



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

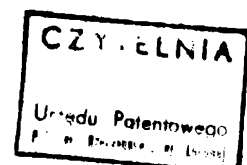
Int. Cl.³ C09C 3/08
C01B 33/157

Zgłoszono: 22.10.80 (P. 227450)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 21.08.81

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984



Twórcy wynalazku: Roman Leboda, Marek Pielach

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

Sposób chemicznej modyfikacji struktury porowatej żeli krzemionkowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji tekstury i struktury szkieletu żeli krzemionkowych, przez reakcje powierzchniowe substancji chemicznych z żelom krzemionkowym stanowiącym nośnik.

Modyfikowane związkami chemicznymi żele krzemionkowe wykorzystywane są szeroko w chromatografii oraz w przemyśle, między innymi jako wypełniacze polimerów i smarów technicznych, a także w przemyśle gumowym. O ich przydatności decyduje struktura szkieletu żelu krzemionkowego oraz stopień zestryfikowania jego powierzchni.

Według dotychczas znanych metod, modyfikację chemiczną centrów adsorpcyjnych żeli krzemionkowych przeprowadza się za pomocą alkoholi, co znane jest między innymi z opisów patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 2 657 149, 2 736 668, 2 739 074–2 739 078, 2 757 098, 2 736 669 lub przez obróbkę parą wodną. W wyniku stosowania alkoholi, w podwyższonych temperaturach grupy hydroksylowe żeli krzemionkowych reagują z cząsteczkami alkoholi tworząc powierzchniowe związki typu estrów. Wskutek tego hydrofilowa powierzchnia żelu krzemionkowego staje się — w zależności od warunków prowadzenia reakcji, to jest temperatury, rodzaju i ilości alkoholu — całkowicie lub częściowo hydrofobowa. Reakcje estryfikacji prowadzi się zwykle w autoklawach wysokociśnieniowych. Stwierdzono również (Polish J.Chem., **52**, 1479/1978, Chem. Anal., **23**, 935/1978) iż powierzchniowym reakcjom alkoholi towarzyszą procesy dodatkowe, powodujące zmiany w strukturze szkieletu żelu krzemionkowego. W ten sposób uzyskuje się doskonałe adsorbenty lub nośniki faz ciekłych dla preparatywnego rozdzielania metodą chromatografii gazowej wielu skomplikowanych mieszanin węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz wielopierścieniowych.

Opisany sposób modyfikacji posiada jednak pewne niedogodności. Alkohole w podwyższonych temperaturach podczas reakcji z żelami krzemionkowymi najczęściej zwęglają się. Tworzy się wówczas adsorbent krzemionkowo-węglowy. Ponadto modyfikacja żeli krzemionkowych nie zawsze prowadzi do zwiększenia objętości ich porów.

Drugi znany sposób modyfikacji, polegający na obróbce parą wodną w podwyższonych temperaturach powoduje wprawdzie ujednorodnienie i zwiększenie objętości porów pierwotnego

żelu krzemionkowego oraz zmniejszenie wielkości jego powierzchni właściwej, to jednak posiada tę niedogodność, że w wyniku tak prowadzonej obróbki nie następują żadne zmiany w chemicznej strukturze powierzchni żelu krzemionkowego. Ponadto proces modyfikacji parą wodną jest bardzo często trudny do kontrolowania, zwłaszcza gdy prowadzony jest na skalę przemysłową, w dużych uciążliwych w obsłudze stalowych autoklawach. Urządzenia takie posiadają zwykle dużą bezwładność cieplną i trudno jest precyzyjnie regulować temperaturę i czas reakcji. Trudności te wzmagają się w przypadku modyfikacji polidyspersyjnych i wąskoporowatych żeli krzemionkowych, w których reakcje dekontensacji i rekondensacji kwasu krzemowego przebiegają szybko. Reakcje takie są odpowiedzialne za proces zmiany tekstury szkieletu żeli krzemionkowych.

Sposób według wynalazku usuwa opisane niedogodności umożliwiając uzyskanie adsorbentów o pożądanej teksturze i strukturze szkieletu oraz pożądanym stopniu estryfikacji powierzchni.

Istota sposobu według wynalazku polega na prowadzeniu reakcji modyfikacji mieszaniną alkoholu i wody w stosunku ilościowym równym lub większym od 1 : 7, w temperaturze 100–500°C, korzystnie przy podwyższonym ciśnieniu par substancji modyfikującej. Właściwości estryfikowanego żelu krzemionkowego regulować można dodatkowo temperaturą reakcji, czasem prowadzenia procesu, rodzajem alkoholu oraz składem ilościowym użytej mieszaniny.

Sposób według wynalazku pozwala zwiększać i ujednolicać wielkości średnic globul oraz zmniejszać wielkość powierzchni właściwej żeli krzemionkowych, ich właściwości mechaniczne, adsorpcyjne, dyfuzyjne i inne.

Sposób modyfikacji właściwości żeli krzemionkowych wyjaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. Do modyfikacji użyto wąskoporowaty żel krzemionkowy firmy Macherey Nagel (RFN) o frakcji ziarna 0,15–0,30 mm. Reakcje prowadzono w autoklawie własnej konstrukcji o pojemności 1 litra. Warunki reakcji: temperatura 250°C, czas 6 godzin. Osobne porcje żelu krzemionkowego modyfikowano w autoklawie parą wodną, czystymi alkoholami: metylowym, n-propylowym i n-heksylowym oraz mieszaninami danego alkoholu i wody. Na 50 g żelu krzemionkowego używano 1 mol wody lub alkoholu. Skład stosowanych mieszanin alkohol-woda był następujący: 0,25, 0,5 i 0,75 mola danego alkoholu oraz 0,75, 0,5 i 0,25 mola wody, tak aby całość stanowiła 1 mol.

Żele krzemionkowe po modyfikacji w autoklawie przemywano czterochlorkiem węgla w aparacie Soxletta, a następnie suszono w 110°C przez 3 godziny w atmosferze powietrza. Powierzchnię właściwą S adsorbentów mierzono metodą niskotemperaturowej adsorpcji par argonu, zaś rzeczywisty ciężar właściwy — metodą helową. Z danych tych wyliczono w odpowiedni sposób średnice D globul — elementów składowych szkieletu żeli krzemionkowych.

W tabeli I porównano wartości S i D dla adsorbentów uzyskanych w powyżej opisanym sposobie. Poszczególne adsorbenty zestawione w tabeli różnią się między sobą wielkością powierzchni właściwej S oraz średnicą globul D . Zastosowanie do modyfikacji mieszanin danego alkoholu z wodą pozwala preparować adsorbenty o pośrednich właściwościach pomiędzy właściwościami żelu krzemionkowego modyfikowanego alkoholem i wodą. Właściwości żelu krzemionkowego zależą również od rodzaju alkoholu użytego do modyfikacji (tabela I). Stwierdzono również, że wielkości S i D żelu krzemionkowego zależą nie tylko od stosunku ilości alkoholu i wody użytych do reakcji lecz również od ogólnej ilości modyfikatorów. Ilustruje to następny przykład.

Przykład II. W tabeli II porównano właściwości żeli krzemionkowych otrzymanych w identycznych warunkach jak w przykładzie I. Zmieniano tylko ilości n-propanolu i wody użytych do modyfikacji 50 g wyjściowego żelu krzemionkowego. W nawiasach podano odpowiednie wartości S i D dla żeli krzemionkowych uzyskanych przy użyciu mniejszych ilości reagentów; stosunki ilości tych substancji były jednakowe. Z porównania tych danych widać, że zastosowanie do reakcji modyfikacji żelu krzemionkowego różnych ilości reagentów przy tych samych stosunkach daje możliwość preparatyki adsorbentów o zróżnicowanych właściwościach.

Opisanym sposobem można uzyskać adsorbenty o różnym stopniu estryfikacji. Ze wzrostem ilości alkoholu w mieszaninie z wodą rośnie stopień estryfikacji powierzchni modyfikowanego żelu krzemionkowego. Ponadto sposobem według wynalazku można preparować adsorbenty o pożądanej strukturze geometrycznej porów, posiadające powierzchnię hydrofilową. Realizuje się to poprzez dodatkową obróbkę wodą w podwyższonych temperaturach rzędu 70–100°C zestryfikowanego żelu krzemionkowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób chemicznej modyfikacji struktury porowatej żeli krzemionkowych, przez działanie związków chemicznych na powierzchnię nośnika, **znamienny tym**, że reakcję modyfikacji prowadzi się mieszaniną alkoholu i wody w stosunku ilościowym równym lub większym od 1 : 7 w temperaturze 100–500°C, korzystnie przy podwyższonym ciśnieniu par substancji modyfikującej.

T a b e l a I

Skład modyfikatora w molach		Modyfikator					
		metanol-woda		propanol-woda		heksanol-woda	
alkohol	woda	S m ² /g	D Å	S m ² /g	D Å	S m ² /g	D Å
1	0	190,3	168	290,4	104	316,3	116
0,75	0,25	160,3	299	136,3	187	138,3	221
0,50	0,50	97,1	379	94,7	287	52,3	587
0,25	0,75	54,5	612	41,8	725	30,7	1091
0	1	18,6	1543	18,6	1543	18,6	1543

T a b e l a II

Skład w molach		S, m ² /g	D, Å
propanol	woda		
3	3	199,6	180
(0,5)	(0,5)	(94,7)	(287)
4,5	1,5	268,5	121
(0,75)	(0,25)	(136,3)	(187)
1,5	4,5	68,6	432
(0,25)	(0,75)	(41,8)	(725)
3	0	270,7	131
1	0	290,4	104