



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 188

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 03 78
(21) PV 1326-78

(51) Int. Cl.⁷ G 01 N 31/08

(40) Zveřejněno 29 02 80
(45) Vydáno 01 03 83

(75)

Autor vynálezu VÍŠKA JARMIL RNDr. CSc., HOSTĚŘÁDKY-REŠOV, KISS FRANTIŠEK ing., BRNO A
KÖLBL MILAN ing., LITVÍNOV

(54) Způsob přípravy chromatografického nosiče

1

Vynález se týká přípravy chromatografického nosiče vhodného zejména pro plynovou chromatografii.

Křemelinové nosiče stacionárních fází pro plynovou chromatografii se připravují z fyzikálně a chemicky čištěné křemeliny, jejím žiháním, zpravidla za použití alkalických tavidel, jako hydroxidu, uhličitanu nebo křemičitanu sodného. Na vhodnou velikost zrna se dále upravují mletím a tříděním.

Kvalita konečného výrobku je ovlivněna mnoha faktory. V první řadě je to jakost křemeliny, vyjádřená druhem a stupněm rozdrčení křemičitých rozsivkových skořápek a zejména obsahem hlinitých a jílovitých příměsí, zanášejících do křemeliny kysličníky dvojmocných a trojmocných kovů, jako vápníku, hořčíku, železa a hliníku. Nemalý vliv má také fyzikální čištění křemeliny, které spočívá v odplavování nevhodných částic, a to buď příliš jemných částic, nebo částic s vyšší měrnou hmotností. Chemické čištění, spočívající zpravidla v loužení materiálu kyselinami, odstraňuje vedlejší součásti, hlavně železité, hlinité a vápenaté sloučeniny. Dále jakost výrobku ovlivňuje množství a jakost tavidel a režim žihání. Běžně se používá asi 5 % tavidel vztaženo na hmotnost křemeliny a teploty žihání 1 100 až 1 300 °C. Nevýhodou nosičů připravovaných bez použití tavidel je jejich relativně značná sorpční aktivita a nevýhodou nosičů připravovaných za použití alkalických tavidel je jejich malá mechanická pevnost, projevující se v jejich snadném drcení a otěru částic.

Výrobní náklady chromatografických nosičů jsou poměrně značné, poněvadž při nestandardnosti výchozí křemeliny je nutno vybírat vhodné parti v procesu jejího zpracování na nosič a nezřídka až u hotového výrobku. Z tohoto důvodu se projevuje tendence používat zcela syntetických nosičů, například na bázi kysličníku křemičitého nebo křemičitanů hliníkových, u nichž faktor proměnlivosti kvality přírodních surovin nepůsobí.

Shora uvedené nedostatky podstatně snižuje postup podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že jako suroviny se použije odpadního křemelinového katalyzátoru, obsahujícího jako hlavní nečistoty 1 až 15 hmotnostních % uhlíku, zpravidla ve formě karbonizovaných látek, 0,1 až 10 % hmotnostních fosforu, zpravidla ve formě kyseliny fosforečné, 10^{-4} až 3 % hmotnostní mědi a jejich solí, jako například křemičitanů, a jako tavidel se použije směsí dusičnanu sodného anebo dusičnanu draselného s fluoridy anebo s uhličitany anebo s hydroxidy alkalických kovů, například sodíku a draslíku.

Mletí výchozího odpadního katalyzátoru je možno provádět na suché cestě, v tomto případě, obsahuje-li katalyzátor více než asi 10 % vody, je zpravidla nutno její obsah snížit pod uvedenou hranici sušením, aby nedocházelo k ucpávání mlýnku. Tolerance vůči obsahu vody v katalyzátoru je dána druhem použitého mlecího zařízení. V případě mletí na mokré cestě tj. ve vodním prostředí, nutnost sušení odpadá.

Kyselé loužení spočívá v zahřívání suspenze částic materiálu ve vodném roztoku anorganických kyselin, jako jsou například kyselina chlorovodíková, kyselina dusičná nebo kyselina sírová, při teplotě 40 až 120 °C po dobu 1 až 20 hodin a v promytí částic vodou. Tuto operaci lze provést jednou nebo opakovaně s výměnou loužicího roztoku kyseliny. Kyselé loužení je možno provést před nebo po alkalickém loužení, zásadně však vždy před spalováním karbonizovaných organických látek.

Alkalické loužení spočívá v leptání částic materiálu mícháním jejich suspenze ve vodném roztoku anorganických zásad, jako jsou například hydroxid sodný nebo hydroxid draselný, při teplotě 15 až 100 °C. Dále následuje promytí částic zředěným vodným roztokem hydroxidu sodného, hydroxidu draselného nebo amoniaku, promytí vodou, neutralizace zbytků alkálií zředěným vodným roztokem anorganických nebo organických kyselin a eventuálně opětné promytí vodou. Alkalické loužení lze provést před nebo po kyselém loužení, jeho účinnost zůstává zachována i v případě je-li aplikováno po spálení karbonizovaných organických látek, tedy po žihání nebo po vytřídění nosiče na požadovanou zrnitost.

Doba žihání při spalování karbonizovaných organických látek je značně proměnlivá, protože závisí na přístupu kyslíku ke spalovaným látkám a tedy na tloušťce vrstvy materiálu, jeho množství a proudění vzduchu. Dále pak závisí na časovém průběhu teploty, tedy na velikosti pece, jejím výkonu a tepelné kapacitě. Poslední faktory se uplatňují i při žihání nosiče s tavidly.

Třídění na frakce zrnění o požadované velikosti částic, například na frakce zrnění 0,1 až 0,125 mm, 0,125 až 0,16 mm, 0,16 až 0,20 mm, 0,20 až 0,25 mm, 0,25 až 0,315 mm, 0,315 až 0,40 mm a 0,40 až 0,63 mm je možno provést za použití příslušných sít, a to buď síťováním na suché cestě, nebo síťováním v kapalném prostředí, například ve vodě, nebo

při zkrápění sít vodou. Toto třídění je možno provést buď po spálení karbonizovaných organických látek nebo až po vyžihání nosiče s tavidly, eventuálně v obou stupních přípravy.

Při přípravě nosičů z odpadního katalyzátoru se loužením odstraňuje aktivní katalytická složka, případně znečišťující příměsi a spalováním se odstraňují organické látky. U křemelinového katalyzátoru s kyselinou fosforečnou, používaného ke katalytické hydrataci olefinů, jsou to kyseliny fosforečné a produkty její reakce s křemičitou kostrou a měď a její sloučeniny. Postupem podle vynálezu se neničí porézní křemičitá struktura skeletu. Chemickým zpracováním se z ní navíc odstraňují škodlivé železité a hlinité příměsi. Spalováním se odstraňují karbonizované organické látky, vznikající jako vedlejší zplodiny hydratace olefinů.

Při zpracování vyčištěného materiálu žiháním s tavidly se příznivě uplatňují dusičnan sodný a dusičnan draselný, které se za vyšší teploty rozkládají na kysličníky dusíku a hydroxidy, resp. kysličníky sodný a draselný. Pravděpodobně oxidačními účinky kysličníků dusíku a působením aktivních hydroxidů nebo kysličníků alkalických kovů se zmenšují sorpční účinky povrchu nosiče.

Výhodou postupu přípravy nosiče pro plynovou chromatografii podle vynálezu, je získání mechanicky pevného a sorpčně neaktivního nosiče bílé barvy, jehož kvalita je stejná jako kvalita nosiče vyrobeného z velmi čisté křemeliny. Nosič se hodí jak pro dělení nepolárních a středně polárních látek, tak i pro dělení polárních látek za použití nepolárních stacionárních fází. Nosič se dobře sype, dobře zaplňuje chromatografickou kolonu a při manipulaci se nedeří na prachové částice.

Další výhodou postupu přípravy nosiče podle vynálezu jsou nízké výrobní náklady, protože se nosič vyrábí z bezcenného odpadu, který se dosud vyvážel na skládky. Výrobní náklady jsou asi o čtvrtinu nižší, než náklady při výrobě funkčně stejného nosiče z fyzikálně a chemicky čištěné křemeliny.

P ř í k l a d 1

Sušením při 130 °C byl zpracován vlhký odpadní křemelinový katalyzátor obsahující karbonizované organické látky vyjádřeno v obsahu uhlíku v množství 5 %, 4 % fosforu převážně ve formě kyseliny fosforečné a 1 % mědi a jejich sloučenin. Vysušený materiál obsahující 1,5 % vody byl mlet na mlýnku perplex na velikost částic převážně menších než 0,63 mm. Z pomletého materiálu byly odstraněny jemné částice, čtyřnásobným odplavením padesátilitrovými dávkami pitné vody, při zachycování větších částic ze supernatantu na síti o šířce 0,07 mm. Voda byla ze suspenze odsáta a mokřý filtrační koláč byl suspendován ve směsi 5,5 litrů 65% kyseliny dusičné a 17 litrů pitné vody. Za míchání byla suspenze vyhřáta na 98 až 100 °C, na této teplotě 6 hodin udržována a po ochlazení dvakrát dekantována dvacetilitrovými dávkami pitné vody. Zbytek kyseliny byl na filtrační nuči vymýván deionizovanou vodou až pH filtrátu dosáhlo hodnoty 3 až 4. Filtrační koláč byl suspendován v 25 litrech 2% roztoku hydroxidu sodného. Za míchání byla suspenze vyhřáta na teplotu 95 až 98 °C, na této teplotě udržována po dobu 1 hodiny a po částečném ochlazení byla převedena na

filtrační nuč. Filtrační koláč byl postupně promýván 25 litry 0,5% roztoku hydroxidu sodného a deionizovanou vodou až pH filtrátu dosáhlo hodnoty 8 až 9, 25litrovou dávkou 3% roztoku kyseliny dusičné a posléze deionizovanou vodou, až pH filtrátu dosáhlo hodnoty 4 až 5. Po odsátí vody byl filtrační koláč vysušen při teplotě 115 °C a žihán při teplotě 900 až 950 °C po dobu 72 hod. Bílý zrnitý materiál byl vytříděn na úzké frakce zrnění v oboru velikosti částic 0,10 až 0,63 mm. Takto připravený nosič byl po smočení stacionárními fázemi použit jako náplň kolony pro plynově chromatografické dělení alifatických a aromatických uhlovodíků, etherů, esterů a ketonů.

P ř í k l a d 2

Postupem podle příkladu 1 bylo připraveno 20 kg nosiče o zrnění 0,20 až 0,25 mm (který byl dále zpracován zakotvením tavidel, žiháním a rozdružením na sítích). Nosič byl suspendován v roztoku tavidel, připraveném rozpuštěním 600 g dusičnanu draselného a 1 540 g hydroxidu draselného v 35 litrech nasyceného vodného roztoku fluoridu sodného (cca 4% roztok). Suspenze byla odplynněna evakuací a přebytek roztoku tavidel byl odfiltrován na hmotnost filtračního koláče 34 kg, čemuž odpovídá zadrž ve filtračním koláči 14 kg roztoku na 20 kg nosiče. Filtrační koláč byl za pohybu vysušen v proudu horkého vzduchu ve fluidní sušárně při teplotě 80 až 100 °C. Zrnitý materiál se zakotvenými tavidly byl 4 hod žihán při teplotě 925 °C, načež byl rozdružen průchodem přes síto o šíři ok 0,40 mm. Takto připravený nosič byl po smočení stacionární fází použit jako náplň kolony pro plynově chromatografické dělení alkoholů, aldehydů a aminů.

P ř í k l a d 3

Vlhký odpadní křemelinový katalyzátor obsahující 6 % uhlíku, 15 % kyseliny fosforečné a 0,2 % mědi a jejich sloučenin byl vysušen při 110 °C na obsah vlhkosti 2 %. 500 g katalyzátoru bylo pomleto na mlýnu perplex na velikost zrna převážně menší než 0,63 mm. Šestinasobnou dekantací vodovodní vodou byla odstraněna většina částic menších než 0,1 mm a voda byla odfiltrována. Filtrační koláč byl rozmíchán ve směsi 450 g 36 % kyseliny chlorovodíkové a 300 ml vody. Suspenze byla 1 hodinu loužena při teplotě 109 °C. Po částečném ochlazení bylo ponorným filtrem odsáto 700 ml loužicího roztoku a nahrazeno 700 ml 20% kyseliny chlorovodíkové. Jednohodinové loužení při teplotě 109 °C bylo opakováno. Suspenze byla na nuči odsáta a promyta do negativní reakce filtrátu na chloridové ionty. Odsátý filtrační koláč byl vysušen při teplotě 110 °C a vyžihán 2 hodiny při teplotě 500 až 600 °C a 3 hodiny při teplotě 850 až 880 °C. Bílý zrnitý materiál byl vytříděn prosíváním na sítích na frakce v oboru velikosti částic 0,100 až 0,315 mm.

50 g frakce o zrnění 0,16 až 0,20 mm bylo suspendováno ve 100 ml 5% roztoku hydroxidu sodného. Suspenze byla 1 hod zahřívána při teplotě 95 až 98 °C, ochlazená, zfiltrována a na nuči promyta 250 ml 0,1% roztoku hydroxidu sodného, 250 ml 3% roztoku kyseliny dusičné a dále vodou až filtrát dosáhnul pH = 5. Filtrační koláč byl odsát a vysušen při 110 °C.

40 g frakce o zrnění 0,16 až 0,20 mm bylo suspendováno ve 130 ml vodného roztoku tavidel,

obsahujícího 2,2 % dusičnanu draselného, 4 % hydroxidu draselného a 4,1 % fluoridu sodného. Suspenze byla odplyněna evakuací a odsáta na hmotnost filtračního koláče 73 g. Filtrační koláč byl za míchání vysušen a poté žhán při teplotě 825 °C po dobu 4 hodiny. Produkt byl přeset přes síto o velikosti ok 0,25 mm.

P ř í k l a d 4

Postupem podle příkladu 3 byl zpracován stejný odpadní katalyzátor s tou výjimkou, že roztok tavidel obsahoval 4 % dusičnanu sodného a 5 % fluoridu draselného a že teplota žhání zrnitého materiálu s tavidly činila 775 °C a doba žhání činila 20 hodin.

P ř í k l a d 5

Způsobem podle příkladu 2 byl zpracován nosič, připravený podle příkladu 1, s tím rozdílem, že při přípravě roztoku tavidel bylo použito místo 1 540 g hydroxidu draselného 3 800 g uhličitanu draselného a žhání nosiče s tavidly bylo vedeno při teplotě 950 °C po dobu 10 hodin.

P ř í k l a d 6

Způsobem podle příkladu 1 byl připraven nosič s tou výjimkou, že nebyl po žhání tříděn na frakce zrnění. Tento netříděný nosič byl zpracován žháním s tavidly postupem podle příkladu 2 a dále byl síťováním vytříděn na úzké frakce zrnění v oboru velikosti částic 0,10 až 0,63 mm.

P ř í k l a d 7

Způsobem podle příkladu 3 byl připraven nosič s tou změnou, že roztok obsahoval 4,5 % dusičnanu draselného a 5,5 % hydroxidu sodného a žhání bylo prováděno při teplotě 900 °C po dobu 8 hodin.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy chromatografického nosiče, zejména pro plynovou chromatografii, připravovaného mletím, odstraňováním prachových částic, kyselým a alkalickým loužením, sušením, žháním v atmosféře obsahující kyslík, zakotvením tavidel a novým žháním a tříděním na frakce zrnění, vyznačený tím, že jako suroviny se použije odpadního křemelinového katalyzátoru, obsahujícího jako hlavní nečistoty 1 až 15 % hmotnostních uhlíku, zpravidla ve formě karbonizovaných látek, 0,1 až 10 % hmotnostních fosforu, s výhodou ve formě kyseliny fosforečné, 10^{-4} až 3 % hmot. mědi a jejích solí, jako například křemičitanů, a jako tavidel se použije směsí dusičnanu sodného anebo dusičnanu draselného s fluoridy anebo s uhličitanem anebo s hydroxidy alkalických kovů, například hydroxidu sodného a hydroxidu draselného.