



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr 93 481

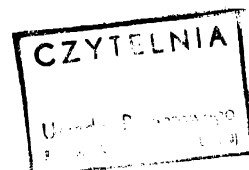
Int. Cl.³ B01D 15/08

Zgłoszono: 01.06.79 (P. 216070)

Pierwszeństwo: —

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.81

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1983



Twórcy wynalazku: Roman Leboda, Andrzej Waksmundzki, Jadwiga Skubiszewska

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

Sposób otrzymywania adsorbentów złożonych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania adsorbentów złożonych, przez zwęglanie substancji organicznych na powierzchni nieorganicznego nośnika, będący udoskonaleniem patentu nr 93 481.

Adsorbenty złożone, zwłaszcza krzemionkowo-węglowe, znalazły szerokie zastosowanie w chromatografii gazowej i przede wszystkim w wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Mogą one być używane również jako katalizatory względnie ich nośniki, jak również do selektywnej adsorpcji różnych substancji.

Według patentu nr 93 481, adsorbenty złożone wytwarza się przez zwęglanie na powierzchni nieorganicznego nośnika, substancji organicznych związanych fizycznie z powierzchnią nośnika, przy czym proces prowadzi się w obecności katalizatora.

Jako substancje organiczne stosuje się, najkorzystniej alkohole aromatyczne lub alifatyczne w postaci czystych indywiduów lub ich mieszanin, a jako nośnik nieorganiczny najlepiej żel krzemionkowy. Katalizatorami w sposobie według patentu głównego są jony metali, zwłaszcza jony żelazowe. Reakcję prowadzi się w temperaturach powyżej 300°C. Sposób ten pozwala na uzyskanie mechanicznie trwałych adsorbentów charakteryzujących się dużą selektywnością, dzięki czemu nadają się one szczególnie do rozdziałów o różnym charakterze chemicznym metodą chromatografii gazowej.

Adsorbenty wytworzone opisanym sposobem, ze względu na stosunkowo jednolitą strukturę posiadają znacznie ograniczoną stosowalność, zwłaszcza w procesach selektywnej adsorpcji. Ponadto według tego sposobu nie zwęglają się niekiedy całkowicie substancje pirolizowane.

Opisane niedogodności eliminuje sposób według wynalazku, którego istota polega na zwęglaniu substancji organicznych na powierzchni nieorganicznego nośnika, korzystnie żelu krzemionkowego w obecności tlenku kobaltawo-kobaltowego, osadzonego na nośniku organicznym, jako katalizatora reakcji.

Adsorbenty wytworzone sposobem według wynalazku, posiadają powierzchnię mozaikowo pokrytą warstwą węgla oraz tlenkiem Co_3O_4 . Charakteryzują się one dużą wytrzymałością mechaniczną. Właściwości powierzchniowe adsorbenta złożonego można regulować poprzez zastosowanie do reakcji pirolizy substancji organicznych o różnych wielkościach cząstek, umożliwiających

zapełnienie objętościowe cząstkami węgla tylko niektórych o wybranej średnicy, porów znajdujące się na powierzchni modyfikowanego adsorbenta. Oprócz tego właściwości te można regulować poprzez nanoszenie na powierzchnię odpowiednich ilości Co_3O_4 oraz prażenie uzyskanego w ten sposób adsorbenta w odpowiedniej temperaturze.

Adsorbenty uzyskane opisanym sposobem nie posiadają substancji smolistych. Struktura mozaikowa adsorbentów, zwiększa ich selektywność adsorpcyjną, dzięki skrajnie różnym właściwościom Co_3O_4 i węgla.

Sposób wytwarzania adsorbentów złożonych o zróżnicowanych właściwościach objaśniają przykłady.

Przykład I. Na porcję częściowo zdehydroksylowanego żelu krzemionkowego o powierzchni właściwej $S = 400 \text{ m}^2/\text{g}$ i frakcji ziarna $0,15\text{--}0,30 \text{ mm}$, nanoszono w różnych ilościach wodny roztwór $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Po odparowaniu roztworu, adsorbenty suszono, a następnie prażono w 700°C w ciągu 4 godzin. W ten sposób otrzymano serię adsorbentów zawierających na powierzchni kolejno: 0,25, 0,51, 5,1% Co_3O_4 . Następnie na adsorbentach tych zwęgłano alkohol n-oktylowy. Reakcję prowadzono w autoklawie stalowym o pojemności 0,21, w temperaturze 400°C w ciągu 6 godzin. Na 15 g adsorbenta użyto 30 ml alkoholu. W tych warunkach następowało zwęglanie alkoholu. Dla porównania prowadzono reakcję pirolizy n-oktanolu na żelu krzemionkowym nie zawierającym na powierzchni tlenku Co_3O_4 . Po modyfikacji w autoklawie adsorbenty przemywano rozpuszczalnikami organicznymi, a następnie suszono je w temperaturze 200°C . Właściwości uzyskanych adsorbentów złożonych podano w tabeli I.

Z danych zawartych w tej tabeli wynika, że tlenek Co_3O_4 korzystnie wpływa na reakcje zwęglania alkoholi, zwiększając stopień przemiany alkoholu w węgiel, ponadto ilość osadzonego węgla na powierzchni można regulować poprzez osadzanie na nośniku różnych ilości tlenku Co_3O_4 . Węgiel gromadzi się przede wszystkim w największych porach modyfikowanego adsorbenta, wskutek czego następuje ujednorodnienie geometrycznej struktury jego powierzchni. Dla porównania zachodzących w strukturze porów adsorbentów przed i po modyfikacji węglem, w tabeli I podano wartości promieni dominujących porów. Wartości w nawiasach odnoszą się do adsorbentów nie modyfikowanych warstwą węgla.

Przykład II. Na zdehydroksylowany żel krzemionkowy (używany w przykładzie I) nanoszono $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w takiej ilości, aby zawierał on po wyprażeniu 0,25% Co_3O_4 . Po impregnacji azotanem kobaltowym i po wysuszeniu adsorbent prażono w temperaturze 630°C , a następnie zwęgłano na jego powierzchni n-oktanol, w sposób analogiczny jak w przykładzie I, po czym przemywano go rozpuszczalnikami organicznymi. Właściwości uzyskanego adsorbenta podano w tabeli I (adsorbent V).

Z porównania charakterystyk dla adsorbentu I i V (jednakowe zawartości Co_3O_4) widać, że ilość osadzonego węgla na powierzchni modyfikowanego adsorbenta można regulować również poprzez dobór odpowiedniej temperatury prażenia azotanu, którym impregnuje się adsorbent.

Przykład III. Na żel krzemionkowy o powierzchni właściwej $S = 30 \text{ m}^2/\text{g}$ nanoszono w sposób opisany w przykładzie I tlenek Co_3O_4 w ilości 0,25% w/w. Następnie zwęgłano na nim n-oktanol, podobnie jak w przykładzie I. Uzyskano w ten sposób adsorbent, który w tabeli II oznaczono symbolem VI. Następnie adsorbent ten ponownie modyfikowano alkoholem n-oktylowym. Uzyskano w ten sposób adsorbent VII (tabela II). Dla porównania efektów modyfikacji prowadzono również pirolizę n-oktanolu na żelu krzemionkowym nie zawierającym domieszek tlenku kobaltowo-kobaltowego. Na takim adsorbencie alkohol nie zwęglął się.

Z danych zawartych w tabeli II wynika, że tlenek Co_3O_4 osadzony na nośniku nie traci swej aktywności w reakcji pirolizy alkoholu, dlatego można na nim ponownie prowadzić takie reakcje. W wyniku tego następuje dalsze nawęglanie adsorbentu złożonego. Przyrost masy węgla osadzonego na adsorbencie VI jest prawie dwukrotny.

Przykład IV. Na czystym żelu krzemionkowym o wielkości powierzchni właściwej $S = 200 \text{ m}^2/\text{g}$ zwęgłano alkohol n-oktylowy (w warunkach opisanych w przykładzie I). Alkohol ten nie uległ pirolizie. Po tym na adsorbent ten nanoszono azotan kobaltawy, uzyskując (po wyprażeniu) adsorbent zawierający 0,25% w/w Co_3O_4 . Na adsorbencie tym następnie zwęgłano n-oktanol i alkohol fenyloetylowy. Alkohole te ulegały zwęglaniu. Charakterystyki właściwości uzyskanych

adsorbentów podano w tabeli III. Z danych zawartych w tej tabeli wynika, że ilość osadzonego węgla na powierzchni modyfikowanego adsorbenta zależy od charakteru chemicznego alkoholu użytego do reakcji pirolizy.

Tabela I

Adsorbent	% Co_3O_4 w/w	Powierzchnia właściwa $S, \text{m}^2/\text{g}$	Zawartość węgla % C w/w	Stopień przemiany %	Promień porów A
Żel krzemionkowy niemodyfikowany Co_3O_4	0	164	3,31	6,0	58 /28/
I	0,25	131	5,7	10,4	72 /20,32/
II	0,51	143	6,00	11,0	71 /20,34/
III	1,02	151	7,55	13,8	71 /20,29/
IV	5,1	—	21	38,3	— /20,32/
V	0,25	156	4,3	7,8	52,61 /43,54/

Tabela II

Adsorbent	% Co_3O_4	Zaw. węgla % C w/w	Stopień przemiany %	S m^2/g
VI	0,25	2,02	3,68	43
VII	0,25	4,2	3,8	39

Tabela III

Adsorbent	% Co_3O_4	% C	S m^2/g	Stopień przemiany %
VIII (n-oktanol)	0,25	0,4	191	1,06
IX (alk. fenylo-etyl.)	0,25	2,9	175	5,28

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania adsorbentów złożonych przez zwęglanie substancji organicznych na powierzchni nieorganicznego nośnika, w obecności katalizatora, według patentu nr 93 481, **znamienny** tym, że jako katalizator stosuje się tlenek kobaltowo-kobaltowy Co_3O_4 .