



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

201 827

(11) [B1]

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 13 10 78
(21) PV 6648-78

(51) Int. Cl.³ B 01 D 15/08
// C 08 F 10/00

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

(75)

Autor vynálezu ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc., PRIEVIDZA a
MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

(54) Spôsob prípravy zakotvených fáz pre plynovú a/alebo kvapalinovú chromatografiu

Vynález rieši spôsob prípravy nepolárnych a/alebo slabopolárnych uhľovodíkových zakotvených fáz na báze širokodostupných petrochemických surovín, s využitím iónových, resp. komplexných katalyzátorov.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa iónovou, s výhodou kationovou a/alebo komplexami s centrálnymi atómami prvkov III. a/alebo IV. skupiny periodického systému katalyzovanou polymerizáciou a/alebo kopolymerizáciou jednotlivých alebo zmiešaných alkénov s 2 až 6 atómami uhlíka a/alebo diénov so 4 až 6 atómami uhlíka pri teplote -20 až 150 °C, pripraví nízkomolekulárny homopolymér a/alebo kopolymér o priemernej molekulovej hmotnosti 250 až 2 000, z ktorého sa odstráni aspoň 60 % katalyzátora a/alebo zvyšku z katalyzátora separáciou a nízkovrúce podiely oddestilovaním a/alebo molekulovou destiláciou.

Vynález rieši spôsob prípravy nepochárnych a/alebo slabepochárnych uhl'ovodíkových zakotvených fáz na báze širokodostupných petrochemických surovín, s využitím iónových, resp. komplexných katalyzátorov.

Je známe, že na účinné oddeľovanie komponentov akejkoľvek zmesi látok plynovou alebo kvapalinovou chromatografiou, resp. chromatografiou kvapalina - plyn, je potrebná stacionárna fáza, ktorej dôležitou súčasťou je spravidla zakotvená fáza. Pre dôkladné oddeľovanie zmesí nepochárnych látok je to spravidla nepochárna alebo len čiastočne epochárna zakotvená fáza. Ak ide o využitie oddeľovania nepochárnych komponentov zmesí látok na analytické účely spravidla pomocou chromatografu s príslušnou indikáciou, napr. pomocou tepelnovodivostného alebo plameňoionizačného detektora, je už dávnejšie k dispozícii ako zakotvená fáza skvalán (2,6,10,15,19,23-hexametyltetrakozán). Jeho vysoká deliaca účinnosť na oddeľovanie a potom analyzovanie nepochárnych látok, súvisí s veľkou pravdepodobnosťou s prítomnosťou až 8 metylových skupín v molekule skvalánu s 30 uhlíkovými atómami (molekulová hmotnosť skvalánu $C_{30}H_{62}$ je 422,8) v molekule, pričom aj ostatné segmenty molekuly sú nepochárne. Preto sa mohol skvalán úspešne použiť ako zakotvená fáza do kapilárnych kolón na chromatografickú analýzu lineárnych alkénov a alkánov C_6 až C_{14} [Soják L., Majer P., Skalák P., Janák J.: Chromatog. 66, 137 (1972); Soják L. a iní: Anal. Chem. 45, 293 (1973)]. Nedostatkom je však technicky náročná a tým aj nákladná príprava skvalánu, resp. skvalénu ($C_{30}H_{50}$ 2,6,10,15,19,23-hexametyltetrakozahexa-2,6,10,14,18,22-én) ako jeho prekurzoru. Skvalén bol prvýkrát nájdený v pečeni žraloka; je obsiahnutý tiež v olivovom, bavlníkovom a v ľanovom oleji, ako aj vo všetkých živočíšnych i rastlinných tkanivách a v mikroorganizmoch. Môže sa izolovať z nezmydeliteľných frakcií tukov vyzrážaním v podobe hexachlórhydrátu v acetóne alebo étere pri $-5^{\circ}C$. Synteticky sa skvalén pripraví z 1,4-dibrombutánu a trifenylofosfínu, čím vytvorený diilid sa nechá reagovať s 2 molekulami trans-geraniacetónu za tvorby skvalénu. Skvalén je tiež medziproduktom v biosyntéze uhl'ovodíkového skeletu steroidných zlúčenín (steroidných hormónov, žľazových kyselín, cholesterolínu), hrá významnú úlohu v látkovej výmene. V organizme sa syntetizuje z acetylkofermentu A cez mevalonovú kyselinu a izopentylpyrofosfát. Hydrogenáciou skvalénu vzniká nasýtený uhl'ovodík skvalán [Kratkaja chimičeskaja enciklopedija 4, str. 898 až 899. Izdatel'stvo "Sovetskaja enciklopedija" Moskva (1965)]. A tak náročnosť prípravy obmedzuje použitie skvalánu ako zakotvenej fázy na preparatívne chromatografické izolácie nepochárnych látok a najmä na využitie v priemyselnom meradle. Nevýhodou skvalánu, napriek evidentnej veľmi dobrej deliacej účinnosti, je aj pomerne nízka prípustná aplikačná teplota $140^{\circ}C$. Pri vyšších teplotách, aj keď je ešte teplotne stabilný, tenzia jeho pár je už tak vysoká, že pary skvalánu vyfukuje z kolóny nosný plyn. Preto sa miesto skvalánu hľadali aj ďalšie uhl'ovodíkové zmesi, ako n-dodekán až n-hexadekán [M. S. Viderganz, L. V. Andreev : Zavod. lab. 31, 350 (1965)], okta-dekán [R. A. Keller: J. Chromatog. 5, 225 (1961)], hexatriakontán [D. M. Desty, B. H. F. Whyman: Anal. Chem. 29, 320 (1957)], pentatriakontán [A. Kwantes, G. W. A. Rijnders: Gas Chromatography, str. 11. R. P. W. Scott (red.): Butterworths, London (1957)]. Tieto sa síce dajú oveľa

ľahšie pripravovať a získavať, napr. aj izoláciou pomocou aduktov s močovinou alebo molekulových sít z ropných frakcií a potom rektifikáciou alebo superfrakcionáciou, ale ich separačná účinnosť nie je vysoká a navyše ich takisto pri vyšších teplotách pomerne ťažko môže unášať nosný plyn z chromatografických kolón. Najnovšie bol navrhnutý na aplikáciu 24,24-dietyl-19,29-dioktadecylheptatetrakontán [J. K. Haken, D. K. M. Ho: J. Chromatog. 142, 203 (1977)], ale jeho príprava je takisto technicky náročná a nákladná. Parafín alebo parafínový olej sú síce ťažko dostupné, ale ich deliaca účinnosť je pomerne nízka. To isté platí o vysokomolekulárnych polyolefínoch. Pre deliacu účinnosť nepolárnych zakotvených fáz je pravdepodobne dôležitá prítomnosť viacerých metylových skupín v molekule i optimálna molekulová hmotnosť a viskozita pri aplikovanej teplote stacionárnej fázy, resp. chromatografickej kolóny. Takéto zakotvené fázy možno pripraviť spôsobom podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob prípravy zakotvených fáz pre plynovú a/alebo kvapalinovú chromatografiu na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov alkénov s 2 až 6 atómami uhlíka a/alebo diénov so 4 až 6 atómami uhlíka, prípadne v kombinácii s nosičmi, uskutočňuje tak, že sa iónovou, s výhodou kationovou a/alebo komplexami s centrálnymi atómami prvkov III. a/alebo IV. skupiny periodického systému katalyzovanou polymerizáciou a/alebo kopolymerizáciou jednotlivých alebo zmesných alkénov s 2 až 6 atómami uhlíka a/alebo diénov so 4 až 6 atómami uhlíka pri teplote -20 až 150 °C, s výhodou 20 až 100 °C, pripraví nízkomolekulárny homopolymér a/alebo kopolymér o priemernej molekulovej hmotnosti 250 až 2 000, s výhodou 350 až 1 000, z ktorého sa odstráni aspoň 60 % katalyzátora a/alebo zvyšku z katalyzátora separáciou, s výhodou filtráciou, a nízkovrúce podiely oddestilovaním a/alebo molekulovou destiláciou, s výhodou po rafinácii odsorbentami a/alebo po hydrogenácii pri tlaku 0,08 až 30 MPa vodíka na katalyzátoroch na báze kovov I.b, VI.a a VIII. skupiny periodického systému pri teplote 40 až 300 °C, s výhodou 100 až 250 °C.

Výhodou spôsobu prípravy zakotvených fáz pre plynovú a/alebo kvapalinovú chromatografiu podľa tohto vynálezu je dostupnosť východiskových surovín, pričom to nemusia byť individuálne alkény alebo diény, môžu to byť zmesi, ktoré si navyše nevyžadujú náročné rafinačné postupy, čo je prednosťou aplikovaných iónových katalyzátorov. Pritom je iónové a najmä kationové i komplexné katalyzátory sú technicky ľahko dostupné, dokonca možno ako katalyzátory využiť odpadajúce katalytické komplexy z alkylácie benzénu chlóralkánmi a alkénmi. Ďalej je to pomerne jednoduché výrobné zariadenie a technológia ich výroby. V neposlednom rade flexibilita výroby jednotlivých typov zakotvených fáz. To umožňuje využiť zakotvené fázy nielen pre analytické účely, ale aj pre preparatívnu chromatografiu - prípravu, či získavanie chemikálií i v priemyselnom meradle.

Ako východiskové suroviny sú vhodné najmä alkény a diény z pyrolýz uhl'ovodíkov, najmä etylén, propylén, 1-butén, 2-butény, izobutén, alén, 1,2-butadién, 1,3-butadién, alkény a diény C₅ a C₆, ako aj individuálne a zmesné olefinicky nenasýtené uhl'ovodíky z procesov krakovania, parciálnych oxidácií, dehydratácií, dehydrohalogenácií a dehydrogenácií.

Ako katalyzátory prichádzajú do úvahy iónové, predovšetkým katiónové katalyzátory, najmä tzv. Lewisove kyseliny, ako napr. halogenidy hliníka, bóru a titánu, ale aj silné anorganické kyseliny, ako sú kyselina sírová, kyselina trihydrofosforečná, kysličník fosforečný. Ďalej alkylovaný hliník, najmä trietylhlíník, dietylohlórhlíník, chlóridy titánu, najmä $TiCl_4$ spolu s dialkylohlórhlíníkom. Významné postavenie majú najmä kvapalné komplexy vytvárané z halogenidov hliníka, alkylaromátov a halogénuhl'ovodíkov, resp. hliníka, halogénuhl'ovodíkov a aromatických uhl'ovodíkov. Na prípravu zakotvených fáz podľa tohto vynálezu ako katalytické systémy možno využiť dokonca odpadajúce komplexy z alkylácie benzénu chlórdodekánom, resp. alkénom za katalytického účinku hliníka, resp. "in situ" vytvárajúcich sa halogenidov hliníka, konkrétne katalytické komplexy odpadajúce z výroby dodecylbenzénu z benzénu, chlórdodekánu a hliníka ako východiskovej zložky katalyzátora.

Teplota homopolymerizácie a/alebo kopolymerizácie závisí od požadovanej priemernej molekulovej hmotnosti finálneho produktu - nízkomolekulárneho polyolefínu pre zakotvené fázy. Pri nízkych teplotách sú síce nižšie rýchlosti polymerizácie, prípadne oligomerizácie alkénov a diénov, ale dosahujú sa vyššie priemerné molekulové hmotnosti polymérov alebo kopolymerov a naopak.

Zo surových produktov je vhodné odstraňovať zvyšky katalyzátorov, napr. pomocou adsorbentov, neutralizáciou, extrakciou ap., prípadne odstraňovať aj nižšiemolekulárne podiely. Pre získanie úzkych frakcií nízkomolekulárnych polyolefínov možno využiť bežné separačné metódy pri zníženom tlaku, ako filmovú destiláciu ap.

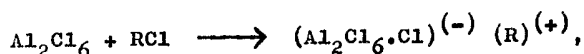
Ako zakotvené fázy možno aplikovať jednak nízkomolekulárne polyolefíny ako také, prípadne po ich parciálnej alebo úplnej hydrogenácii, pričom na hydrogenáciu možno využiť všetky známe katalyzátory a katalytické systémy, účinné v katalýze hydrogenácie dvojitej väzby $C = C$. Sú to predovšetkým kovy I.b skupiny periodického systému, najmä meď a striebro, potom VI.a skupiny (chróm, molybdén, volfrám) a VIII. skupiny, hlavne nikel, kobalt, paládium, ródium a platina. Uvedené prvky možno využiť osobitne alebo v zmesiach, vo forme kovov, kysličníkov alebo iných zlúčenín, z ktorých za hydrogenačných podmienok sa vytvárajú katalyticky aktívne kovy, či zlúčeniny uvedených prvkov. Hydrogenácia sa môže uskutočňovať pri nízkom alebo vysokom tlaku vodíka, diskontinuálne, polokontinuálne alebo kontinuálne, pričom katalyzátor môže byť rozpustený, v suspenzii, vo vzmose alebo v lôžku. Jednoduchého realizovateľný je spôsob s pevným katalytickým lôžkom, ktorý si nevyžaduje zložitejšie odstraňovanie katalyzátora z dehydrogenizátu a dáva čistý produkt. Na hydrogenáciu možno použiť aj rozpúšťadlá, najmä v prípade potreby hydrogenovať vyššiemolekulárne polyolefíny. Pritom najvhodnejšie je voliť také rozpúšťadlá, ktoré sa ľahko regenerujú, resp. také, ktoré sa používajú pri príprave zakotvených fáz (napr. n-hexán, cyklohexán, n-heptán a ďalšie nižšie molekulárne, najmä nasýtené uhl'ovodíky).

Ďalšie podrobnosti spôsobu prípravy zakotvených fáz podľa tohto vynálezu, ako aj

ich aplikačné možnosti, sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 50 dm³, opatreného kotvovým miešadlom (30 obrátok.s⁻¹), duplikátorom, teplomernou jímkou s termočlánkami sa po odstránení vzduchu naváži 200 g katalytického komplexu, vytvoreného reakciou práškoveho hliníka s chlórdodekánom, benzénom a dodecylbenzénom, v konečnom dôsledku reakciou diméru chlór-
du hlinitého s chlórdodekánom, RCl, za tvorby vlastného kationového katalyzátora



tohto zloženia (v % hmot.): Al = 5,89; Cl = 25,9; popol = 11,14; organické látky = 44,87. Potom za neustáleho miešania sa pridá 10 kg zmesi takmer odbutadienizovanej pyrolýznej C₄-frakcie tohto zloženia (v % hmot.): propán = 0,07; propylén = 0,25; n-bután = 8,49; izobután = 2,1; 1-butén = 33,50; izobutén = 43,58; trans-2-butén = 7,0; cis-2-butén = 3,29; 1,3-butadién = 1,53; izopentán = 0,19. Nato sa obsah autoklávu vyhreje na teplotu 60 °C, pričom celkový pretlak v autokláve dosiahne hodnoty 6,9 MPa. Po ďalších 70 min sa pridá ešte ďalších 150 g roztoku katalyzátora - katalytického komplexu. Celkove po 340 min sa miešadlo zastaví, obsah autoklávu sa schladí, odplyní a kvapalný tmavohnedý produkt sa vypustí a zváži. Získa sa 4 700 g surového produktu. Tento sa v ďalšom rafinuje pôsobením 2 % hmot. bieliacej hlinky (ČSN 72 1599), pričom po odstránení rozpustených C₄ uhľovodíkov a odfiltrovaní hlinky sa získa len slabonažltlý olejovitý produkt - zmes polybuténov. Analýzou sa stanoví tieto parametre zmesi polybuténov: brómové číslo = 55,1 g Br₂/100 g; celkový obsah Cl = < 0,01 % hmot.; priemerná molekulová hmotnosť = 590; hustota pri 20 °C = 873,7 kg/m³; n_D²⁰ = 1,4875; dynamická viskozita pri 20 °C = 355,7 Pa.s; pri 30 °C = 154,6 Pa.s; pri 50 °C = 34,1 Pa.s.

Zmes týchto polybutylénov bola ako zakotvená fáza vhodnou súčasťou stacionárnych fáz.

Príklad 2

Kolóna dĺžky 1,2 m o vnútornom priemere 3 mm sa naplní stacionárnou fázou, ktorá pozostáva z 10 % hmot. zmesi polybuténov ako zakotvanej fázy pripravených a špecifikovaných podľa príkladu 1 a 90 % porézneho kremičitanu hlinitoželezitého s povrchom okolo 4 m²/g zrnienia 80/100 mesh. Kolóna po vložení do chromatografu sa vyhreje na 140 °C a splyňovač na teplotu 200 °C. Prietok dusíka ako nosného plynu sa upraví na 30 cm³/min. Po ustálení chromatografických vlastností kolóny sa injektuje do splyňovača zmes n-alkánov a 1-alkénov C₁₀ až C₁₄. Za uvedených podmienok sa dosiahne dobré oddelenie alkánov od 1-alkénov s rovnakým počtom atómov uhlíka v molekule. Stupeň rozdelenia dvojice alkán - 1-alkén je 0,82; analýza trvá 34 min.

Príklad 3

Podobným postupom ako v príklade 2, len náhradou polybuténov čistým skvalánom (2,6,10,15,19,23-hexametyltetrakozánom) stupeň rozdelenia dvojíc alkán - 1-alkén je 0,86.

Príklad 4

Najprv sa pripraví vlastný katalytický systém známymi postupmi [Vilím R. a spol.: Chem. průmysl 23, 137 (1973) a tamtiež 24, 135 (1974)] pri teplote 0 °C tak, že do štvorhrdlej banky, temperovanej chladiacimi kúpeľmi, opatrenej spätným chladičom s uzáverom, teplomerom a deliacim lievikom sa dá 145 g etylchloridu a za stáleho miešania aj 142,5 g chloridu hlinitého. Potom sa postupne pridá 99 g toluénu (exotermná reakcia). Pri reakcii vznikajúci chlorovodík strháva so sebou aj etylchlorid, ktorý sa v spätnom chladiči ochladenom soľankou kondenzuje a vedie späť do reakčnej zmesi. Chlorovodík sa ďalej vedie do absorpčnej kolonky opatrenej sklenenými Rashigovými krúžkami, kde sa absorbuje v prúde vody. Vzniknutá zriedená kyselina chlorovodíková potom preteká do neutralizačnej nádoby, naplnenej roztokom hydroxidu sodného.

Po pridaní všetkého toluénu sa reakčná zmes mieša ešte ďalších 30 min, čím vytvorený katalytický červenohnedý roztok s obsahom AlCl_3 525 mg/dm³ sa vypustí do polyetylénovej fľašky.

Potom do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm³ po odstránení vzduchu sa naváži 300 g propylénu a za neustálej rotácie sa vyhreje na teplotu 50 °C. Z osobitnej tlakovej bombičky pomocou pretlaku dusíka sa pretlačia do autoklávu 2 g uvedeného červenohnedého katalytického roztoku. Za neustálej rotácie prebieha polymerizácia propylénu. Po 60 min sa pretlačí do autoklávu ešte 1 g katalytického roztoku. Po 4 h sa z autoklávu vypustí surový polypropylénový olej do kadinky s miešadlom a pridajú sa 4 g bieliacej hlinky (ČSN 72 1599). Po 30 min miešania sa surový polypropylénový olej, resp. nízkomolekulárny polypropylén prefiltruje, dá sa do neho 0,2 g antioxidantu (2,4-di-terc. butyl-4-metyl-fenol) a dá sa na vákuovú destiláciu, resp. odparku, kde v dusíkovej atmosfére pri celkovom tlaku 1,333 kPa a teplote 180 °C počas 60 min sa odparia nízkovráce podiely (oligoméry propylénu a zvyšky z katalytického roztoku). Získa sa číry, prakticky bezfarebný (s veľmi slabým nažltlým nádychom) viskózný zvyšok - nízkomolekulárny polypropylén v množstve 253 g. Získaný nízkomolekulárny polypropylén, tzv. polypropylénový olej, má tieto fyzikálno-chemické parametre: hustota pri 20 °C = 850 kg/m³; n_D^{20} = 1,4711; priemerná molekulová hmotnosť = 509; brómové číslo = 49,6 g Br₂/100 g; celkový chlór = 0,018 % hmot.; popol = 0,024 % hmot.; dynamická viskozita pri 20 °C = 67,2 Pa.s, pri 30 °C = 19,4 Pa.s a pri 50 °C 7,62 Pa.s.

Príklad 5

Za inak podobných podmienok ako v príklade 4, ale s polymerizačnou teplotou 74°C sa získa 262 g nízkomolekulárneho polypropylénu, resp. polypropylénového oleja s týmito fyzikálno-chemickými parametrami: hustota pri 20°C = $840\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-3}$; n_{D}^{20} = 1,469; priemerná molekulová hmotnosť = 449; brómové číslo 53,35 g $\text{Br}_2/100$ g vzorky.

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 4, len s tým rozdielom, že teplota polymerizácie je 70°C . Získaný nízkomolekulárny polypropylén, resp. polypropylénový olej sa vedie na hydrogenáciu do skrúpaného reaktora s obsahom aktivovaného nikelnatochromitého katalyzátora. Aktivácia nikelnatochromitého katalyzátora (tabletky $4,5 \times 4,5$ mm; sypná hmotnosť $1150\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, pevnosť v tlaku 3,7 MPa; merný povrch = $129\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; obsah Ni = 53,5 % hmot., resp. 67,7 % hmot. NiO; obsah Cr = 17,48 % hmot., resp. 25,3 % hmot. Cr_2O_3) sa uskutoční dusíkovodíkovou zmesou ($\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$) pri teplote 180 až 200°C , pričom redukcíou 1 dm^3 katalyzátora sa vytvorí 100 g vody. Aktivácia trvá 5 h. Po aktivácii pri tlaku vodíka 3 MPa sa na lôžko katalyzátora pri teplote 220 až 230°C privádza rafinovaný polypropylénový olej v množstve $150\text{ g}\cdot\text{dm}_{\text{kat}}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Získa sa hydrogenovaný polypropylénový olej s týmito fyzikálno-chemickými parametrami: hustota pri 20°C = $723\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; dynamická viskozita pri 20°C = 8,6 Pa.s; n_{D}^{20} = 1,462; priemerná molekulová hmotnosť = 460; brómové číslo = 0,7 g $\text{Br}_2/100$ g vzorky.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 6, len hydrogenácia sa uskutočňuje vo filme na skrúpanom paládnatom katalyzátore pri celkovom tlaku vodíka 0,1 MPa. Nástretek polypropylénového oleja na guľôčkový (priemer guľôčiek 2 až 4 mm) paládnatý katalyzátor (0,5 % hmot. Pd_2 na Al_2O_3 ; merný povrch je $242\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a sypná hmotnosť $0,67\text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$) je $100\text{ g}\cdot\text{dm}_{\text{kat}}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ a prietok vodíka $100\text{ dm}^3\cdot\text{dm}_{\text{kat}}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Priemerná teplota lôžka katalyzátora je 200°C . Získa sa hydrogenovaný polypropylénový olej týchto fyzikálno-chemických vlastností: hustota pri 20°C = $723\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; priemerná molekulová hmotnosť 474; brómové číslo = 0,8 g $\text{Br}_2/100$ g.

Príklad 8

Hydrogenovaný nízkomolekulárny polypropylén - hydrogenovaný polypropylénový olej špecifikovaný v príklade 6 sa použije na prípravu stacionárnej fázy ako zakotvená fáza v množstve 10 % hmot. na poréznom kremičitane hlinitoželezitom s povrchom okolo $4\text{ m}^2/\text{g}$ (obchodný názov Chromosorb P) 100/120 mesh ako nosiči pre chromatografiu kvapalina - plyn.

Táto stacionárna fáza sa dá do chromatografickej kolóny dĺžky 4 m a vnútorného priemeru 3 mm. Teplota kolóny je 140 °C; teplota odparovača 250 °C a plameňoiónizačného detektora 300 °C. Prietok dusíka ako nosného plynu je 22 cm³.min⁻¹. Chromatografická analýza zmesi benzénu, toluénu a všetkých typov izomérov xylénov trvá 7 min., ako vidno z chromatogramu znázorneného na priloženom obrázku. Dôjde k dokonalému oddeleniu a kvantitatívnemu stanoveniu všetkých komponentov vrátane prímiesi. Benzénu je 52,77 % (pík 1); toluénu 19,51 % (pík 2); m-xylénu 6,78 % (pík 3); p-xylénu 15,39 % (pík 4); o-xylénu 5,11 % (pík 5). Všetkých ostatných prímiesi je celkom 0,44 %.

Príklad 9

Nízkomolekulárny polypropylén, resp. polypropylénový olej pripravený podľa príkladu 4 sa použije na prípravu stacionárnej fázy v množstve 10 % hmot. ako zakotvenej fázy a 90 % hmot. porézneho kremičitanu hlinitoželezitého s povrchom okolo 4 m²/g zrnienia 80/100 mesh ako nosiča pre chromatografiu kvapalina - plyn. Touto stacionárnou fázou sa naplní chromatografická kolóna dĺžky 1,2 m a vnútorného priemeru 3 mm. Kolóna po ustálení jej vlastností sa vyhreje na 190 °C, odparovač vzorky na 250 °C a plameňoiónizačný detektor na 290 °C. Prietok dusíka ako nosného plynu sa upraví na 18 dm³.min⁻¹. Do kolóny sa injektuje 2.10⁻⁴ cm³ zmesi 1-olefínov C₁₀ až C₁₅. Na získanom chromatograme sú píky príslušiacie hlavným komponentom 1-olefínom a tiež olefínom s vnútornými polohami dvojitých väzieb, ktoré boli v zmesi ako prímiesi. Celá analýza trvá len 26 min.

Príklad 10

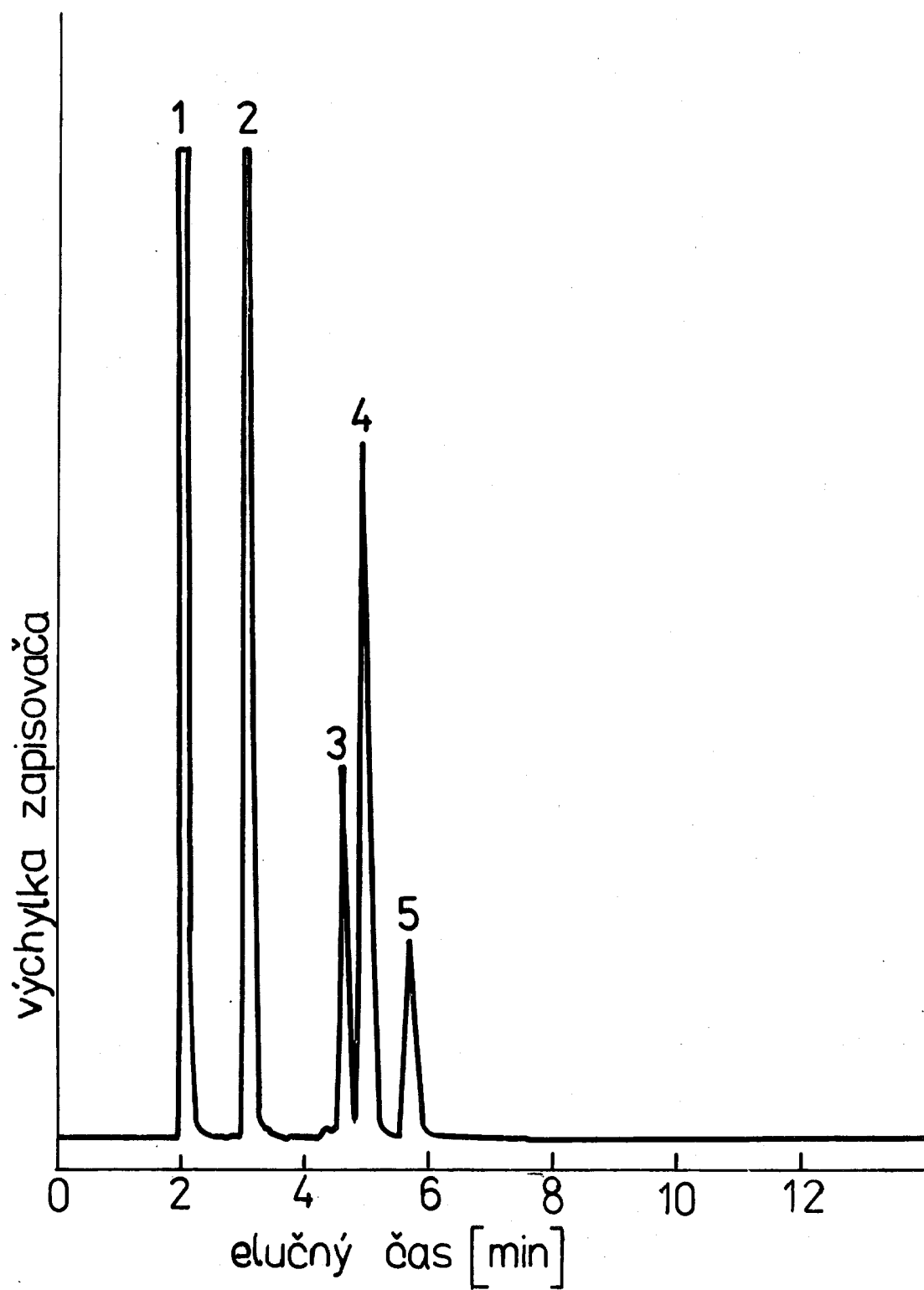
Podobne ako v príklade 9 na prípravu stacionárnej fázy do kolóny chromatografie kvapalina - plyn sa použije nízkomolekulárny polypropylén špecifikovaný v príklade 4 ako zakotvená fáza v množstve 10 % hmot. na poréznom kremičitane hlinitoželezitom s povrchom okolo 4 m²/g (obchodný názov Chromosorb P) zrnienia 80/100 mesh ako nosiči. Pri teplote kolóny 140 °C, odparovača vzorky 250 °C a plameňoiónizačného detektora na 290 °C a prietoku dusíka ako nosného plynu v množstve 18 cm³.min⁻¹ sa namerajú McReynoldsové konštanty pre odporúčané štandardy (látky). Tak pre benzén McReynoldsova konštanta vychádza 30, pre n-butanol -22,7, nitrometán 112, metyletylketón 59 a pyridín 135.

Z nameraných hodnôt vidieť vysokú interakčnú schopnosť voči látkam elektrónodárnym a naopak negatívnu odohýlku od Raoultovho zákona pre látky elektrónakceptórne. Možno povedať, že zakotvená fáza bude veľmi dobre deliť zmesi, pozostávajúce z elektrónodárných a elektrónakceptórnych látok.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy zakotvených fáz pre plynovú a/alebo kvapalinovú chromatografiu na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov alkénov s 2 až 6 atómami uhlíka a/alebo diénov so 4 až 6 atómami uhlíka, prípadne v kombinácii s nosičmi, vyznačujúci sa tým, že sa iónovou, s výhodou katiónovou a/alebo komplexami s centrálnymi atómami prvkov III. a/alebo IV. skupiny periodického systému katalyzovanou polymerizáciou a/alebo kopolymerizáciou jednotlivých alebo zmesných alkénov s 2 až 6 atómami uhlíka a/alebo diénov so 4 až 6 atómami uhlíka pri teplote -20 až 150°C , s výhodou 20 až 100°C , pripraví nízkomolekulárny homopolymér a/alebo kopolymér o priemernej molekulovej hmotnosti 250 až $2\,000$, s výhodou 350 až $1\,000$, z ktorého sa odstráni aspoň 60% katalyzátora a/alebo zvyšku z katalyzátora separáciou, s výhodou filtráciou, a nízkovrúce podiely oddestilovaním a/alebo molekulovou destiláciou, s výhodou po rafinácii adsorbentami a/alebo po hydrogenácii pri tlaku $0,08$ až 30 MPa vodíka na katalyzátoroch na báze kovov I.b, VI.a a VIII. skupiny periodického systému pri teplote 40 až 300°C , s výhodou 100 až 250°C .

2. Spôsob prípravy zakotvených fáz podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že homopolymerizácia a/alebo kopolymerizácia alkénov a/alebo diénov sa uskutočňuje za prítomnosti uvedeného katalyzátora v množstve $0,001$ až 10% hmot., s výhodou $0,1$ až $1,5\%$ hmot., počítané na výhodiskové monoméne nenasýtené uhľovodíky.



OBR. 1