

(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 283 701 A7**



Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 J 20/30

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD B 01 J / 320 092 5

(22) 26.09.88

(45) 24.10.90

(71) siehe (73)

(72) Eppert, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Höring, Renate, Dipl.-Chem.; Pügner, Helga; Schinke, Irene, Dipl.-Chem.,
DD

(73) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung organisch modifizierter Silikagele**

(55) organisch modifizierte Silikagele; Alkylalkoxysilane Arylalkoxysilane; Adsorbentien; Enzymträger;
Kompaktphasen; Chromatographie; Silanüberschuß; Druckreaktor; Durchmesser-/Höhenverhältnis

(57) Die Erfindung betrifft die Modifizierung von Silikagelen durch Umsetzung mit Alkyl- oder Arylalkoxysilanen. Die Produkte eignen sich als Adsorbentien, Enzymträger und als Kompaktphasen für die Chromatographie. Die Silikagele werden erfindungsgemäß mit einem das gesamte Gel bedeckenden Überschuß der flüssigen Silane auf Temperaturen von 200 bis 360 °C erhitzt, anschließend mit Waschflüssigkeiten perkoliert und getrocknet. Die Reaktion erfolgt in einem heizbaren Druckreaktor, der ein Durchmesser-/Höhenverhältnis von 1:2,5 bis 1:6 aufweist, am Deckel und Boden mit verschließbaren Produkteintrags- und Produktaustragsöffnungen versehen ist, sich zur unteren Öffnung hin konisch verengt und seitlich am Konus ein Bodenventil trägt, das durch eine Edelmetallfritte mit Stützsieb geschützt ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Silikagele durch Umsetzung derselben mit Alkyl- oder Arylalkoxysilanen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Silikagele mit einem das gesamte Gel bedeckenden Überschuß der flüssigen Silane auf Temperaturen von 200 bis 360°C erhitzt, anschließend unter Druck mit Waschflüssigkeiten perkolliert und schließlich unter Hindurchleiten von Inertgas getrocknet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man sowohl mono-, die- als auch trifunktionelle Alkoxysilane mit unterschiedlichen, auch gemischten, Kohlenwasserstoffsubstituenten einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Perkolationsflüssigkeiten vorzugsweise Methanol, Ethanol und Toluol verwendet.
4. Vorrichtung zur Herstellung organisch modifizierter Silikagele, bestehend aus einem bis 400°C heizbaren Druckreaktor, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieser ein Durchmesser-/Höhenverhältnis von 1:2,5 bis 1:6 aufweist, am Deckel und Boden mit verschließbaren Produkteintrags- und Produktausstragsöffnungen versehen ist, sich zur unteren Öffnung hin konisch verengt und seitlich am Konus ein Bodenventil trägt, das durch ein Edelmetallfritte mit Stützsieb geschützt ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Modifizierung von Silikagelen mit flüssigen Alkoxysilanen, wodurch Träger bzw. Kompaktphasen herstellbar sind, die in der Chromatographie allgemein angewendet werden können und sich insbesondere durch hohe Reinheit und hohe Bedeckungsgrade an direkt gebundenen Kohlenwasserstoffresten auszeichnen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Silikagele lassen sich mit Halogensilanen, Alkoxysilanen oder in anderer Weise durch organische Reste derivatisieren (DE-OS 2313073).

Meist verwendet man Lösungen von Chlorsilanen in organischen Lösungsmitteln, aber auch Arbeitsweisen mit gasförmigen Silanen sind bekannt (DE-OS 1951 620). Chlorsilane stellen sehr reaktionsfähige, äußerst feuchteempfindliche Produkte dar. Sie erfordern ein Entfernen des Chlorwasserstoffs während der Reaktion, z. B. durch Zusatz von Basen. Die sich dabei bildenden Salze machen längere Waschprozeduren notwendig, ohne daß die Gewähr für eine völlige Reinigung gegeben ist. Alkyl- oder Arylalkoxysilane sind reaktionsträge und erfordern zur Umsetzung bei der bisherigen Verwendung von Lösungsmitteln einen Zusatz von Katalysatoren (H. Engelhardt, P. Orth, J. Liquid Chromatography 10 [1987] 1999-2022). Oft sind die erreichten Umsetzungsgrade trotzdem deutlich schlechter als mit Halogensilanen, wobei die restlose Entfernung der Katalysatorzusätze ebenfalls Schwierigkeiten machen kann. Ohne Katalysatorzusatz wurden bisher mit Alkoxysilanen an Silikagelen nur sehr geringe Umsetzungsgrade erreicht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Derivatisierung von Silikagelen unter Bildung von stabilen Si-C-Bindungen durch Umsetzung mit Alkyl- oder Arylalkoxysilanen ohne Verwendung von Lösungsmitteln und Katalysatoren, wobei alle Verfahrensstufen in einer Apparatur hintereinander ohne dazwischenliegende Isolierung der Produkte durchgeführt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung organisch modifizierter Silikagele mit Hilfe von Alkyl- oder Arylalkoxysilanen zu entwickeln.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung organisch modifizierter Silikagele durch Umsetzung derselben mit Alkyl- oder Arylalkoxysilanen erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Silikagele mit einem das gesamte Gel bedeckenden Überschuß der flüssigen Silane auf Temperaturen von 200 bis 360°C erhitzt, anschließend unter Druck mit Waschflüssigkeiten perkolliert und schließlich unter Hindurchleiten von Inertgas getrocknet werden. Je nach Reaktionsfreudigkeit des Silans ist es vorteilhaft, Temperaturen zwischen 200°C und 360°C zu wählen, wobei man sowohl mono- und di- als auch trifunktionelle Alkoxysilane mit unverzweigten oder verzweigten, kurzen oder langen Alkylketten, auch über C-20, sowie mit Arylresten einsetzen kann. Alle Silane dienen als Reaktionskomponente und zur Aufnahme der Reaktionsprodukte, so daß der Zusatz von Lösungsmitteln unterbleibt.

Weiterhin ist es günstig, als Waschflüssigkeiten Methanol und Ethanol oder gegebenenfalls Toluol zu verwenden.

Reaktionsdurchführung und Waschprozedur werden erfindungsgemäß in einem Druckreaktor (siehe Prinzipbild) mit bis 400°C ausgelegter Heizung realisiert, dessen Durchmesser – Höhenverhältnis etwa 1:2,5 bis 1:6 beträgt, so daß Reaktion und Waschprozedur ohne Rührvorrichtung hintereinander ausgeführt werden können, letztere unter quasi chromatographischen Bedingungen. Der Reaktor wird nach Abschrauben des Deckels mit Silikagel und Silan beschickt und nach Anschrauben des Deckels durch Inertgas gespült. Bei geschlossenen Ventilen ist unter Druck auf die vorgeschriebene Temperatur zu erhitzen. Anschließend wird durch das Auslaßventil entspannt, wobei das überschüssige Silan ausfließt. Vor dem Auslaßventil befindet sich eine Edelstahlfrütte mit darunter angebrachter Stützsiebplatte. Nach Öffnen des Einlaßventils erfolgt die Gelreinigung durch Hindurchpumpen der entsprechenden Lösungsmittel, die durch Einschalten der Heizung erwärmt werden können. Danach wird Inertgas durch den Reaktor geleitet. Das auf diese Weise durch Inertgas getrocknete Gel kann dem Reaktor durch die Entleerungsvorrichtung gebrauchsfertig entnommen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt in Verbindung mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung eine sehr einfache Herstellung von mit Kohlenwasserstoffresten modifizierten Silikagelen, wobei sich je nach Wahl der Bedingungen niedrige und hohe Monoschichtbedeckungsgrade bis zur überhaupt theoretisch möglichen maximalen Bedeckung sowie auch polymer vernetzte Oberflächenbeschichtungen hoher chromatographischer Wirksamkeit herstellen lassen.

Ausführungsbeispiele

Die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in der durch die Prinzipzeichnung dargestellten Vorrichtung. Der Druckreaktor 1 wird nach Abschrauben des Reaktordeckels 2 mit dem Reaktionsgut 3 beschickt. Nach dem Wiederanschrauben des Deckels 2 und Öffnen der Ventile 4 und 5 wird mit Inertgas aus dem Behälter 6 gespült. Bei geschlossenen Ventilen wird dann mit der Heizung 7 auf die vorgesehene Temperatur erhitzt. Anschließend wird über das Auslaßventil 8 entspannt und das ausfließende Silan gesammelt. Das modifizierte Silikagel wird dabei von der Edelstahlfrütte mit Stützsiebplatte 9 zurückgehalten. Nach Öffnen des Ventils 10 wird mit der Druckpumpe 11 zum Auswaschen des Silans Lösungsmittel durch das Silikagel gepumpt, wobei das Lösungsmittel durch Einschalten der Heizung 7 erwärmt werden kann. Danach wird Ventil 10 geschlossen und das Gel im Inertgasstrom getrocknet. Das getrocknete Gel wird dann durch die Entleerungsvorrichtung 12 dem Reaktor 1 entnommen. Mit dem Kontrollmanometer 13 kann jeweils der im Reaktor herrschende Druck kontrolliert werden.

Beispiel 1

0,5 kg Silikagel der Korngröße 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von 200 m²/g wurden in den Druckreaktor gefüllt und mit 1,2 Litern Octyltriethoxysilan versetzt. Danach wurde mit sauerstofffreiem Inertgas gespült und 6 Stunden auf 240°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgte das Ablassen des überschüssigen Silans durch das Bodenventil, wonach 5 h lang Methanol durch die Füllung gepumpt wurde, bis das gesamte auswaschbare Silan entfernt war. Es wurde bei geöffnetem Bodenventil mit Inertgas gespült und über Nacht auf 80 bis 100°C erwärmt. Durch Entfernen der Bodenverschraubung des Reaktors erhielt man das trockene, gebrauchsfertige Gel. Es wies einen Kohlenstoffgehalt von 8,4% (Masse) und einen Bedeckungsgrad von 2,4 Resten pro nm² auf und zeigte ausgezeichnete chromatographische Eigenschaften. Die gefundene reduzierte Bodenhöhe betrug im Mittel 3,2.

Beispiel 2

0,5 kg Silikagel der Korngröße 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von 340 m²/g wurden in den Druckreaktor gefüllt und mit 1,2 Litern Octadecyltriethoxysilan versetzt. Danach wurde mit sauerstofffreiem Inertgas gespült und 8 Stunden auf 260°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgte das Ablassen des überschüssigen Silans durch das Bodenventil, wonach hintereinander Toluol, Ethanol und Methanol bei Siedehitze insgesamt 5 h lang hindurchgepumpt wurden. Es wurde bei geöffnetem Bodenventil mit Inertgas gespült und über Nacht auf 80 bis 100°C erwärmt. Durch Entfernen der Bodenverschraubung des Reaktors erhielt man das trockene, gebrauchsfertige Gel. Es wies einen Kohlenstoffgehalt von 16% (Masse) und einen Bedeckungsgrad von 1,5 Resten pro nm² auf und zeigte ausgezeichnete chromatographische Eigenschaften. Die gefundene reduzierte Bodenhöhe betrug im Mittel 3,0.

Beispiel 3

0,5 kg Silikagel der Korngröße 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von 380 m²/g wurden in den Druckrohrreaktor gefüllt und mit 1,2 Litern Octyl-dimethyl-monomethoxysilan versetzt. Danach wurde mit sauerstofffreiem Inertgas gespült und 24 Stunden auf 200°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgte das Ablassen des überschüssigen Silans durch das Bodenventil, wonach Methanol 3 h lang durch die Füllung gepumpt wurde, bis das gesamte auswaschbare Silan entfernt war. Es wurde bei geöffnetem Bodenventil mit Inertgas gespült und über Nacht auf 80 bis 100°C erwärmt. Durch Entfernen der Bodenverschraubung des Reaktors erhielt man das trockene, gebrauchsfertige Gel. Es wies einen Kohlenstoffgehalt von 12,3% und einen Bedeckungsgrad von 2,0 Resten pro nm² auf und zeigte ausgezeichnete chromatographische Eigenschaften. Die gefundene reduzierte Bodenhöhe betrug im Mittel 3,2.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt, wobei die Erhitzungstemperatur auf 360°C eingestellt war. Das Produkt ergab den gleichen Kohlenstoffgehalt, d. h. die Oberflächenbedeckung des Trägers blieb konstant.

Beispiel 4

0,5 kg Silikagel der Korngröße 7 µm und einer spezifischen Oberfläche von 450 m²/g wurden in den Druckrohrreaktor gefüllt und mit 1,2 Litern Octyltriethoxysilan versetzt. Danach wurde mit sauerstofffreiem Inertgas gespült und 8 Stunden auf 335°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgte das Ablassen des überschüssigen Silans durch das Bodenventil, wonach Methanol 5 h lang durch die Füllung gepumpt wurde, bis das gesamte auswaschbare Silan entfernt war. Es wurde bei geöffnetem Bodenventil mit Inertgas gespült und über Nacht auf 80 bis 100°C erwärmt. Durch Entfernen der Bodenverschraubung des Reaktors erhielt man das trockene, gebrauchsfertige Gel. Es wies einen Kohlenstoffgehalt von 25,4% auf. Das Gel zeigte ausgezeichnete chromatographische Eigenschaften mit einer gegenüber Beispiel 1 bis 3 deutlich veränderten Selektivität. Bei Wiederholung des

Versuchs wurde die Erhitzungstemperatur auf 380°C eingestellt. Der Kohlenstoffgehalt ließ sich dabei bis auf 31,3% (Masse) steigern.

Beispiel 5

2,5 kg Silikagel der Korngröße 9µm und einer spezifischen Oberfläche von 380m²/g wurden in den Druckrohrreaktor gefüllt und mit 6 Litern Phenyltrimethoxysilan versetzt. Es wurde mit sauerstofffreiem Inertgas gespült und 6 Stunden auf 210°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgte das Ablassen des überschüssigen Silans durch das Bodenventil, wonach 4h lang Methanol durch die Füllung gepumpt wurde, bis das gesamte auswaschbare Silan entfernt war. Es wurde bei geöffnetem Bodenventil mit Inertgas gespült und über Nacht auf 80 bis 100°C erwärmt. Durch Entfernen der Bodenverschraubung des Reaktors erhielt man das trockene, gebrauchsfertige Gel. Es wies einen Kohlenstoffgehalt von 11,1%, einen Bedeckungsgrad von 2,5 Resten pro nm² sowie ausgezeichnete chromatographische Eigenschaften auf.

