auf die übliche Weise sulfatfrei gewaschen und gemäß Beispiel 1 bei einem Taupunkt von 87 ± 2°C getrocknet. Das erhaltene Xerogel hatte einen häufigsten Porenradius von 2,2 nm und ein Porenvolumen von 0,67 ml/g.
Ein anderer Teil des gleichen Hydrogeles wurde bei einem Taupunkt der Trocknungsluft von 50 ± 2°C getrocknet. Es wurde ein Xerogel mit dem häufigsten Porenradius von 1,2 nm und einem Porenvolumen von 0,41 ml/g erhalten.
Beide Xerogele wiesen eine sehr enge Porenradienverteilung auf.

261.586

Abb. 1



DT 27 07. 449067

261586

Abb.2

