



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

201 819

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 09 10 78
(21) PV 6531-78

(51) Int. Cl.³ B 01 D 15/08

(40) Zverejnené 31 03 80
(45) Vydané 30 04 83

(75)

Autor vynálezu MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY
ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSo., PRIEVIDZA a
NEDAS JOZEF ing., BRATISLAVA

(54) Zakotvená fáza pre plynovú a/alebo kvapalinovú chromatografiu a spôsob jej získavania

Vynález sa týka zakotvenej fázy pre plynovú chromatografiu a/alebo kvapalinovú chromatografiu, zvlášť pre chromatografiu kvapalina - plyn na báze technicky ľahko dostupných homopolymérov a/alebo kopolymérov etylénu, vrátane technicky jednoduchého spôsobu získavania v priemyselnom meradle.

Zakotvená fáza pre plynovú a/alebo kvapalinovú chromatografiu na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov alkénov s 2 až 5 atómami uhlíka, pričom je tvorená nízkomolekulárnym polyetylénom a/alebo kopolymérom etylénu s olefinicky nenasýteným komonomérom s 2 až 5 atómami uhlíka, s molekulovou hmotnosťou 600 až 5 000, a zbavený nízkovráciacimi prísadami s teplotou varu do 280 °C.

Spôsob získavania zakotvenej fázy uvedeného zloženia spočíva v tom, že sa nízkomolekulárny polyetylén a/alebo nízkomolekulárny kopolymér etylénu s olefinmi s 3 až 4 C atómami izoluje zo surového nízkohustotného polyetylénu.

Vynález sa týka zakotvenej fázy pre plynovú chromatografiu a/alebo kvapalinovú chromatografiu, zvlášť pre chromatografiu kvapalina - plyn na báze technicky ľahko dostupných homopolymérov a/alebo kopolymérov etylénu, vrátane technicky jednoduchého spôsobu získavania v priemyselnom meradle.

Základnou podmienkou účinného oddelenia komponentov akejkoľvek zmesi látok plynovou alebo kvapalinovou chromatografiou, resp. chromatografiou kvapalina - plyn, je selektívna a stabilná stacionárna fáza. Ostatné podmienky oddelovania (teplota kolóny, prítok nosného plynu ap.) možno už pomerne ľahko optimalizovať. Stacionárna fáza spravidla pozostáva z nosiča a zakotvenej fázy. Nosiče bývajú najčastejšie anorganické i organické, prípadne anorganické, ale organickými chemikáliami hydrofobizované pórovité látky, pričom nosičom môžu byť napríklad aj steny kapilárnych kolón. Ako zakotvené fázy sa aplikujú napr. pri chromatografii kvapalina - plyn vhodné organické látky, ktoré za normálnych podmienok môžu byť buď kvapalné alebo pevné. Nosič so zakotvenou fázou vytvárajú stacionárnu fázou. V prípadoch, keď je zakotvená fáza tuhá látka, môže sa taká stacionárna fáza použiť ako náplň do chromatografickej kolóny len pri teplotách nad teplotou topenia zakotvenej fázy [Šingliar M.: Plynová chromatografia v praxi. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava (1961)].

Organická chémia neustále poskytuje nové a nové látky, zmesi látok, ktoré je potreby identifikovať, stanovovať, či izolovať. Vhodnými metódami sa stále prehĺbujúcim sa významom sú práve chromatografické metódy. Pre úspešné uvládnutie týchto požiadaviek sa dodnes použilo vyše tisícky rôznych látok a sústav ako stacionárnych fáz a nové typy látok, či už ako nosičov alebo zakotvených fáz, sa stále pripravujú. Snahou je pripraviť takú stacionárnu fázou, ktorá umožní oddeliť látky s veľmi blízkymi fyzikálnymi alebo chemickými vlastnosťami.

Napriek tomu, že máme k dispozícii takýto veľký počet stacionárnych fáz, nie je dosiaľ dostatočný počet takých fáz, najmä dôležitých zakotvených fáz, ktoré sú vhodné na analýzu nepolárnych látok s vysokou teplotou varu. Základnou zakotvenou fázou, ktorá sa používa na analýzu nepolárnych látok je skvalán (2,6,10,15,19,23-hexametyltetrakozán) pre svoju čistotu a vysokú deliacu účinnosť, umožnenú prítomnosťou až 8 metylových skupín v molekule s 30 uhlíkmi o molekulovej hmotnosti 422,8, pričom aj ostatné segmenty molekuly sú nepolárne. Preto sa mohol skvalán úspešne použiť ako zakotvená fáza do kapilárnych kolón na chromatografickú analýzu lineárnych alkénov a alkánov C_6 až C_{14} [Seják L., Majer P., Skalák P., Janák J.: J. Chromatogr. 65, 137 (1972); Seják L. a iní: Anal. Chem. 45, 293 (1973)]. Má síce veľmi dobré separačné vlastnosti, ale možno ho použiť len do teploty 140 °C. Pri vyšších teplotách, aj keď je ešte teplotne stabilný, tlak jeho pár je už tak vysoký (teplota varu skvalánu prepočítaná na atmosférický tlak je 370 °C), že pary skvalánu vyfukuje z kolóny nosný plyn. Tým sa pochopteľne menia neustále aj deliace vlastnosti celej stacionárnej fázy. Preto sa miesto skvalánu preskúmali aj iné uhľovodíky alebo uhľovodíkové zmesi, ako n-dodekán až n-hexadekán [M. S. Vigherz, L. V. Andreev: Zavod. lab. 31, 350 (1965)], oktadekán [R. A. Keller: J. Chro-

matog. 5, 225 (1961)], hexatriakontán [D. M. Desty, B. H. F. Whyman: Anal. Chem. 29, 320 (1957)], pentatriakontán [A. Kvantas, G. W. A. Rijnders: Gas Chromatography, str. 11. R. P. W. Scott (ed.): Butterworths, London (1957)] a najnovšie 24,24-dietyl-19,29-diekta-decylheptatetrakontán [J. K. Haken, D. K. M. Ho: J. Chromatog. 142, 203 (1977)]. Avšak všetky uvedené uhľovodíky s výnimkou posledného možno použiť do teploty najviac 200 °C. Parafín alebo parafínový olej [F. H. Pollard, C. J. Hardey: Gas Chromatography, str. 115. R. P. W. Scott (ed.): Butterworths, London (1957)] sú nevýhodné jednak pre premenlivé zloženie, najmä však pre nižšiu deliacu účinnosť. Vysokomolekulárne polyolefíny, ako napríklad polyetylén o molekulovej hmotnosti 30 000 až 40 000 (J. G. Keppler, G. Dijkstra, J. A. Schols: Tamtiež, str. 222) a polybutylény [W. V. McReynolds, J. Chrom. Sci 8, 685 (1970)] možno síce použiť pri vyšších teplotách, ale ich separačná účinnosť je nízka. Súvisí to s veľkou pravdepodobnosťou s vysokou viskozitou týchto polymérov pri pracovnej teplote, s tým s nízkou rýchlosťou difúzie delaných komponentov. Robili sa pokusy s použitím komerčného polyetylénu a polypropylénu nielen ako zakotvenej fázy, ale aj nosiča, teda s použitím uvedených polymérov, resp. kopolymérov etylén - propylén vo forme prádkov ako stacionárnych fáz [Bender G. T., Meloon C. E.: J. Chromatog. 45, 220 (1969); E. K. Baum: J. Gas Chromatog. 1, 11 (1963); M. Thizon a iní: Anal. Chem. 48, 1861 (1976)]. Ako nosiče sa však ťažko uplatnia pri vyšších teplotách, lebo majú tieto polyméry a kopolyméry pomerne nízke teploty mäknutia a topenia, najčastejšie v rozsahu 100 až 200 °C a ako zakotvené fázy zasa vysokú viskozitu pri pracovnej teplote, a tak nízku deliacu účinnosť.

Často používané sú nepolárne silikónové polyméry. Ich elučné vlastnosti sú však značne odlišné od zakotvených a vôbec stacionárnych fáz uhľovodíkového typu, a preto sa používajú hlavne na delenie, resp. analýzu polárnych látok [W. O. McReynolds: J. Chrom Sci 8, 685 (1970); M. Šingliar a iní: J. Chromatog. 105, 329 (1975)]. Samostatným typom nepolárnych stacionárnych fáz sú uhľovodíkové zmesi s rôznymi plnidlami, známe napr. pod obchodným názvom Apiezon [R. A. Keller: J. Chromatog. 5, 225 (1961)]. Ich elučné charakteristiky pre parafíny sú odlišné od charakteristík na stacionárnych fázach uhľovodíkového typu.

Z uvedeného je zrejmé, že napriek veľkému počtu stacionárnych fáz všeobecné a zvlášť nepolárnych zakotvených fáz i nepolárnych stacionárnych fáz uhľovodíkového typu, stále trvá nedostatok zakotvených fáz i stacionárnych fáz, ktoré je možné použiť do teplôt 300 °C a pritom si zachovávajú vysokú selektivitu voči uhľovodíkom. Takéto, vrátane spôsobu ich získavania, sú predmetom tohto vynálezu.

Podstata zakotvenej fázy pre plynovú a/alebo kvapalinovú chromatografiu na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov alkénov s 2 až 5 atómami uhlíka podľa vynálezu spočíva v tom, že jej podstatným komponentom je nízkomolekulárny polyetylén a/alebo kopolymér etylénu s olefinicky nenasýteným komonomérom s 2 až 5 atómami uhlíka, s molekulovou hmotnosťou 600 až 5 000, s výhodou s priemernou molekulovou hmotnosťou 1 000 až 3 500 a zbavený nízkovrádoch prímies s teplotou varu do 280 °C.

Z hľadiska ekonomického je účelné, keď uvedeným nízkomolekulárnym polyetylénom je nízkomolekulárny polyetylén o priemernej molekulovej hmotnosti 800 až 3 500, vytvorený ako vedľajší produkt z výroby rozvetveného nízkohustotného polyetylénu vysokotlakovým spôsobom, s výhodou po oddelení nízkovráciach prímiesí.

Podstata spôsobu získavania zakotvenej fázy pre plynový a/alebo kvapalinový chromatografiu spočíva v tom, že sa nízkomolekulárny polyetylén a/alebo nízkomolekulárny kopolymér etylénu s olefínmi s 3 až 4 atómami uhlíka izoluje zo surového nízkohustotného polyetylénu s hustotou 880 až 940 kg.m⁻³ pri 20 °C a/alebo modifikovaného nízkohustotného polyetylénu odlučovaním, s výhodou odlučovaním z neskonvertovaného recirkulovaného etylénu, uvoľňovaného z taveniny surového nízkohustotného polyetylénu s hustotou 880 až 940 kg.m⁻³ pri 20 °C vo vysokotlakových a/alebo nízkotlakových separátoroch vysokotlakového procesu výroby, pričom získaný nízkomolekulárny polyetylén sa s výhodou zbaví prípadných prímiesí.

Výhodou zakotvených fáz podľa tohto vynálezu je ich ľahká technická dostupnosť; izolujú sa spravidla ako vedľajšie produkty pri výrobe nízkohustotného polyetylénu vysokotlakovou polymerizáciou etylénu, resp. kopolymerizáciou etylénu s malým množstvom propylénu, prípadne s uhl'ovodíkmi C₄ ako regulátormi molekulovej hmotnosti, a dosiaľ spravidla chýbalo ich technicko-ekonomické využitie. Ďalšou výhodou je ich veľmi dobrá deliacia účinnosť, ktorá súvisí zrejme aj s prítomnosťou mnohých metylových skupín pozdĺž reťazcov makromolekúl nízkomolekulového polyetylénu. Potom skutočnosť, že okrem stanovenia a izolácie nepolárnych látok, najmä uhl'ovodíkov, možno ich využiť aj na stanovenie vysokovráciach polárnych organických zlúčenín, ako vyššiemolekulárnych glykolov, esterov, vyššiemolekulárnych éterov, resp. polyéterov, vyšších mastných alkoholov, kyselín ap. Súvisí to s ich dobrou tepelnou stabilitou i dostatočne vysokou viskozitou a pritom nízkou tenziou pár pri pracovnej teplote. V neposlednom rade, výhodou je široká surovinová báza, lebo možno vystačiť s ich získavaním ako vedľajších produktov pri výrobe komerčných typov vysokomolekulárnych homopolymérov a kopolymérov olefínov C₂ až C₄.

V prípade izolácie nízkomolekulárneho polyetylénu pri výrobe vysokomolekulového nízkohustotného polyetylénu vysokotlakovou polymerizáciou priemerná molekulová hmotnosť a teda aj viskozita nízkomolekulových podielov závisí od typu vyrábaného polyetylénu (mol. hmotnosti, tavného indexu), ako aj druhu použitého rozpúšťadla na dávkovanie iniciátorov do prostredia polymerizácie, tak aj od konverzie etylénu a účinnosti regenerácie neskonvertovaného etylénu. Nízkomolekulový polyetylén definovaných vlastností je však možné bežne známymi postupmi i zámerne vyrábať. Je však treba dbať, hlavne kvôli vysokej kvalite zakotvenej fázy, aby sa zbavila nízkovráciach podielov, pochádzajúcich spravidla z rozpúšťadiel iniciátorov polymerizácie. Pre účely zakotvenej fázy je vhodný aj ataktický polypropylén, najmä izolované nižšiemolekulárne frakcie ataktického polypropylénu.

Zakotvené fázy podľa tohto vynálezu možno nanášať na nosiče alebo povrchy kapilárnych kolón jednak ako roztavené a vyhrbate na vyššiu teplotu alebo rozpustené v nepolár-

nych rozpúšťadiel, ako napr. v n-hexáne, cyklohexáne, v heptáne, v chlórovaných uhľovodíkoch ap.

Stabilizácia kolón so zakotvenými fázami podľa tohto vynálezu sa robí obvyklými spôsobmi, napr. prefukovaním nosným plynom pri zvýšenej teplote, pričom doba stabilizácie okrem množstva nosného plynu a teploty závisí aj od obsahu rozpúšťadiel a ďalších nízkomolekulových komponentov v stacionárnej fáze.

Ďalšie podrobnosti charakterizujúce zakotvené fázy, ako aj spôsob ich získavania, aplikácie ako zakotvenej fázy v chromatografických metódach sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Kolóna dĺžky 1,2 m a vnútorného priemeru 3 mm sa naplní stacionárnou fázou, ktorá pozostáva z 10 % hmot. vedľajších produktov výroby nízkohustotného polyetylénu ako zakotvenej fázy a 90 % hmot. Chromosorbu P zrnien 80/100 mesh ako nosiča.

Vedľajšie produkty sú izolované z taveniny nízkohustotného polyetylénu vyrábaného vysokotlakovým spôsobom, pri výrobe polyetylénu s týmito fyzikálno-mechanickými vlastnosťami: tavný index = 0,35 g/10 min; hustota pri 20 °C = 923 kg/m³; teplota mäknutia (Vicat) = 98 °C; teplota krehnutia = -60 °C; roztlačnosť = 600 % a pevnosť v ťahu = 15 MPa. Vedľajšie produkty pozostávajú v podstate z nízkomolekulového polyetylénu a po refúkaní dusíkom pri teplote 100 °C a ochladení sa stanovia ich fyzikálno-chemické a mechanické vlastnosti. Dynamická viskozita pri 80 °C 72,5 Pa.s, pri 100 °C 47,5 Pa.s a pri 110 °C len 24,1 cP. Hustota (vzťahovaná na hustotu vody pri 4 °C) klesá s teplotou z 902 kg.m⁻³ pri 20 °C na 825 kg.m⁻³ pri 70 °C a 812 kg.m⁻³ pri teplote 90 °C. Brómové číslo dosahuje hodnotu 2,03 g Br₂/100 g. Tieto vedľajšie produkty (nízkomolekulový polyetylén) sa teda používajú ako zakotvená fáza v množstve 10 % hmot. na Chromosorbe P ako nosiči. Nanášanie nízkomolekulového polyetylénu sa snadno vykoná pomocou cyklohexánového roztoku vedľajších produktov z výroby nízkohustotného polyetylénu vysokotlakovým spôsobom.

Kolóna po vložení do chromatografu sa vyhreje na teplotu 140 °C a splyňovač na 200 °C. Prietok nosného plynu sa upraví na 30 cm³.min⁻¹. Po ustálení chromatografických vlastností kolóny sa injektuje do splyňovača zmes parafinických a olefinických uhľovodíkov (1-olefínov) C₁₀ až C₁₄. Za použitia plameňionizačnej detekcie a uvedených podmienok sa dosiahne dobré oddelenie parafinických uhľovodíkov od 1-olefínov s rovnakým počtom atómov uhlíka. Stupeň rozdelenia dvojice parafín - 1-olefín je 0,85. Analýza zmesi trvá 55 min. Za inak podobných podmienok, ale s použitím skvalánu (2,6,10,15,19,23-hexametyltetrakozán C₃₀H₆₂), analýza zmesi trvá 90 min a stupeň rozdelenia dosiahne hodnotu 0,88.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len ako zakotvená fáza sa použijú vedľajšie produkty z iného typu nízkohustotného polyetylénu vyrábaného vysokotlakovým spôsobom. Vedľajšie produkty (nízkomolekulový polyetylén) majú tieto fyzikálno-chemické parametre: dynamická viskozita pri 50 °C 177,7 Pa.s a pri 80 °C 87,8 Pa.s; priemerná molekulová hmotnosť = 1979; brómové číslo = 1,79 g Br₂/100 g a obsah popola = 0,017 % hmot. Stupeň rozdelenia parafíny - 1-olefíny dosiahne hodnotu 0,86.

Príklad 3

Kolóna dĺžky 1,2 m a vnútorného priemeru 3 mm sa naplní stacionárnou fázou, ktorá pozostáva z 5 % hmot. nízkomolekulového polyetylénu - vedľajších produktov výroby polyetylénu vysokotlakovým spôsobom, špecifikovaného v príklade 1 a 95 % hmot. Chromosorbu W zrnienia 80/100 mesh ako nosiča zakotvenej fázy. Kolóna sa vloží do chromatografu a vyhreje na teplotu 200 °C. Splyňovač sa takisto vyhreje na 200 °C a detektor na 300 °C. Prietok nosného plynu sa upraví na 29 cm³.min⁻¹. Do splyňovača sa injektuje zmes dietylénglykolu, trietylénglykolu a tetraetylénglykolu. Všetky tri zložky sa dobre navzájom oddelia, pričom celá analýza chromatografiou kvapalina - plyn trvá 5 min.

Príklad 4

Na tom istom chromatografe, stacionárnej fáze i ostatných podmienok charakterizovaných v príklade 3 sa analyzujú destilačné zvyšky z výroby glykolových éterov. Do chromatografickej kolóny sa injektujú destilačné zbytky. V zmesi sa kvantitatívne chromatografiou kvapalina - plyn počas 28 min dokáže prítomnosť trietylénglykoléteri, tetraetylénglykoléteri, pentaetylénglykoléteri, hexaetylénglykoléteri a heptaetylénglykoléteri.

Príklad 5

Pripraví sa stacionárna fáza, pozostávajúca z Chromosorbu P zrnienia 80/100 mesh ako nosiča a 10 % hmot. nízkomolekulového polyetylénu ako vedľajšieho produktu z výroby nízkohustotného polyetylénu vysokotlakovým spôsobom, charakterizovaným v príklade 1. Táto sa dá do kolóny dĺžky 1 m a vnútorného priemeru 3 mm. Teplota kolóny je 280 °C, teplota splyňovača 250 °C a plameňoionizačného detektora 300 °C. Prietok dusíka ako nosného plynu je 27 cm³.min⁻¹ a injektovaný objem vzorky 2.10⁻³ cm³. Na analýzu sa injektuje vzorka komerčného čistého skvalánu (2,6,10,15,19,23-hexametyltetrakozán; n_D²⁰ = 1,453; hustota 810 kg.m⁻³). Jeho analýza za uvedených podmienok trvá 9 minút, pričom sa dosiahne oddelenie nepatrných množstiev prímiesí (celkový obsah 0,292 %) a vlastného skvalánu (čistota 99,7 %). Chromatogram tejto vzorky je znázornený na obr. 1.

Príklad 6

Chromatografická kolóna dĺžky 4 m a vnútorného priemeru 3 mm sa naplní stacionárnou fázou, ktorá sa pripraví nanosením 10 % hmot. nízkomolekulového polyetylénu, špecifikovaného v príklade 1, ako zakotvenej fázy (pomocou roztoku v n-hexáne) na silanizovaný Chromosorb W. Teplota kolóny sa upraví na 110 °C a prietok dusíka ako nosného plynu na 23 cm³.min⁻¹. Teplota splyňovača sa nastaví na teplotu 250 °C a detektora na 300 °C. Za týchto podmienok sa injektuje do chromatografu zmes, pozostávajúca z benzénu, toluénu a xylénov. Počas 7 min sa kvantitatívne nerozdelí len benzén a toluén, ale aj jednotlivé izoméry xylénov (p-, m- a o-xylén).

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Zakotvená fáza pre plynovú a/alebo kvapalinovú chromatografiu na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov alkénov s 2 až 5 atómami uhlíka, vyznačujúca sa tým, že je tvorená nízkomolekulárnym polyetylénom a/alebo kopolymérom etylénu s olefinicky nenasýteným komonomérom s 2 až 5 atómami uhlíka, s molekulovou hmotnosťou 600 až 5 000, s výhodou s priemernou molekulovou hmotnosťou 1 000 až 3 500 a zbavený nízkovráciacimi prísadami a teplotou varu do 280 °C.

2. Spôsob získavania zakotvenej fázy pre plynovú a/alebo kvapalinovú chromatografiu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa nízkomolekulárny polyetylén a/alebo nízkomolekulárny kopolymér etylénu s olefinmi s 3 až 4 atómami uhlíka izoluje zo surového nízkohustotného polyetylénu s hustotou 880 až 940 kg.m⁻³ pri 20 °C a/alebo modifikovaného nízkohustotného polyetylénu odlučovaním, s výhodou odlučovaním z neskonvertovaného recirkulovaného etylénu, uvoľňovaného z taveniny surového nízkohustotného polyetylénu s hustotou 880 až 940 kg.m⁻³ pri 20 °C vo vysokotlakových a/alebo nízkotlakových separátoch vysokotlakového procesu výroby, pričom získaný nízkomolekulárny polyetylén sa s výhodou zbaví prípadných prísad.

