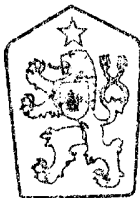


ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

/221197  
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 23 01 80  
(21) [PV 454-80]

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 20/30

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK IVAN ing. CSc., BEREK DUŠAN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spůsob přípravy pórovitých sorbentů na bázi uhlíka

1

2

Spůsob přípravy pórovitých sorbentů na bázi uhlíka je charakterizovaný tím, že primární matrice anorganického pórovitého materiálu se vyplní materiálem ze skupiny přírodních látek obsahujících uhlík a potom pyrolýzou bez přístupu kyslíka nebo s omezeným přístupem kyslíka se vytvoří uhlíková replika, z které se primární anorganická matrice vylúhuje v roztocích kyselin nebo alkalických hydroxidů.

Vynález sa týka spôsobu prípravy pórovitých sorbentov na báze uhlíka.

V separačných procesoch všeobecne a v chromatografických metódach zvlášť sa často využívajú sorpčné vlastnosti rôznych materiálov, sorbentov. Podľa podmienok separácie je potrebné, aby tieto materiály mali určité vhodné povrchové vlastnosti. K tomu pristupujú aj požiadavky na chemickú, mechanickú, prípadne tepelnú stálosť, minimálnu katalytickú aktivitu a pod.

Sorpčná schopnosť materiálu daného chemického zloženia závisí od veľkosti jeho povrchu, a preto majú sorbenty obvykle pórovitú štruktúru a používajú sa v tvare malých častíc, najlepšie guľovitého tvaru.

Matricu sorbentov môžu tvoriť tak anorganické materiály na báze kysličníka hlinitého alebo kremičitého, alumosilikáty, silikagély a pod. ako aj organické pórovité materiály na báze škrobu, dextránu, polystyrénu, polyvinylacetátu, polyglykolmetakrylátu atď. Spôsob prípravy sorbentov závisí od druhu pripravovanej matrice. Materiály na báze kysličníka kremičitého sa zväčša pripravujú alebo zrážaním vodných roztokov alkalických kremičitanov (vodného skla) kyselinami alebo vylúhovaním niektorých alumosilikátov a skiel kyselinami či alkáliami. Pórovité materiály na báze kysličníka hlinitého sa pripravujú analogicky zrážaním roztokov aluminátov.

Organické pórovité sorbenty obvykle predstavujú zosieťované makromolekulové látky, ktorých povrchové vlastnosti závisia od typu monoméru a štruktúra pórov i štruktúra častíc sú funkciou podmienok polymerizácie (typu a koncentrácie sieťovadla, polymerizačných parametrov, typu a koncentrácie riedidla, typ a koncentrácie povrchovoaktívnych látok, teploty a pod.).

Nevýhody doteraz komerčne dostupných sorbentov na báze organických materiálov spočívajú v nízkej tepelnej odolnosti (obyčajne len do 100 až 150 °C) a v malej mechanickej stabilite, hlavne u napučiavajúcich sorbentov. U anorganických materiálov je limitujúcim faktorom menšia chemická odolnosť, podľa typu sorbenta, buď v kyslom, alebo v alkalickom prostredí.

Sorbenty na báze uhlíka možno zaradiť uprostred medzi uvedené dve skupiny sorbentov. Majú vysokú termickú i chemickú odolnosť a veľmi zaujímavé sorpčné vlastnosti. Dosiaľ pripravené sorbenty na báze uhlíka predstavovali aglomeráty submikrometrových mikropórovitých častíc s pomerne malou mechanicou odolnosťou a veľkým, vodou nezmáčateľným povrchom.

Podstata spôsobu prípravy pórovitých sorbentov na báze uhlíka podľa vynálezu spočíva v tom, že primárna matrica anorganického pórovitého materiálu, s výhodou na báze silikagélu, kysličníka hlinitého, alumosilikátu alebo pórovitého skla sa vyplní materiálom zo skupiny prírodných látok obsahujúcich uhlík, s výhodou mono- a polysa-

charidmi alebo syntetickými polymérmi s výhodou polyvinylchloridom, polyvinylidénchloridom, polyakrylonitrilom, polyfenylénoxidom, polyesterami, fenolformaldehydovými, močovinoformaldehydovými a epoxidovými živícami a potom pyrolýzou bez prístupu kyslíka sa vytvorí uhlíková replika, z ktorej sa primárna anorganická matrica vylúhuje v roztokoch kyselín alebo alkalických hydroxidov, s výhodou kyseliny fluorovodíkovej alebo hydroxide sodnom alebo draselnom.

Pórovité sorbenty na báze uhlíka, predovšetkým pre chromatografické účely, majú oproti známym uhlíkovým sorbentom zvýšenú mechanicú odolnosť pri výraznej chemickej stálosti prakticky voči všetkým chemickým činidlám a sú rezistentné tak v silne kyslom ako aj v silne alkalickom prostredí. Materiál navyše odoláva teplotám v oxidačnej atmosfére až do 400 °C, v redukčnej alebo inertnej atmosfére je stály až do 700 °C.

Sorbent obsahuje makropóry prístupné molekulám nízkomolekulových látok i polymérov a jeho povrch môže modifikovať tak, že je ľahko zmáčateľný polárnymi organickými rozpúšťadlami i vodou.

Spôsob prípravy podľa vynálezu spočíva vo vyplňovaní objemu pórov primárneho pórovitého anorganického nosiča uhlíkom, ktorý tak vytvára sekundárny skelet, načo po odstránení primárneho nosiča ostáva replikovaný uhlíkový skelet s pórami, ktoré pôvodne zapĺňala hmota matrice primárneho nosiča.

Ako primárnu matricu možno použiť pórovité materiály zo skupiny aluminosilikátov, kysličník kremičitý, silikagél a pórovité sklo, kysličník hlinitý a pod., ktoré možno vylúhovať roztokmi alkalických hydroxidov alebo kyselinou fluorovodíkovou.

Ako materiál na vytvorenie pevného sekundárneho skeletu uhlíka možno s výhodou použiť také východiskové uhlík obsahujúce látky, ktoré sa fyzikálne chemicky premieňajú na čistý uhlík. Najvýhodnejšie je jednoduché tepelné spracovanie bez prístupu alebo s obmedzeným prístupom vzduchu — pyrolýza, pri ktorej sa uhlík obsahujúce látky v póroch primárneho nosiča postupne rozkladajú a karbonizujú, vytvárajúc pevný uhlíkový film. K takýmto materiálom patria napr. mono- a polysacharidy, ako sú napr. sacharóza, glukóza, fruktóza, dextrán, škrob, prípadne ich zmesi, ktoré sa vpravujú do primárnej matrice obyčajne vo forme vodných roztokov, načo po odstránení vodnej fázy odparením sa zvýši teplota tak, aby prebehol proces karbonizácie. Ďalej ako východiskový, uhlík obsahujúci materiál možno použiť látky zo skupiny syntetických polymérov, ako napr. polyvinylidénchlorid, polyvinylchlorid, polyakrylonitril, polyfenylénoxid, polyester, fenolformaldehydové, močovinoformaldehydové, epoxidové živice apod. Tieto sa vpravujú do primárnej matrice

buď v podobe svojich roztokov v organických rozpúšťadlách, alebo v podobe monomérov predpolymérov, ktoré potom spolu-merizujú v primárnej matrici. Po karbonizácii sa nakoniec primárna matica odstráni, najvýhodnejšie vylúhovaním.

Navrhovaný postup dovoľuje kontrolovať nielen štruktúru pórov vznikajúceho sorbentu — tieto sú replikou štruktúry pórov primárnej matrice — ale tiež vonkajšiu štruktúru častíc sorbenta a umožňuje pohodlne prípravu striktné guľovitých častíc so zvolenými rozmermi vyžadovanými napríklad vo vysokoúčinnovej kvapalinovej a plynovej chromatografii.

Ďalej uvedené príklady bližšie ozrejmujú postupy v zmysle tohto vynálezu bez toho, aby tým bol akokoľvek obmedzený jeho rozsah.

#### Príklad 1

200 g hallozytu s nepravidelnými časticami o zrní 0,1 až 0,2 mm sa vyžihalo na 700 °C, načo sa k nemu pridalo 45 ml vodného roztoku, obsahujúceho 65 g sacharózy. Po promiešaní a vsiaknutí roztoku sa materiál vysušil, načo sa karbonizoval pri teplote 700 °C v prúde dusíka po dobu 1 hod. Po ochladnutí sa zrnitý materiál vylúhoval v 500 ml 40 % kyseliny fluorovodíkovej, pridávanej postupne tak, aby teplota zmesi neprevyšovala 50 °C. Po zreagovaní sa materiál zbavil matečných výluhov filtráciou a premytím, načo sa vylúhovanie dokončilo v 300 ml 10% hydroxidu sodného. Po dokončení premytí a filtrácii sa materiál vysušil a vyžihol pri 250 °C. Sypná hmotnosť tohto materiálu s časticami nepravidelného tvaru a zrním 50 až 150  $\mu\text{m}$  bola 0,136  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; merný povrch bol 790  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### Príklad 2

Ku 100 g silikagélu pre tenkovrstvovú chromatografiu s veľkosťou guľovitých častíc priemerne pod 30  $\mu\text{m}$ , sa pridávalo za miešania postupne 25 ml horúceho roztoku, obsahujúceho 50 g glukózy. Po vysušení materiálu sa tento žihol bez prístupu vzduchu na 660 °C po dobu 3 hodín, načo sa po ochladení vsypal do 250 ml 20% roztoku hydroxidu sodného, kde sa za občasného miešania ponechal 2 hodiny. Po sfiltrovaní a dokončení premytí sa materiál vysušil pri 150 °C. Sypná hmotnosť tohto materiálu s guľovitými časticami s priemerom menším ako 25  $\mu\text{m}$  bola 0,46; merný povrch 1100  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### Príklad 3

Postupovalo sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že namiesto glukózy sa použila fruktóza.

Sypná hmotnosť materiálu bola 0,38  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; merný povrch bol 1250  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-2}$ .

#### Príklad 4

K 100 g pórovitého silikagélu s objemom pórov 0,6 ml/g a strednou zrnitosťou 30  $\mu\text{m}$  sa pridalo 125 ml vodného roztoku obsahujúceho 50 g močovinoformaldehydovej živice a 5 g katalyzátora, ktorý sa za miešania ponechal vsiaknuť do silikagélu. Zmes sa sušila pri vákuu vodnej pumpy pri 50 °C, 6 hodín. Polymerizácia močovinoformaldehydovej živice sa dokončila počas 24 hodín pri izbovej teplote. Takto upravený materiál sa potom podrobil žihaniu pri 650 °C po dobu 2 hodín bez prístupu vzduchu. Vylúhovanie primárnej matrice silikagélu sa vykonalo v 400 ml 10% vodného roztoku hydroxidu sodného po dobu 2 hodín. Po odfiltrovaní sa materiál dokonale premyl vodou, potom alkoholom a vysušil sa pri 150 °C. Sypná hmotnosť  $h = 0,265 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; merný povrch bol 114  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### Príklad 5

K 100 g silikagélu so strednou zrnitosťou 30  $\mu\text{m}$  a objemu pórov 0,6 ml/g sa pridalo a 10 g katalyzátora zriedené 25 ml acetónu v dvoch stupňoch tak, že prvá dávka obsahovala 35 g živice a 7 g katalyzátora. Roztok živice a tužidla v acetóne sa ponechal za miešania vsiaknuť do pórov silikagélu. Materiál sa zbavil acetónu vo vákuu pri 40 °C a živica spolymerovala pri 60 °C počas 2 hodín. Potom sa pridala zvyšok živice akatalyzátora rozpustený v acetóne, acetón sa odparil a živica sa spolymerizovala pri tých istých podmienkach ako pri prvom stupni nasyčovania. Materiál sa potom žihol 2 hodiny pri 650 °C bez prístupu vzduchu. Primárna matica silikagélu sa vylúhovala v 350 ml 10% roztoku hydroxidu draselného a materiál sa po sfiltrovaní, premytí vysušil pri 200 °C. Sypná hmotnosť bola 0,32  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; merný povrch bol 398  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### Príklad 6

K 20 g širokopórovitého silikagélu 2,5  $\mu\text{m}$  sa pridalo za miešania 12 ml polyvinylchloridovej emulzie, načo po vsiaknutí sa navlhnutá masa vysušila vo vákuu pri 90 °C počas 2 hodín. Materiál sa žihol pri 400 °C po dobu 1 hodiny na vzduchu, načo sa premiestnil do retorty, kde bez prístupu vzduchu sa teplota udržiavala na 650 °C po dobu 2 hodín. Vylúhovanie sa konalo v 300 ml 10% hydroxidu sodného. Sypná hmotnosť takto pripraveného materiálu bola 0,54  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; merný povrch bol 560  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-2}$ .

#### Príklad 7

Ku 10 g pórovitého skla s objemom pórov 1 ml/g, priemernými rozmermi pórov 140 nm a s nepravidelnými časticami 40 až 71  $\mu\text{m}$  zahriateho na 50 °C sa pridá 5 ml 1% horúceho roztoku polyvinylidénchloridu s M.

hmot.  $5 \times 10^4$  v tetrahydrofuráne. Po pre-miešaní sa rozpúšťadlo odparí vo vákuu vodnej vývevy pri  $60^\circ\text{C}$ . Pridávanie roztoku polyvinylidénchloridu a odparovanie rozpúšťadla sa opakuje spolu  $10\times$ , pričom sa objem pridávaného roztoku znižuje v každom stupni o 5 %. Nakoniec sa pórovité sklo nasýtené polyvinylidénchloridom zahreje bez prístupu vzduchu na  $650^\circ\text{C}$ , pričom prebehne pyrolýza polyvinylidénchloridu. Matrica pórovitého skla sa rozpustí v 500 ml 40 % kyseliny fluorovodíkovej a po dokonalom vymytí vodou a vysušení sa replikovaný materiál vyžíha v dusíkovej atmosfére pri  $500^\circ\text{C}$  Celsia. Vzniknutý materiál má nepravidelné častice, sypnú hmotnosť  $0,35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  a mer-ný povrch  $850 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### Príklad 8

Ku 100 g pórovitého kysličníka hlinitého

#### PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy pórovitých sorbentov na báze uhlíka vyznačený tým, že primárna matrica anorganického pórovitého materiálu, s výhodou na báze silikagélu, kysličníka hlinitého, alumosilikátu alebo pórovitého skla sa vyplní materiálom zo skupiny prírodných látok obsahujúcich uhlík, s výhodou mono- a polysacharidmi alebo syntetickými polymérmi s výhodou polyvinylchloridom, polyvinylidénchloridom, polyakrylonit-

so zrnitosťou 0,2 až 0,4 mm sa pridal roztok obsahujúci 40 g epoxidovej živice, 80 kvapiek tužidla Pl na báze amínov v 16 ml chloroformu. Po vsiaknutí roztoku do kysličníka hlinitého za stáleho miešania sa chloroform odparil vo vákuu vodnej vývevy pri  $30^\circ\text{C}$ , počas 1 hodiny a postup sa opakoval tak, že sa pridalo polovičné množstvo toho istého roztoku. Po odparení chloroformu sa teplota materiálu zvýšila na  $60^\circ\text{C}$  počas 6 hodín. Získaný materiál sa zahrieval bez prístupu vzduchu 3 hodiny pri  $660^\circ\text{C}$ . Primárna matrica kysličníka hlinitého sa rozpustila v 10% hydroxidu sodného 2 hodiny, replikový uhlíkový materiál sa premyl a vysušil pri  $110^\circ\text{C}$ . Jeho sypná hmotnosť bola  $0,54 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$  a mer-ný povrch  $884 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

rilom, polyfenylénoxidom, polyestermi, fenolformaldehydovými, močovinoformaldehydovými a epoxidovými živcami a potom pyrolýzou bez prístupu kyslíka alebo s obmedzeným prístupom kyslíka sa vytvorí uhlíková replika, z ktorej sa primárna anorganická matrica vylúhuje v roztokoch kyselín alebo alkalických hydroxidov, s výhodou kyseliny fluorovodíkovej alebo hydroxide sodnom alebo draselnom.