



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.IV.1969 (P 132 807)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XII.1972

Kl. 12m,7/30

MKP C01f 7/30

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Irena Małunowicz, Antoni Siewiński, Marian Kocor, Stanisław Mejer

Właściciel patentu: Wyższa Szkoła Rolnicza, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu do celów chromatografii kolumnowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu do chromatografii mającej zastosowanie w chemicznych laboratoriach badawczych w organicznym przemyśle chemicznym i w przemyśle farmaceutycznym.

Znane sposoby otrzymywania aktywnego tlenku glinu polegają na tym, że jako surowca używa się siarczanu glinowego lub technicznego wodorotlenku glinowego, przy czym użycie siarczanu glinu jako surowca wyjściowego stwarza trudności w otrzymaniu tlenku glinu o odpowiedniej strukturze ziarn, jest metodą żmudną, drogą i dającą tlenek glinu o bardzo słabej przepuszczalności

Przy stosowaniu jako surowca wodorotlenku glinowego, wodorotlenek ten praży się w małych porcjach w tyglu żelaznym przy silnym mieszaniu w podwyższonej temperaturze. Chłodzenie aktywnego tlenku glinu odbywa się w ekzykatorze. Metoda ta nadaje się do otrzymywania tlenku glinu w małych ilościach. Jakość tak otrzymanego tlenku glinu jest niewystarczająca, gdyż wielkość ziaren ma zbyt szeroki zakres, 50% ziaren ma średnicę mniejszą niż 0,06 mm, a 50% w granicach 0,06—0,12 mm. Duża zawartość frakcji o średnicy ziaren poniżej 0,06 mm powoduje małą przepuszczalność tlenku glinu, a więc przedłuża czas rozdziału mieszaniny poddawanej chromatografowaniu. Zbyt duża rozpiętość wielkości ziaren powoduje nierównomierności adsorpcji i utrudnia rozdziel.

2

Znane jest również otrzymywanie aktywnego tlenku glinu posiadającego zastosowanie jako katalizator, nośnik katalizatora i środek adsorpcyjny z wodorotlenku glinu poprzez rozniatanie go w odpowiednim urządzeniu z kwasami mineralnymi, szczególnie azotowym, a następnie suszenie gorącym strumieniem gazu przy stopniowo wzrastającej temperaturze do 400°C.

W niemieckim opisie patentowym nr 858840 przytoczony jest sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu na drodze prażenia w temperaturze 360—400°C rozdrobnionej i uprzednio osuszonej masy wodorotlenku glinu, którą następnie przemawia się 5% roztworem amoniaku, suszy i ponownie praży. Mimo wielostopniowego postępowania nie otrzymuje się tym sposobem tlenku glinu o dostatecznie rozwiniętej powierzchni.

Z opisu patentowego NRF nr 1199744 znany jest sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu o dużej powierzchni z wodorotlenków i hydratów tlenków, przy czym powiększenie powierzchni aktywnej osiąga się przez traktowanie rozdrobnionego wodorotlenku glinu kwasem azotowym, następnie wyprażenie go w temperaturze 360—400°C, traktowanie 5% amoniakiem lub roztworem aminy oraz ponowne osuszenie i prażenie.

Wymienione wyżej sposoby produkowania aktywnych tlenków glinu wykazują szereg wyżej omówionych wad i nie zawsze prowadzą do otrzymania produktu przydatnego w chromatografii.

Celem wynalazku jest otrzymanie aktywnego tlenku glinu do celów chromatografii w sposób nie wymagający skomplikowanej obsługi, a jednocześnie dostarczający produktu o wysokim standardzie.

W sposobie według wynalazku wodorotlenek glinu o średnicy ziaren nie większej od 0,2 mm i zawartości 30—50% wody suszy się w temperaturze około 200°C, następnie przeprowadza go w tlenek glinu przez prażenie w piecu elektrycznym w temperaturze 460°C.

Po wyprażeniu tlenek glinu trawi się kwasem solnym w celu zwiększenia jego powierzchni czynnej, jak też usunięcia zanieczyszczeń, zwłaszcza związków żelaza. Następnie wytrawiony tlenek glinu wymywa się przez dekantację wodą, ewentualnie traktuje roztworem wodnym amoniaku w celu uzyskania odpowiedniego odczynu produktu końcowego, po czym dekantuje się wodą, suszy w temperaturze 150—200°C i ponownie praży.

Z powyższego wynika, że jakkolwiek środki techniczne stosowane w znanych metodach i w sposobie według wynalazku są podobne, to jednak osiągnięte efekty są różne. W znanych metodach traktowanie wodorotlenku glinowego kwasem mineralnym bez następnej dekantacji wodą daje jedynie rozwinięcie powierzchni otrzymywanego tlenku glinu, który jednak posiada nieokreślony zakres średnicy ziaren i nieokreślony odczyn. W sposobie według wynalazku zastosowany kwas solny rozwija także powierzchnię czynną tlenku, jednakże późniejsza dekantacja wodą usuwa kwas i rozpuszczalne w nim zanieczyszczenia, jak też ziarna zbyt drobne, co pozwala osiągnąć odpowiedni dla chromatografii kolumnowej zakres średnicy ziaren i pożądaną odczyn.

Wielokrotna dekantacja wodą pozwala na osiągnięcie wąskiego zakresu wielkości ziaren o średnicy od 0,075 mm do 0,2 mm, przy czym 65—67% ziaren stanowi frakcję o średnicy 0,12 mm, a więc frakcję najbardziej przydatną do celów chromatografii kolumnowej, umożliwiającą szybki rozdział substancji bez użycia nad lub podciśnienia. Tlenek glinu po kilkakrotnym zdekantowaniu wodą traktuje się roztworem amoniaku do pH = 9, po czym dekantuje się go wodą destylowaną tylko dwukrotnie, co prowadzi do otrzymania produktu o pH = 8 do 8,5, natomiast w przypadku wielokrotnego przemywania tlenku glinu wodą uzyskuje się produkt o odczynie obojętnym.

W celu otrzymania tlenku glinu o odczynie kwaśnym nie daje się roztworu amoniaku, a wygotowany z kwasem solnym tlenek dekantuje się jedynie wodą wodociągową pięciokrotnie, co prowadzi do otrzymania produktu o pH = 5 do 6.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w poniższym przykładzie.

Przykład. 10 kg technicznego wodorotlenku glinu o wilgotności 35% suszy się w suszarce w temperaturze około 200°C przez 48 godzin w rynienkach aluminiowych o wysokości 10 cm. Osuszony wodo-

rotlenek przesiewa się przez sito o średnicy oczek 0,2 mm, przy czym oddziela się grube pozlepiane ziarna.

Następnie wodorotlenek glinu o odpowiednim uziarnieniu umieszcza się w piecu elektrycznym, gdzie pozostaje przez 7 godzin w temperaturze 460°C. Otrzymany tlenek glinu chłodzi się na powietrzu do 70°C, następnie przenosi do kolby szklanej, w której zadaje się go kwasem solnym (jedna część kwasu o gęstości 1,19 + 10 części wody) i następnie gotuje z tym kwasem przez dwie godziny. Po ochłodzeniu zawartości kolby przenosi się do naczynia kamionkowego, w którym wytrawiony tlenek glinu przemywa się wodą wodociągową i na drodze dekantacji usuwa się główną ilość kwasu solnego wraz z rozpuszczonymi w nim zanieczyszczeniami, a jednocześnie usuwa ziarna o średnicy niżej 0,075 mm, które mogą być zbierane i używane do chromatografii cienkowarstwowej.

W celu usunięcia resztek kwasu do przemytego tlenku glinu dodaje się wodny roztwór amoniaku (jedna część 25% amoniaku + 10 części wody) do osiągnięcia odczynu słabo zasadowego (pH = 9 na papierku wskaźnikowym uniwersalnym). W celu neutralizacji tlenku glinu, amoniak wymywa się przez dekantację dziesięciokrotnie wodą wodociągową, a następnie pięciokrotnie wodą destylowaną. Odfiltrowany na lejkach Büchnera tlenek glinu przenosi się do aluminiowych rynienek i suszy w suszarce w temperaturze 200°C przez 12 godzin, następnie wstawia się go do pieca elektrycznego i praży przez 1 godzinę w temperaturze 460°C. Po wyprażeniu tlenek glinu stygnie w rynienkach pod przykryciem z blachy aluminiowej do temperatury 70°C. Ochłodzony tlenek glinu przenosi się szybko do naczyń szklanych lub aluminiowych i szczelnie zamyka. Otrzymany obojętny tlenek glinu ma aktywność I według Brockmana, a przepuszczalność 60—65 kropeł mieszaniny benzen-eter naftowy (4 : 1) na minutę przy warstwie tlenku glinu grubości 10 cm i wysokości 10 cm słupa rozpuszczalnika. Średnica ziaren od 0,075—0,12 mm, (przy czym ziaren o średnicy 0,12 mm jest około 67+), zawartości $\text{SiO}_2 = 0,15\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,002\%$.

Obniżanie w razie potrzeby aktywności tlenku glinu przeprowadza się znanymi metodami.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu do celów chromatografii kolumnowej, **znamienny tym**, że tlenek glinu otrzymany w znany sposób przez prażenie wodorotlenku glinowego o średnicy ziaren nie większej od 0,2 mm trawi się kwasem solnym, po czym przez wielokrotną dekantację wodą usuwa się ziarna o średnicy poniżej 0,075 mm, a następnie ewentualnie traktuje się wodnym roztworem amoniaku, znowu przemywa wodą, przy czym przemywanie prowadzi się tak długo, aż uzyska się produkt o pożądanym odczynie, po czym suszy się go w temperaturze od 150° do 200°C i ponownie praży.