



SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

176461

Nemzetközi osztályozás:
C 01 F 7/14

Bejelentés napja: 1978. VI. 26. (AA-900)

Közzététel napja: 1980. IX. 27.

Megjelent: 1981. VIII. 31.

Feltalálók:

Dr. Mátyási József okl. vegyészmérnök 27%, Kökény Béla okl. vegyészmérnök 23%, Dr. Zsembery László okl. vegyészmérnök 20%, Kaptay György okl. kohómérnök 15%, Németh Sándor vegyésztechnikus 15%, Almásfüzitő

Szabadalmas:

Almásfüzitői Timföldgyár,
Almásfüzitő

Eljárás rétegekromatográfiás célokra alkalmas alumíniumoxid előállítására

1

2

A találmány tárgya eljárás rétegekromatográfiás célra alkalmas alumíniumoxid előállítására nátrium-aluminát-oldatok széndioxid gáz átvezetésével végzett hidrolízisével, a leválasztott alumíniumhidroxid szűrésével, semlegesre mosásával, szárításával és 300–400 °C hőmérsékleten 2–4 órán át történő aktiválásával, továbbá ilyen alumíniumoxidot tartalmazó rétegekromatográfiás lemez előállítására.

Igen fontos, hogy a rétegekromatográfiás célra alkalmazott alumíniumoxid-por jól tapadjon aktiválás után a lemezen, nehogy az oldat felvitelekor vagy futtatáskor leváljon a lemezről. Ezt ragasztással vagy különböző adalékok, például kalciumfoszfát vagy polivinilalkohol segítségével oldják meg.

A Kodak Pathé cég szabadalmazott eljárása szerint például az adszorbenst Mylar márkanevű műanyaglemezre Makrolon S márkanevű polikarbonát műanyagporral keverve metil-glikolban szuszpendálva viszik fel, a lemezeket szárítják és méretre vágják (1 370 780 számú francia szabadalmi leírás).

Saithols szerint a kereskedelemben kapható rétegekromatográfiás célra alkalmas alumíniumoxid-por polivinilalkohollal keverve ragasztják polietiléntereftalát műanyag lemezre [Journal of Chromatography 30. kötet (1967) 493–501. oldal].

Ezeknek az eljárásoknak az a hátránya, hogy nem keletkezik összefüggő, rétegekromatográfiás futtatásra alkalmas alumíniumoxid réteg, a leggyengébb felvitel esetén is hajszálerek képződnek.

Hermanek, valamint Szosznova a kereskedelemben kapható rétegekromatográfiás célra alkalmas alumíniumoxid-por egyszerűen felszórtak egy üveglemezre és üvegbottal elsímították. [Izv. Akad. Nauk Kazah Sz. Sz. R. Szer. Him. 22. kötet, 1972. 3. szám, 29. oldal.]

Ezzel a módszerrel azonban csak igen sérülékeny lemezeket kaptak.

A kereskedelemben jelenleg kapható Merck G Typ E és Fluka D 5 típusú rétegekromatográfiás alumíniumoxidok 10%, illetve 5% kalciumszulfát adalékot tartalmaznak kötőanyagként. A belőlük előállított rétegek azonban meglehetősen sérülékenyek nem tapadnak kifogástalanul a lemezhez.

Ugyanezen cégek kötőanyag nélküli Merck H és Fluka Do típusú termékeinek lemezhez való tapadása még rosszabb. [1 054 567 sz. brit szabadalmi leírás.]

A rétegekromatográfiás alumíniumoxidot főleg analitikai célokra alkalmazzák, szerves és szervetlen vegyületek elegyeinek szétválasztására, minőségi és mennyiségi kémiai elemzéshez.

A rétegekromatográfia viszonylag új, nagy fejlődés előtt álló analitikai módszer, mely a félmikro eljárások körébe tartozik. Lényege, hogy valamilyen adszorbens porból vizes szuszpenziót készítenek, melyből alkalmas kenőberendezéssel üveglemezen 200–1800 µm vastag réteget képeznek, a lemezeket szárítják és aktiválják. Az aktivált lemezekre mikroliteres mennyiségekben felviszik a szét-

választandó vegyületek oldatát, majd futtatókádba vagy úgynevezett „szendvics kamrába” helyezik, ahol a vegyületek szétválasztásához alkalmas oldószerrel futtatják, azaz a szétválasztást elvégzik. A szétválasztás után a lemezen az egyes alkotó vegyületek különálló foltok formájában jelennek meg.

A foltok területe arányos a vegyület koncentrációjával, tehát a vegyületek ismert koncentrációjú oldatát felvive a lemezre, meghatározható az ismeretlen anyag koncentrációja.

A rétegekromatográfiás lemezek adszorbens rétegének meglehetősen stabilan kell a lemezen tapadni, hogy az analitikai vizsgálatok elvégezhetőek legyenek. Nem szabad repedezni a szárítás, aktiválás és futtatás alatt, mert a megrepedt réteg akadályozza a futtatás alatt az oldószer egyenletes felszívódását és ezzel az analitikai meghatározást bizonytalanná teszi.

Rétegekromatográfiás célokra általában az alábbi adszorbenseket alkalmazzák: szilikagél (Kieselguhr), alumíniumoxid, kovaföld (Kieselguhr), cellulózpor.

Az egyes adszorbens típusokon különböző funkció csoportokat tartalmazó vegyületek választathatók el egymástól. Alumíniumoxidon elsősorban semleges és bázikus jellegű szerves anyagok választathatók el, például aromás szénhidrogének, terpének, szeszkviterpének, alifás alkoholok, alifás aminok, imidazolok, illó olajok, gliceridek, alkaloidok, de alkalmas az alumíniumoxid szervesetlen vegyületek szétválasztására is, például Cu-Co-Ni, Mo-V-W, Re-Mo-W, Rh-Ru-Pt, Ir-Cu fémek vegyületeinek szétválasztására.

A rétegekromatográfiás alumíniumoxidnak hófehérnek, nagy fajlagos felületűnek, kevés szennyező anyagot tartalmazónak, finom szemcseméretűnek kell lennie, azaz $63\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb szemcséket nem tartalmazhat, az átlagos szemcseméret $8\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ között kell legyen, az optimális szemcseméret $12\text{ }\mu\text{m}$.

A hófehér szín azért fontos, mert a futtatás után a szétválasztott vegyületek színes foltok alakjában jelennek meg, és színes alumíniumoxidon nem lehet a foltok határvonalát (így a területét sem) pontosan meghatározni, ami a mennyiségi meghatározásánál döntő fontosságú.

A fajlagos felülettel függ össze a réteg adszorpciós tulajdonsága, azaz a vegyületek szétválasztásának mértéke.

Az alumíniumoxid szennyező anyagai befolyásolhatják a kromatografálás során a szétválasztást (kioldódást), ezért a rétegekromatográfiás célra alkalmazott alumíniumoxid nem tartalmazhat koloid vas(III)oxidot, titándioxidot és huminsav-nátriumsókat.

A szemcseméretnek a rétegek felkenésénél van jelentős szerepe, mivel a durva szemcséjű anyag a kenőkészülékben leülepszik, akadályozza az egyenletes réteg kialakítását, a lemez „csíkos” lesz. Az ilyen lemez alkalmatlan a futtatásra, mert az oldószer egyenetlenül szívódik fel rajta.

Jelen tálmány feladata olyan rétegekromatográfiás célra alkalmas alumíniumoxid előállítása, mely egyszerű technológiával állítható elő, nagy fajlagos felületű, hófehér, a fent említett szennyezőanyagokat nem tartalmazza, szemcsemérete a

fentieknek megfelelő, jól tapad a lemezhez és tet-szőleges aktivitására beállítható. Optimális tulajdon-ságú rétegekromatográfiás célra alkalmas alumínium-oxidot tisztított nátrium-aluminát-oldatból csak szigorúan meghatározott körülmények között lehet előállítani.

Hosszas laboratóriumi kísérletek eredményei alapján megállapítottuk, hogy optimális tulajdon-ságú rétegekromatográfiás célra alkalmas alumínium-oxidot olyan alumíniumhidroxid $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsék-leten 3 óráig történő izzításával lehet előállítani mely az alábbi kristályszerkezetű komponenseket az alábbi összetételben tartalmazza:

34–37%	bayerit
3–5%	pszeudoböhmít
60–62%	amorf alumíniumhidroxid.

A termék átlagos szemcsemérete $8\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$.

Tisztított nátriumaluminát-oldatot ismert eljárás-sal többféleképpen lehet előállítani. Legcélszerűbb a 139 607 számú magyar szabadalmi leírásban ol-vasható módon alumíniumoxidhidrátot 300 g/liter koncentrált nátriumhidroxid-oldatban melegítés közben feloldani, üleptíteni és szűrni. Az így kapott tisztított nátriumaluminát-oldatból a találmány sze-rinti eljárással a fenti meghatározásnak megfelelő optimális tulajdonságú rétegekromatográfiás célra al-kalmas alumíniumoxidot lehet előállítani.

Általánosan ismert, hogy a nátriumaluminát-ol-datok könnyen hidrolizálhatók savakkal, savanhidri-dekkel, savasan, hidrolizáló sókkal.

Igy például a 286 978 sz. szovjet szabadalmi leírás nátriumaluminát-oldatok széndioxidos kezelé-sét ismerteti. A nátriumaluminátot légköri nyomá-son bontják meg folyamatos eljárással, amelyet kaszkád rendszerben szabályoznak. Az 1 440 194 számú brit szabadalmi leírás timföldszől előállítását ismerteti. E célból híg nátriumaluminát-oldatot légköri nyomáson kezelnek széndioxiddal.

A nátriumaluminát-oldat széndioxidos hidrolízi-sének körülményeit az ismert eljárásokra vonatkozó szakirodalom nem ismerteti. E reakció körülmé-nyeit ugyanis eddig még nem vizsgálták részletesen.

Azt találtuk, hogy a hidrolízis körülményei igen erősen befolyásolják a keletkező alumíniumhidroxid szerkezetét (fázisösszetételét) és rétegeképző tulaj-donságait. Ezért meghatározott szerkezetű és meg-határozott tulajdonságú alumíniumhidroxidot csak a hidrolízis körülményeinek szigorú betartásával le-het előállítani.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy a hid-rolízishez a legalkalmasabb a fenti tisztaságú és $1,8\text{--}1,9$, előnyösen $1,81\text{--}1,85$ kausztikus mól-arányú ($\text{Na}_2\text{O mól/Al}_2\text{O}_3\text{ mól}$), nátriumaluminát-oldatból kiindulni és a leválasztást $2,4\text{--}2,9\text{ atm}$ nyomású széndioxid gáz alkalmazásával elvégezni.

A leválasztást azonban erősen befolyásolja a nátriumaluminát-oldat koncentrációja, a széndioxid-gáz mennyisége, a leválasztás hőmérséklete, sebes-sége és az oldat keverése.

Híg ($20\text{--}70\text{ g/liter}$ alumíniumoxid tartalmú) nátriumaluminát-oldatokat alkalmazva főleg amorf alu-míniumhidroxid válik le. Ez az anyag nem alkal-

mas rétegekromatográfiás célra megfelelő alumínium-oxid előállítására, mert a lemezre kenés után megreped, az ilyen lemezen az oldószer egyenlőtlenül halad.

Tömény oldatokból (100–140 g/liter alumínium-oxid tartalmú) pedig durva kristályos bayerit válik le, ami ismét előnytelen, mert a szuszpenzióból

kiülepedő durva szemcsék csíkokat húznak a lemezen, egyenlőtlen lesz a réteg és így a felszívódás is.

A leválasztás hőmérsékletének is fontos szerepe van. Alacsony hőmérsékleten több amorf alumíniumoxid válik le az optimálisnál, így a rétegek repedeznek. Magas hőmérsékleten durva kristályos bayerit keletkezik és „csíkosak” lesznek a rétegek. Az elmondottakat az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat

Al ₂ O ₃ konc. g/liter	Hőmérséklet °C	CO ₂ nyomás atm.	Fázisösszetétel			Megjegyzés
			Bayerit %	Pseudo- böhmit %	Amorf %	
20	30	2,5	—	3	97	reped
50	30	2,5	—	3	97	reped
60	30	2,5	12	3	85	reped
70	30	2,5	26	4	70	reped
80	30	2,5	35	4	61	jó
90	30	2,5	37	3	60	jó
100	30	2,5	40	—	60	durva
110	30	2,5	60	—	40	durva
85	5	2,5	25	2	73	reped
85	10	2,5	30	3	67	reped
85	20	2,5	34	4	62	jó
85	30	2,5	35	4	61	jó
85	40	2,5	36	3	61	jó
85	50	2,5	40	—	60	durva
85	60	2,5	60	—	40	durva

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy 80–90 g/liter alumíniumoxid koncentrációjú nátriumaluminát-oldatokból 20–40 °C hőmérsékleten valamint 2,4–2,9 atm, előnyösen 2,5 atm széndioxid-gáz nyomás alkalmazásával lehet megfelelő összetételű alumíniumhidroxidot előállítani.

Az elmondottakon kívül jelentős befolyása van a leválasztásra a széndioxid-gáz áramlási sebességének, illetve a leválasztás idejének. Ezt a 2. táblázat szemlélteti.

A 2. táblázat adataiból kitűnik, hogy megfelelő összetételű alumíniumhidroxidot 70–100 perc, előnyösen 90 perc alatt, és 4–5 liter/perc áramlási sebesség mellett lehet leválasztani.

Az áramlási sebesség, nyomás és leválasztási idő értékeit csak úgy lehet betartani, ha a kausztikus nátriumoxid-tartalomra számolt ekvivalens széndioxid mennyiség 2,5–3-szorosát használjuk. A leválasztott alumíniumhidroxidot az anyalúgtól szűréssel és legfeljebb két óráig tartó mosással szabadítjuk meg, szárítjuk, majd előzetesen felfűtött kemencében 350 °C hőmérsékleten 3 órán át aktiváljuk.

Az aktivált alumíniumoxid 100 g-jához 110–120 ml desztillált vizet keverve rétegekromatográfiás kenőberendezéssel üveglemezre 200–1800 µm vastagságú egyenletes, repedésmentes rétegek húzhatók, amelyekből 30–100 °C hőmérsékleten szárítva II–V aktivitású lemezek állíthatók elő. A szárítás és az aktivitás közötti összefüggést a 3. táblázat mutatja.

2. táblázat

Al ₂ O ₃ konc. g/liter	Hőmérséklet °C	Áramlási sebesség lit./perc	Leválasz- tási idő perc	Bayerit %	Pseudo- bőhmit %	Amorf %	Meg- jegyzés
85	30	1,5	240	80	—	20	durva
85	30	2	180	60	—	40	durva
85	30	3	120	45	—	55	durva
85	30	4	90	35	4	61	jó
85	30	5	72	35	5	60	jó
85	30	8	45	20	5	75	reped
85	30	16	22	20	—	80	reped

3. táblázat

Tulajdonság	Szárítás °C/óra				
	30/8	50/1	50/2	100/1	100/2
Futtatás hőmérséklete °C	25	25	25	25	25
Futtatás ideje perc	60	63	59	64	58
Rf 1	0,98	0,95	0,63	0,55	0,45
Rf 2	0,86	0,66	0,35	0,23	0,14
Rf 3	0,67	0,37	0,17	0,07	0,03
Rf 4	0,36	0,15	0,07	0,02	0
Rf 5	0,10	0,04	0,02	0	0
Aktivitás	IV–V	III–IV	II–III	II–III	II alatt

Az aktivitás jellemzésére a Brockmann–Schodder módszert alkalmaztuk, amely szerint 50 ml széntetrakloridban 20–20 ml alábbi festékek vannak feloldva:

1. azobenzol
2. p-metoxiazobenzol
3. szudánsárga
4. szudánvörös
5. p-aminoazobenzol

Az oldatból 20 mikrolitert vittünk fel lemezre és széntetrakloridban futtattuk.

A találmány szerint előállított rétegekromatográfiás célra alkalmas alumíniumoxid hófehér, a lemezhez jól tapadó, 1800 µm vastagságú rétegben sem repedező, II–V aktivitású rétegek előállítására alkalmas.

A II, III, IV, V aktivitású rétegekromatográfiás célra alkalmas alumíniumoxidot 30–100 °C hőmérsékleten, 1–8 óráig tartó szárítással állítjuk elő.

4. táblázat

Aktivitás	Szárítás	
	hőmérséklete °C	ideje óra
II	100	1,5
III	50	2,0
	100	1,0
IV	50	1,5
V	50	1,0
	30	8,0

A találmány szerinti eljárást az alábbi kiviteli példa szemlélteti.

8 liter 80 g/liter alumíniumoxid tartalmú, 1,81 kausztikus molarányú 30 °C hőmérsékletű, kolloid vas(III)oxidtól, titándioxidtól és huminsav-nátrium-sóktól mentes tisztított nátriumaluminát-oldatot egy megfelelő méretű keverővel ellátott autoklávba töltünk, amely a széndioxid bevezetésére szolgáló perforált csővel, nyomásmérővel, hőmérővel és a széndioxid elvezetésére szabályozható szeleppel van ellátva.

Az autokláv zárása után megindítjuk az oldat keverését (fordulatszám = 120 perc⁻¹), majd a széndioxid-gáz bevezetésével a nyomást 2,7 atm-ra növeljük, és a szabályozó szeleppel a gáz áramlását 4 liter/perc értékre állítjuk be. Leválasztás közben ügyelnünk kell arra, hogy a reakcióterben a nyomás 2,4 atm alá ne csökkenjen.

Amennyiben a leválasztás során az oldat hőmérséklete megközelíti a 40 °C hőmérsékletet, hűtéssel gondoskodunk arról, hogy a reakcióelegy hőmérséklete ne emelkedjék 40 °C fölé. A széndioxid-gáz áramoltatását 90 percig folytatjuk. Ezalatt 1350–1400 g széndioxidnak kell elfogyni.

A leválasztáshoz élelmiszer minőségű széndioxidot használunk.

A leválasztás befejezése után a szuszpenziót szűrővel elválasztjuk az anyalúgtól, majd a szűrőleplenyt 30–40 °C hőmérsékletű vízzel legfeljebb 2 órán át semlegesre mossuk.

A kimosott szűrőleplenyt 110 °C-on szárítjuk, a szárított alumíniumhidroxidot kalapácsos törővel fellazítjuk és 350 °C hőmérsékleten 3 órán át aktiváljuk.

A leválasztás után a szárított alumíniumhidroxid összetétele a következő

34–37% bayerit
3–5% pszeudoböhmít
60–62% amorf alumíniumhidroxid

Aktiválás után a termék főleg gamma-alumíniumoxidot tartalmaz kevés éta-alumíniumoxid mellett. A termék átlagos szemcsemérete 15 µm.

Az aktivált anyagból desztillált vizes szuszpenziót készítünk (100 g alumíniumoxidhoz 110–120 ml víz), majd kenőkészülék segítségével a szuszpenziót üveglemezre kenjük. Rövid ideig (1–2 óra) állni hagyjuk a lemezeket, majd a II és V közötti aktivitási értékek elérése céljából az alább megadott körülmények között szárítjuk:

Aktivitási érték	Szárítás	
	hőmérséklete	ideje
II	100 °C	1,5 óra
III	100 °C	1,0 óra vagy
	50 °C	2,0 óra
IV	50 °C	1,5 óra
V	50 °C	1,0 óra vagy
	30 °C	8,0 óra

Szabadalmi igénypontok:

1. Eljárás rétegekromatográfiás célra alkalmas alumíniumoxid és kívánt esetben ilyen alumíniumoxidot tartalmazó rétegekromatográfiás lemez előállítására nátriumaluminát oldat széndioxiddal történő megbontásával, azzal jellemezve, hogy 1,8–1,9 kausztikus molarányú, literenként 80–90 g alumíniumoxidot tartalmazó, kolloid vas(III)-oxidtól, titándioxidtól, valamint huminsav-nátriumsóktól megtisztított nátriumaluminát oldatot 2,4–2,9 atm nyomású, 4–5 liter/perc sebességgel folyamatosan átvezetett, és a nátriumaluminát oldat kausztikus nátriumoxid-tartalmára számított ekvivalens mennyiséghez képest 2,5–3-szoros feleslegben alkalmazott széndioxid-gázzal 20–40 °C-on 70–100 percig hidrolizálunk, majd a kicsapódott alumíniumhidroxidot kiszűrjük, semlegesre mossuk, megszáritjuk és 300–400 °C hőmérsékleten 2–4 órán keresztül aktiváljuk, majd kívánt esetben vízben szuszpendáljuk és ismert módon lemezre kenjük és megszáritjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy 1,81–1,85 kausztikus molarányú, literenként 85 g alumíniumoxidot tartalmazó nátriumaluminát-oldatot 2,5 atm nyomású széndioxid gázzal hidrolizálunk 30 °C hőmérsékleten 90 percig, majd a kicsapódott alumíniumhidroxidot semlegesre mossuk és szárítás után 350 °C-on 3 órán át aktiváljuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a hidrolízist a nátriumaluminát-oldat kausztikus nátriumoxid-tartalmára számított ekvivalens mennyiséghez képest 2,7-szeres feleslegben vett széndioxiddal végezzük.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a leválasztott alumíniumhidroxid semlegesre mosását legfeljebb 2 órán át, előnyösen 1 órán át véghez-
zük.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy az aktivált alumíniumoxidot vízben szuszpendáljuk, lemezre kenjük és 30–100 °C-on, előnyösen
5 50 °C-on 1–3 órán át szárítjuk.