



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 020

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 16 12 80

(21) PV 8852-80

(51) Int. Cl.³

C 01 B 33/16

(40) Zveřejněno 26 02 82

(45) Vydáno 01 07 84

(75)

Autor vynálezu VÍŠKA JARMIL RNDr.CSc., HOSTĚŘÁDKY-REŠOV
ČÍŽKOVÁ JANA, DANĚK JOSEF, BRNO

(54) Způsob přípravy kuličkového silikagelu

Silikagel kuličkové formy nachází po vytřídění na vhodnou velikost částic uplatnění jako adsorbent ve vysokoučinné kapalinové chromatografii. Dále může být výchozí surovinou pro adsorbenty s chemicky vázanými fázemi, které se v kapalinové chromatografii rovněž široce používají. Kuličkový silikagel o velikosti částic 0,001 až 0,1 mm a objemu pórů většího než $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ se podle vynálezu připravuje dispergací amoniakem zalkalizovaného silikahydrosolu v cyklohexanolu s přísávkem kyseliny, eventuálně s přísávkem stabilizátorů disperze typu alkylarylsulfonátu a/nebo polyethylen-glykolu a/nebo polypropylenglykolu, želatinací silikahydrosolu na hydrogel, stárnutím hydrogelu eventuálně za přítomnosti fluoridových solí, promýváním hydrogelu vodou a organickými rozpouštědly, vysušením na silikagel a stabilizací jeho porézní struktury vařením ve vodném roztoku anorganické kyseliny.

Vynález se týká přípravy kuličkového silikagelu o velikosti částic 0,001 až 0,1 mm a objemu větších než $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, vhodného jako sorbent pro chromatografii.

Příprava silikagelu a aluminosilikagelu v kulovité formě je známa již několik desítek let. V dřívějších dobách se však jednalo o relativně větší kuličky, řádově milimetrové, jako katalyzátory a nosiče katalyzátorů. Bly připravovány dispergováním kapiček vodného roztoku kyseliny křemičité, tj. silikahydrosolu, v oleji. Kapky byly vytvářeny stékáním solu po rýhovaném kůželu, nebo vstřikováním solu do sloupce oleje pomocí trysek. Tímto způsobem nebylo možné připravit částice požadované pro moderní vysokoučinnou kapalinovou chromatografii, kde nacházejí uplatnění částice o velikosti řádově v mikronech až desítkách mikronů. Tak malé částice bylo možno vytvořit jen dispergací solu nebo roztoku křemičitanu alkalických kovů v kapalinách s vodou se nemísících nebo omezeně se mísících, intenzivním mícháním nebo třepáním.

Jedna skupina metod vychází z vodných roztoků křemičitanů alkalických kovů, například z vodního skla, z něhož se po dispergaci v organické kapalině uvolňuje sol přidavkem kyseliny. Druhá skupina metod vychází již ze solu, nejčastěji připravovaného okyselením zředěného vodního skla, nebo méně často odstraněním kationtů ze zředěného vodního skla působením katexů.

Organickým prostředím v němž se vytvoří kapičky gelotvorného roztoku jsou nejčastěji minerální, rostlinné nebo živočišné oleje, nižší kapalně uhlovodíky a nižší halogenované uhlovodíky. V literatuře je však uváděna celá řada dalších organických kapalin, které mohou být použity jako disperzní prostředí. Jsou to estery, například amylacetát, ethylacetát, dibutylftalát; ketony, například methylethylketon, diethylketon; aldehydy, například butylaldehyd, furfural; nitrily, například propionitril, akrylonitril; kyseliny, například kyselina valerová, kyselina olejová; nitrolátky, například nitromethan, nitrobenzen; ethery, například diethylether, dibutylether; aminy, například aminobenzen, butylamin, amylamin a alkoholy, například butanol.

Dále byla použita směs polárního rozpouštědla, například alkoholu a kapalného parafinu. Pro získání kulovitého tvaru se osvědčila směs 20 až 60 objemových procent alifatických alkoholů C_4 až C_9 v kapalném parafinu. Jako disperzního prostředí bylo také použito kapalných polymerů nebo jejich roztoků, například polyorganosiloxánových olejů, jejichž výhodou je vyšší viskozita, zpomalující sedimentaci kapiček vodného roztoku, takže může být želatinace provedena v klidu, bez nebezpečí porušení gelových částic mícháním.

Zvláštním případem je použití vodných roztoků organických rozpouštědel mísitelných s vodou jako alkoholů, ketonů, aldehydů, esterů nebo dimethylformamidu, kdy se vychází z vodného roztoku křemičitanu a ten se převede po dispergaci na gel působením kyselého uhlíčitanu sodného a/nebo kyseliny.

Pro zabránění koalescence kapiček dispergovaného solu nebo roztoku křemičitanu se používají stabilizátory disperze. K tomuto účelu byly použity například silikonový olej, okta-decylamin, diethylen glykololeát.

Dispergovaný silikahydrosol želatinuje na silikalhydrogel úpravou jeho pH k neutrálnímu bodu, nebo zvýšením jeho teploty. Organické disperzní prostředí se zhruba odděluje dekantací, filtrací nebo odstředováním, jeho zbytek se odstraňuje promýváním organickými rozpouštědly.

Sušením se hydrogel převede na silikagel a jeho porézní struktura se stabilizuje žíháním při vyšších teplotách, například při teplotě 450 až 900 °C, nebo opakovaným žíháním při teplotě 300 až 900 °C, které se střídá s vařením silikagelu ve vodě. Žíháním se spálí i eventuální zbytky organických látek sorbovaných na silikagel z disperzního prostředí.

Nevýhodou postupů používajících olejovité látky a polymery je jejich nesnadné odstranění z hydrogelu nebo silikagelu a tyto postupy se zpravidla neobejdou bez závěrečného vyžíhání produktu. Žíhání je nevýhodné pro adsorpční využití silikagelu a pro jeho použití jako výchozí suroviny pro chemické vázání fází, protože při něm dochází k dehydrataci povrchu silikagelu. Nevýhodou postupů používajících nízkomolekulární organická rozpouštědla je špatná stabilita částic solu nebo gelu v tomto prostředí a vznik deformací kuliček následkem nepružných srážek ve stádiu přechodu solu na gel a v raném stádiu gelu, kdy je plastický a lepkavý.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy kuličkového silikagelu o velikosti částic 0,001 až 0,1 mm a objemu pórů větším než 1 cm³ . g⁻¹ dispergováním silikahydrosolu v organické kapalině s vodou se nemísící nebo omezeně se mísící, vyznačený tím, že se na 1 díl silikahydrosolu přidá 0,001 až 0,01 dílů smoniku ve formě vodného roztoku nebo plynu a 0,0001 až 0,015 dílů hexamethyltetraaminu, případně ve formě vodného roztoku, jako organické kapaliny se použije cyklohexanol nebo cyklohexanol s přídavkem 0,001 až 0,025 dílů kyseliny, vztaženo na 1 díl silikahydrosolu, silikahydrosol se v organickém prostředí disperguje na kapičky, popřípadě za přítomnosti stabilizátorů disperze typu alkylarylsulfonátů a/nebo polyethylenglykolů a/nebo polypropylenglykolů v množství 0,001 až 10 %, vztaženo na hmotnost cyklohexanolu, silikahydrosol se nechá v klidu zelinovat na hydrogel nebo se přivede k zelinování přídavkem výše uvedeného množství kyseliny výhodně ve formě cyklohexanolového roztoku, hydrogel se nechá v disperzním prostředí stárnout 0,5 hodiny až 6 dní při teplotě 15 až 120 °C, eventuálně za přídavku fluoridu amonného a/nebo sodného a/nebo dreselného v množství 0,0001 až 0,005 dílů vztaženo na 1 díl hydrogelu, načež se hydrogel promývá vodou a/nebo organickým rozpouštědlem mísitelným s vodou a/nebo organickým rozpouštědlem nemísitelným s vodou, materiál se suší při teplotě 20 až 160 °C a stabilizuje se zahříváním v 1 až 30% vodném roztoku anorganické kyseliny při teplotě 30 až 110 °C.

Předností způsobu přípravy kuličkového silikagelu podle vynálezu je velmi dobrý stabilizační účinek disperzního prostředí na silikahydrosol, takže zelinování na silikahydrogel může probíhat v klidu, nebo v případě dodávání kyseliny k hotové disperzi, za mírného promíchání, při němž není nebezpečí deformace nebo slepování částic. Lepivé stádium měkkého, plastického hydrogelu probíhá za úplného klidu. Výsledkem je dobrý kulovitý tvar částic. Nízkomolekulární charakter disperzního prostředí a jeho dobrá rozpustnost v organických rozpouštědlech, eventuálně ve směsi polárních rozpouštědel a vody, umožňuje jeho dokonalé vymytí, zamezuje jeho sorpci na povrch silikagelu a tím odstraňuje nutnost žíhání silikagelu.

Další předností postupu podle vynálezu je zelinovací systém, založený na zelinovaném solu, který je dostatečně stabilní, takže při dispergaci samovolně neželatinuje, v kyselině přítomné v cyklohexanolu nebo do disperze přidávané výhodně ve formě cyklohexanolového roztoku a hexamethyltetraaminu přítomném v solu. Vzhledem ke kolísající aciditě výchozího solu,

připraveného například ze zředěného vodního skla na sloupci katexu, není nutno přesně volit množství kyseliny na neutralizaci volného amoniaku a je vhodné přidávat ji více, protože případný přebytek kyseliny se zneutralizuje hexamethylentetraaminem a pH solu se ustálí mezi 6 až 7. Pro optimální rychlou želatinaci je totiž důležité, aby pH solu bylo kolem neutrálního bodu, přednostně v oblasti pH 6,0 až 7,5. Jestliže tomu tak není, nekontrolovatelně se prodlužuje doba želatinace, a při delší době stání po dispergaci může dojít v sedimentu ke spojování kapiček solu. Dále se prodlužuje plastické stádium hydrogelu vyznačené jeho lepi-vými vlastnostmi.

Další předností postupu podle vynálezu je možnost volbou druhu stabilizátoru a jeho množství při konstantních podmínkách dispergace do určité míry řídit velikost částic solu a tím i silikagelu. Při použití samotného polyethylenglykolu nebo polypropylenglykolu vznikají hrubší částice a opačně při použití pouhého alkylsulfonátu vznikají jemné částice. Směsí obou druhů stabilizátorů se dosahuje optimálního výtěžku požadovaného zrnění. V příkladech bylo použito kapalných stabilizátorů polyethylenglykolů, polypropylenglykolů a molekulové hmotnosti menší než 1.000 K a kapalného alkylarylsulfonátu, rozpustného v destilované vodě na kalný roztok a dobře rozpustného v organických rozpouštědlech. Způsob podle vynálezu lze provádět i bez jakéhokoli stabilizátoru. V tomto případě je velikost kulček určována pouze intenzitou dispergování, tedy míchání nebo třepání, které však nemá takovou šíři účinnosti jako za použití uvedených stabilizátorů.

Další předností postupu podle vynálezu je možnost volby objemu pórů u výsledného silikagelu. Bez použití fluoridů alkalických kovů nebo fluoridu amonného se dosahuje objemu pórů kolem $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, za použití těchto fluoridů lze v jistých hranicích množstvím fluoridů, dobou jejich působení a teplotou dosáhnout objemu pórů větších, například $1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Další předností postupu podle vynálezu je jednodušší stabilizace porézní struktury silikagelu vařením ve vodném roztoku kyseliny a není třeba nevýhodného žihání.

Volba kyseliny na neutralizaci amoniaku v solu je z hlediska dosažení účinku neomezená. Lze použít jak anorganické kyseliny, například kyselinu sírovou, kyselinu fosforečnou, kyselinu dusičnou nebo organické kyseliny, například kyselinu octovou nebo kyselinu trichloroctovou. Méně výhodné jsou kyseliny s vyšším obsahem vody, například kyselina chlorovodíková, protože se s nimi zavádí do disperzního systému nefunkční voda, ačkoliv i takové kyseliny lze použít. Pro stabilizaci porézní struktury silikagelu, jsou vhodné silné anorganické kyseliny, jako například kyselina chlorovodíková, kyselina dusičná nebo kyselina sírová.

Pokud jde o silikahydrosol, je možno použít jakéhokoli silikahydrosolu, který má schopnost želatinovat na gel kolem neutrálního bodu pH. Sol může být připraven ze zředěných roztoků křemičitanů alkalických kovů nebo zředěného vodního skla a kyseliny, nebo výhodněji, odstraněním kationtů ze zředěného vodního skla působením katexu, protože tento sol obsahuje méně solí a méně znečišťujících kationtů. Obsah kyseliny křemičité nebo hydratovaného kysličníku křemičitého v silikahydrosolu není nikterak omezen. Jeho spodní koncentrační hranice je určena schopností želatinace v okolí neutrálního bodu pH a horní koncentrační hranice je dána technickými možnostmi jeho přípravy. Vhodný je například silikahydrosol obsahující 5 až 20 hmotnostních procent kysličníku křemičitého.

Kuličkový silikagel podle vynálezu je po vytřídění na vhodnou velikost částic vhodný jako adsorbent pro kapalinovou chromatografii, zejména pro vysoce účinnou kapalinovou chromatografii. Dále může sloužit jako surovina pro adsorbenty s chemicky vázanými fázemi, které rovněž nacházejí uplatnění v kapalinové chromatografii.

Příklad 1

Ve dvoulitrovém reaktoru byla pětiminutovým mícháním vytvořena disperze kapiček silika-hydrosolu z násady organické fáze skládající se z 1000 ml cyklohexanolu, 12,5 g polyethylen-glykolu 400 a 0,95 g alkylarylsulfonátu a vodní fáze, skládající se z 250 ml silikahydrosolu o pH=2,9, obsahujícího 7,5 hmotnostních procent kysličníku křemičitého, 3 ml 25% vodného amoniaku a 1,7 ml 50% vodného roztoku hexamethyltetraaminu. Disperze byla vlита do 250 ml cyklohexanolu obsahujícího 0,95 ml 96% kyseliny sírové, ponechána v klidu 16 hodin, 1 hodinu vařena pod zpětným chladičem a po přidání 3 g fluoridu amonného ještě dále 2 hodiny vařena pod zpětným chladičem. Kuličkový hydrogel byl izolován filtrací a na nuči byl promýván 1,5 litry 50% vodného methanolu, 3 litry acetonu a 0,9 litru toluenu. Poté byl vakuově vysušen při 110 °C a stabilizován jednogodinovým varem v 7,5% vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové. Po vymytí kyseliny vodou byl silikagel vysušen při 110 °C. Produkt měl střední velikost částic 0,010 až 0,015 mm a objem pórů 1,3 cm³.g⁻¹.

Příklad 2

V pětilitrové nádobě byla dvacetivteřinovým třepáním vytvořena disperze kapiček silika-hydrosolu z násady organické fáze skládající se z 1250 ml cyklohexanolu, 6,5 g polyethylen-glykolu, 0,97 g alkylarylsulfonátu a 0,46 ml 96% kyseliny sírové, a z vodné fáze, skládající se z 250 ml silikahydrosolu o pH=3,1, obsahujícího 7,2 % kysličníku křemičitého, 1,75 ml 25% vodného roztoku amoniaku a 1,6 ml 50% vodného roztoku hexamethyltetraaminu. Disperze byla ponechána 24 hodin v klidu, jednu hodinu vařena pod zpětným chladičem a po přidání 3 g fluoridu amonného ještě dále 2 hodiny vařena pod zpětným chladičem. Suspenze byla zfiltrována a kuličkový hydrogel byl zpracován na silikagel stejně jako v příkladu 1. Produkt měl střední velikost částic 0,008 až 0,012 mm a objem pórů 1,35 cm³.g⁻¹.

Příklad 3

Bylo postupováno stejně jako v příkladě 2, jen doba vaření pod zpětným chladičem činila 4 hodiny bez přídavku fluoridu a 1 hodinu s přídavkem fluoridu. Produkt měl objem pórů 1,7 cm³.g⁻¹.

Příklad 4

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 2, jen doba vaření pod zpětným chladičem se přítomností fluoridu činila 4 hodiny. Produkt měl objem pórů 1,75 cm³.g⁻¹.

Příklad 5

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že byl vynechán přídavek alkylarylsulfonátu. Produkt měl střední velikost částic 0,02 až 0,03 mm a objem pórů 1,6 cm³.g⁻¹. Před stabilizací porézní struktury vařením v kyselině činil objem pórů 2,0 cm³.g⁻¹.

Příklad 6

Bylo postupováno stejně jako u příkladu 2, s tím rozdílem, že byly vynechány přídavky obou stabilizátorů disperze. Produkt měl širší distribuci velikosti částic s největším

zastoupením částic v oblasti 0,015 až 0,040 mm.

Příklad 7

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že byl vynechán přísadek fluoridu amonného a promývání hydrogelu 50% vodným methanolem. Produkt měl objem pórů $1,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Příklad 8

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že místo fluoridu amonného byla použita ekvimolární směs fluoridu draselného a fluoridu sodného. Produkt měl objem pórů $1,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Příklad 9

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že množství fluoridu amonného bylo zvýšeno ze 3 g na 4,5 g a před promýváním hydrogelu 50% vodným methanolem byl hydrogel promyt 1 litrem destilované vody. Produkt měl objem pórů $1,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Příklad 10

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že místo polyethylenglykolu bylo použito polypropylenglykolu o molekulové hmotnosti asi 1000 H. Střední velikost částic produktu činila 0,009 až 0,014 mm.

Příklad 11

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že byl vynechán přísadek polyethylenglykolu, bylo vynecháno promývání 50% vodným roztokem methanolu a promývání acetenem. Produkt měl střední velikost částic 0,004 až 0,010 mm a objem pórů $1,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy kuličkového silikagelu o velikosti částic 0,001 až 0,1 mm a objemu pórů větším než $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ dispergováním silikahydrosolu v organické kapalině s vodou se nemísící nebo omezeně se mísící, vyznačený tím, že na 1 díl silikahydrosolu se přidá 0,001 až 0,01 dílů amoniaku ve formě vodného roztoku nebo plynu a 0,0001 až 0,015 dílů hexamethylentetraaminu, případně ve formě vodného roztoku, jako organické kapaliny se použije cyklohexanol nebo cyklohexanol s přísadkou 0,001 až 0,025 dílů kyseliny, vztaženo na 1 díl silikahydrosolu, silikahydrosol se v organickém prostředí disperguje na kapičky, popřípadě za přítomnosti stabilizátorů disperze typu alkylarylsulfonátů a/nebo polyethylenglykolů a/nebo polypropylenglykolů v množství 0,0001 až 10 %, vztaženo na hmotnost cyklohexanolu, silikahydrosol se nechá v klidu želatinovat na hydrogel, nebo se přivede k želatinaci přísadkou výše uvedeného množství kyseliny, výhodně ve formě cyklohexanolového roztoku, hydrogel se nechá v disperzním prostředí stárnout o 0,6 hodiny až 6 dní při teplotě 15 až 120 °C, eventuálně za přísadkou fluoridu amonného a/nebo sodného a/nebo draselného v množství 0,0001 až 0,005 dílů, vztaženo na 1 díl hydrogelu, načež se hydrogel promývá vodou a/nebo organickým rozpouštědlem mísitelným s vodou a/nebo organickým rozpouštědlem nemísitelným s vodou, materiál se suší při teplotě 20 až 160 °C a stabilizuje se zahříváním v 1 až 30% vodném roztoku anorganické kyseliny při teplotě 30 až 110 °C.