

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

131 839

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 79 12 31 (P. 221 118)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 07 10

Opis patentowy opublikowano: 1986 04 30

Int. Cl.³ C01B 33/16

CZYTELNIA
D G Ó L N A

Twórca wynalazku: Romuald Nasuto

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin (Polska)

SPOSÓB WYTWARZANIA POROWATEJ STRUKTURY ŻELU KRZEMIONKOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania porowatej struktury żelu krzemionkowego, wykorzystywanego w przemyśle i laboratoriach jako adsorbentu do oczyszczania i rozdzielania mieszanin związków i pierwiastków chemicznych.

Na zjawisku adsorpcji oparte są współczesne metody analityczne oraz metody oczyszczania i wyodrębnienia substancji zarówno w skali przemysłowej, jak i laboratoryjnej. Szerokie rozpowszechnienie i wykorzystanie zjawiska adsorpcji wymaga opracowania metod otrzymywania adsorbentów o wysokiej aktywności i selektywności adsorpcyjnej w stosunku do rozdzielanych substancji. Wśród takich adsorbentów jednym z częściej stosowanych jest żel krzemionkowy. Jest on bezbarwną, porowatą substancją, charakteryzującą się dużą odpornością fizyczną i chemiczną oraz silnie rozwiniętą powierzchnią, wynikającą z jego porowatości. Żelem krzemionkowym zastępuje się węgiel aktywny w adsorpcyjnych procesach wydzielania i oczyszczania substancji, zwłaszcza w procesach prowadzonych przy wysokich temperaturach, na przykład w procesach rekuperacji par rozpuszczalników i w różnych metodach chromatograficznych. Żel krzemionkowy znajduje również szerokie zastosowanie jako nośnik faz stałych w podziałowej chromatografii i jako nośnik katalizatorów w kontaktowej katalizie heterogenicznej.

W zależności od celu wykorzystania żelu krzemionkowego, winien on posiadać różną porowatą strukturę oraz różną aktywność adsorpcyjną. Na przykład w procesie wyodrębniania substancji, występujących w śladowych ilościach w mieszaninie, adsorbent powinien posiadać silnie rozwiniętą powierzchnię, selektywnie aktywną w stosunku do wyodrębnianej substancji.

W procesie otrzymywania żelu krzemionkowego można wyróżnić takie etapy jego powstawania, jak polikondensacja kwasu o-krzemowego do żelu kwasu polikrzemowego, koagulacja polikwasu i jego przechodzenie w hydrożel, dojrzewanie hydrożelu podczas którego powstaje okre-

śloną porowatą strukturą, zależną od warunków prowadzenia tego procesu, przemycanie hydrożelu w celu usunięcia soli powstałych w procesie polikondensacji oraz przeprowadzenia hydrożelu w kserożel na drodze jego termicznego odwodnienia.

Znane są z opisów patentowych RPN nr nr 1 542 638, 1 940 093 sposoby otrzymywania żelu krzemionkowego, w których stosuje się przemycanie żelu alkoholami, ketonami i esterami, w celu wyparcia wody z żelu i obniżenia napięcia powierzchniowego w porach, co wpływa na wartości użytkowe tak otrzymywanych żeli.

Sposób otrzymywania drobnoziarnistego kwasu krzemowego znany z polskiego opisu patentowego nr 47 429 polega na tym, że galaretowaty hydrożel, przed zestaleniem na twardy żel traktuje się cieczą mieszającą się nieograniczenie z wodą, taką jak metanol, czy kwas octowy lodowaty.

Obeenie stwierdzono, że porowatą strukturą żelu krzemionkowego oraz charakter jego powierzchniowego pokrycia można kształtować w daleko większym zakresie, niż w znanych metodach, jeżeli substancje mieszające się nieograniczenie z wodą i zmieniające jej napięcie powierzchniowe oraz zmniejszające siły oddziaływania między fazą zdyspergowaną, a fazą dyspersyjną, wprowadza się w fazie wytwarzania żelu polikrzmowego.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania porowatej struktury żelu krzemionkowego, w którym reagentami są metakrzemian sodu i kwas solny, charakteryzujący się tym, że wodne roztwory metakrzemianu sodu i kwasu solnego kontaktuje się ze sobą w postaci strumieni, w takich ilościach aby pH reakcji wynosiło 0 - 7, wprowadzając jednocześnie do obu tych strumieni strumień modyfikatora w postaci ciekłego związku o charakterze polarnym, posiadającego w swojej cząsteczce grupę węglowodorową i polarną grupę hydrofilową, a zwłaszcza alkoholu, aminy lub ketonu o takim przekroju, aby stosunek objętości mieszających się ze sobą cieczy, wynosił 1 : 1.

W podanym sposobie modyfikacja odbywa się w czasie oddziaływania reagentów i otrzymany żel ma od razu określoną strukturę. Metoda ta prowadzi do odtwarzalnych wyników i daje produkt jednorodny pod względem porowatości.

Dobierając różne stosunki strumienia reagentów do strumienia modyfikatora, uzyskuje się żądane wielkości zmiany napięcia powierzchniowego, które wpływa na przestrzenny układ szkieletu polikwasu krzemowego.

P r z y k ł a d. Wodny roztwór metakrzemianu sodu o gęstości $1,2 \text{ g/cm}^3$ i wodny roztwór 1 n HCl kontaktowano ze sobą w postaci strumieni o średnicy około 1 mm, w takim stosunku tych strumieni, że pH powstającego żelu wynosiło 6,5. Równocześnie do tych obu strumieni reagentów wprowadzono strumień metanolu, o takim przekroju, że stosunek objętościowy ilości żelu do cieczy modyfikatora był równy 1 : 1. W wyniku reakcji polikondensacji tworzył się żel kwasu polikrzmowego, którego fazą rozpraszającą jest wodny roztwór metanolu. Żel w krótkim czasie uległ koagulacji, z wydzieleniem znacznej ilości cieczy międzymicelarniej z powstającego żelu. Ciecz tę odsączono, a żel suszono na powietrzu. Po wysuszeniu, kserożel przemycano i ponownie suszono na powietrzu, a następnie w temperaturze 110°C . Suchy produkt mielono i frakcjonowano na klasy ziarnowe odpowiednie dla różnych metod chromatograficznych i adsorpcyjnych. Podobnie postępowano, stosując jako ciecz modyfikującą aceton.

Warunki otrzymywania adsorbentów oraz ich właściwości porowate ilustruje poniższe zestawienie, gdzie symbolem CW-3 oznaczono adsorbent otrzymany z czystego zolu kwasu polikrzmowego, CW - M - 3 oznaczono adsorbent modyfikowany metanolem, natomiast symbol CW-A-3 oznacza adsorbent modyfikowany acetonem.

Symbol adsorbenta	CW-3	CW-M-3	CW-A-3
pH żelu	8,5	8,5	8,5
Gęstość roztworu Na_2SiO_3 g/cm ³	1,42	1,42	1,42
Stężenie kwasu solnego mol/l	1	1	1
Powierzchnia właściwa S m ² /g	248	196	184
Pomiar porów z krzywej rozkładu /Δ/	43	47	52
Stosunek żelu modyfikatora	-	1:1	1:1

Wynalazek ponadto ilustruje załączony rysunek, na którym jasne punkty oznaczają izotermy adsorpcji, ciemne punkty - izotermy desorpcji pary wodnej na czystym adsorbencie (CW-3), modyfikowanym metanolem (CW-M3) i adsorbencie modyfikowanym acetonem (CW-A-3). Ponadto na tym samym rysunku przedstawiono krzywe rozkładu porowatej struktury otrzymanych według wynalazku adsorbentów.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania porowatej struktury żelu krzemionkowego, w którym reagentami są metakrzemian sodu i kwas solny, z n a m i e n n y t y m, że wodne roztwory metakrzemianu sodu i kwasu solnego kontaktuje się ze sobą w postaci strumieni w takich ilościach aby pH reakcji wynosiło 0 - 7, wprowadzając jednocześnie do obu tych strumieni strumień modyfikatora w postaci ciekłego związku o charakterze polarnym, posiadającego w swojej cząsteczce grupę węglowodorową i polarną grupę hydrofilową, a zwłaszcza alkoholu, aminy lub ketonu o takim przekroju, aby stosunek objętości mieszających się ze sobą cieczy wynosił 1 : 1.

