



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 997

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 03 79
(21) PŘ 1948-79

(51) Int. Cl.³ C 01 B 33/16

(40) Zveřejněno 31 01 80

(45) Vydáno 01 02 83

(75)
Autor vynálezu

VOZKA STANISLAV RNDr., ŠPAČEK PAVEL ing. CSc., KUBÍN MIROSLAV ing. CSc. a
PORSCH BEDŘICH ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy sférických částic silikagelu

1

Vynález se týká nového způsobu přípravy sférických částic silikagelu s řízenou velikostí a řízenými rozměry pórů, použitelných zvláště pro vysokotlakovou a gelovou permeační chromatografii.

Předmětem čs. autorského osvědčení č. 179184 je způsob přípravy přesné sférických částic silikagelu s řízenou velikostí a řízenými rozměry pórů polymerací volné kyseliny křemičité získané okyselením roztoků křemičitanů alkalických kovů v organickém rozpouštědle, např. v hexanu nebo ve směsi hexanu a tetrachlormethanu, při němž se okyselení provádí organickou kyselinou mísitelnou s vodou, s výhodou kyselinou octovou nebo mravenčí, a jako emulgátor se používá vyšší amin, např. okta-decylamin, načež se vzniklý hydrogel ve formě kulovitých částic izoluje, s výhodou odsátím nebo odstředěním. Pro mnohé účely se takto připravený hydrogel částečně vytvrdí v dalším pracovním stupni zahřátím nad 100 °C v prostředí neutrálního organického rozpouštědla, s výhodou amylacetátu nebo dibutylsebakátu, čímž se destilací částečně odstraní vody z hydrogelu. Produkt prvního i druhého pracovního stupně se kromě toho známými způsoby čistí, např. opětovným promýváním vodnými roztoky chlorovodíku nebo kyselého fosforečnanu sodného, dále vodou, acetonem, ethanolem nebo jinými těkavými rozpouštědly. Potom se silikagel vaří s vodou a suší při teplotách až asi do 450 °C. Postup dává výborné výsledky, je však dosti slo-

200 997

žitý, zejména nutností dvojího čištění a použití dvou různých druhů organických kapalin, které se musí odděleně rekuperovat.

Podle vynálezu se dosavadní dvoustupňový postup provádí jednostupňově v jednotném prostředí mono-, di- nebo tri-alkyl- benzenů nebo jejich směsí, čímž se podstatně zjednoduší a zlevní. Odpadá dřívější čištění silikagelu mezi oběma pracovními stupni, právě tak jako použití druhé organické kapaliny a její rekuperace. Kromě toho se dosáhne i značná úspora času. Sama příprava sférických částic silikagelu a polymerace je shodná s nahoře uvedeným postupem.

Předmětem vynálezu je tedy způsob přípravy sférických částic silikagelu s řízenou velikostí a řízenými rozměry pórů polymerací suspenze volné kapalně kyseliny křemičité získané okyselením roztoků křemičitanů alkalických kovů organickou kyselinou mísitelnou s vodou, jako je kyselina octová nebo mravenčí v organickém rozpouštědle za použití vyššího alifatického aminu jako emulgátoru s následujícím vytvrzením teplem za částečného nebo úplného odstranění vody, vyznačený tím, že se suspenze kyseliny křemičité polymeruje v prostředí mono-, di- nebo trialkylbenzenů nebo jejich směsí při teplotách nad jejich bodem tuhnutí a v témže prostředí bez oddělování a čištění silikagelu se provede vytvrzení zahříváním za oddestilování vody v podobě azeotropické směsi, načež teprve následuje izolace a obvyklé čištění.

Jako suspenzní prostředí se hodí např. toluen, xyleny, trimethylbenzeny, ethylbenzen, diethylbenzeny, isopropylbenzen, n-propylbenzen, butylbenzeny nebo amylbenzeny. Všechny tyto aromatické uhlovodíky mají teplotu varu nad 100 °C, jejich azeotropické směsi s vodou mají teplotu varu přiměřeně nižší.

Příklad 1

100 ml vodního skla bylo smícháno se 300 ml vody. Směs byla vlita do 40 ml ledové kyseliny octové. Ve 400 ml xylenu bylo v litrové kulaté skleněné baňce rozpuštěno 1,3 g oktadecylaminu a do tohoto roztoku byla za míchání vlita kyselina křemičitá /otáčky míchadla 700 ot/min/. Směs byla zahřívána 30 minut na teplotu 80 °C. Míchadlo bylo nahrazeno chladičem a teplota byla zvýšena. Azeotropní směs voda - xylen destilovala při teplotě 92 °C. Během destilace bylo do baňky postupně přidáno 750 ml xylenu. Celkově bylo oddestilováno 900 ml xylenu a 350 ml vody.

Po vychladnutí byl ze silikagelu odstraněn zbylý xylen, silikagel byl suspendován v 300 ml acetonu a po 60 minutách byla suspence odsáta na vakuové odsávače. Gel byl suspendován ve zředěné HCl /20:1 voda - 36 % HCl/ a dvě hodiny zahříván k varu. Po izolování odsátím a promytí acetonem byl suspendován ve vodě a 1 hodinu zahříván k varu. Odsátí, promytí acetonem a var ve vodě bylo opakováno třikrát. Pak byl gel sušen 12 hodin při pokojové teplotě, 1 hodinu v sušárně na 120 °C a žíhán v peci 24 hodin při 450 °C. Produktem byly kulovité částice silikagelu /5 μm až 40 μm/ o měrném povrchu 542 m²/g.

Příklad 2

300 ml vodního skla /hustota 36 až 38 B $\acute{e}$ / bylo zředěno 900 ml destilované vody. Do 3 l reaktoru opatřeného míchadlem bylo předloženo 1200 ml toluenu, ve kterém bylo rozpuštěno 3,5 g okta-decylaminu. Zředěné vodní sklo bylo za míchání přidáno do 120 ml ledové kyseliny octové. Takto připravený roztok kyseliny křemičité byl za míchání /1000 ot/min/ vlit do reaktoru s toluenem. Reaktor byl zahříván na teplotu 75 °C po dobu 30 minut. Poté byl na reaktor nasazen destilační nástavec a dále zvyšována teplota za současného míchání /100 ot/min/. Z reakční směsi destiloval azeotrop toluen - voda /bod varu 85 °C/. Celkem bylo vydestilováno 930 ml vody. Během destilace byl do reaktoru přidáván toluen. Destilace byla ukončena v okamžiku, kdy počal destilovat čistý toluen. Vysušený gel byl izolován odsátím a čištěn běžným postupem /praní acetonem, HCl, destilovanou vodou/ a sušen při 120 °C. Po vysušení byl zahříván po 24 hodin v peci na 450 °C. Finálním produktem byly sférické částice silikagelu velikosti 2 až 20 μ m s měrným povrchem 960 m²/g.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy sférických částic silikagelu s řízenou velikostí a řízenými rozměry póru polymerací suspenze volné kapalné kyseliny křemičité, získané okyselením roztoků křemičitanů alkalických kovů organickou kyselinou mísitelnou s vodou, jako je kyselina octová nebo mravenčí v organickém rozpouštědle za použití vyššího alifatického aminu jako emulgátoru s následujícím vytvrzením teplem za částečného nebo úplného odstranění vody, vyznačený tím, že se suspenze kyseliny křemičité polymeruje v prostředí mono-, di- nebo trialkylbenzenů nebo jejich směsí při teplotách nad jejich bodem tuhnutí a v témže prostředí bez oddělování a čištění silikagelu se provede vytvrzení zahříváním za oddestilování vody v podobě azeotropické směsi, načež teprve následuje izolace a obvyklé čištění.