



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **79510** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
B01J 45/00
C01B 33/18 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2012 11986</p> <p>(22) Дата подання заявки: 18.10.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.04.2013</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2013, Бюл.№ 8</p>	<p>(72) Винахідник(и): Зайцев Володимир Миколайович (UA), Коноплицька Олена Петрівна (UA), Зайцева Галина Миколаївна (UA), Гождзінський Сергій Мартинович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01061 (UA)</p>
---	--

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРЕМНЕЗЕМУ, ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО СУЛЬФУРОВМІСНИМИ ГРУПАМИ

(57) Реферат:

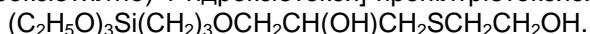
Спосіб одержання кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами включає нагрівання в толуолі суміші двох вихідних речовин, додавання до розчину одержаного продукту реакції високодисперсного силіцій (IV) оксиду, наступне нагрівання та виділення одержаного кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами. Як дві вихідні речовини беруть 3-меркаптопропілтриметоксисилан і етиленімін у мольному співвідношенні від 1:2 до 1:6, нагрівають суміш у толуолі протягом 20-26 годин, відганяють надлишок етиленіміну, розчиняють одержаний модифікатор у толуолі, додають високодисперсний силіцій (IV) оксид у мольному співвідношенні модифікатор: силіцій (IV) оксид від 20:1 до 25:1, кип'ятять протягом 2-6 год.

UA 79510 U

Корисна модель належить до синтезу сорбентів, а саме до одержання неорганічних носіїв з хімічно закріпленими лігандами, які можуть бути використані для поглинання, концентрування і розділення іонів перехідних металів, а також для аналітичного визначення цих металів.

Відомі різноманітні способи модифікування кремнезему для надання йому певної адсорбційної специфічності, в тому числі відомі способи отримання кремнеземів, що модифіковані певними функціональними групами, з гідролітично стійкою поверхнею. Всі вони засновані на тому, що поверхня кремнезему обробляється кремнеорганічними сполуками: поліорганосиліксановими рідинами, трифенілхлорсиланами, триметилхлорсиланом і гексаметилдисилазаном. Однак застосування цих способів потребує великої витрати модифікаторів і складного апаратного оформлення, а гідролітична стійкість модифікованого кремнезему недостатньо висока.

Відомий спосіб одержання кремнезему, модифікованого сульфуровмісними групами, наведений у патенті Російської Федерації № 2354448, МПК В01J 20/10 (2006.01) С01G 55/00 (2006.01), дата публікації: 10.05.2009. За прикладом цього способу до 100 г кремнезему марки "Сілохром С-120" додають 250 мл бензолу, в якому розчинено 14,2 г (40 ммоль) 3-[2-(2-гідроксіетилтіо)-1-гідроксіетокси]-пропілтріетоксисилану

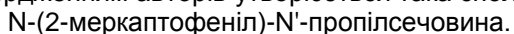


Бензол відганяють на роторно-вакуумному випарнику, отриманий порошок поміщають у сушильну шафу і витримують протягом двох годин при 100 °С. Контроль за якістю отриманого сорбенту здійснюють за результатами елементного аналізу на карбон і сульфур, а визначення сорбційної ємності - за іонами паладію (II). В отриманому сорбенті масова частка карбону і сульфору склала 5,0 % і 1,3 %, відповідно. Сорбційна ємність за іонами паладію (II) склала 20,1 мг/г. Переважно сорбент характеризується тим, що питома поверхня кремнезему становить 50-520 м²/г, а кількість прищепленого модифікатора, що містить активні групи, складає 0,06-0,62 г на 1 г SiO₂.

Спільними ознаками з корисною моделлю, що заявляється, є: додавання до розчину сульфуровмісного модифікатора високодисперсного силіцій(IV) оксиду, наступне нагрівання та виділення одержаного кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами.

Причинами, що перешкоджають одержанню потрібного технічного результату є недостатня стійкість сорбенту до окислення киснем повітря, а також іонами благородних металів, для сорбції яких призначений кремнезем, хімічно модифікований сульфуровмісними групами.

За прототип за найбільшим числом спільних суттєвих ознак вибрано спосіб, наведений в описі до патенту України на корисну модель № 41225, МПК (2009) В01J 45/00, дата публікації 12.05.2009, Бюл. № 9, 2009 р. За цим способом сорбент одержують шляхом обробки силікагелю похідними сечовини в толуолі за температури його кипіння з наступним відокремленням сорбенту від толуольного розчину, промиванням толуолом в апараті Сокслета, висушуванням та видаленням з нього залишків розчинників у вакуумі. Як похідне сечовини беруть продукт взаємодії 2- або 4-амінотіофенолу і γ-(тріетоксисилан)пропілізоціанату. Одержують силікагель, хімічно модифікований N-(2-меркаптофеніл)- або N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропіл-сечовинними групами. В описі також наведено конкретний приклад одержання кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами, за яким у круглодонну колбу, обладнану зворотним холодильником та механічною мішалкою, вносять 250 см абсолютного толуолу додають 12,5 см γ-тріетоксисиланпропілізоціанату (речовина А) та 5,4 см³ 2-амінотіофенолу (речовина Б) (мольне співвідношення А:Б = 1:1,1) і перемішують протягом 30 хв. У розчині за твердженням авторів утворюється така сполука:



До розчину цієї сполуки, продовжуючи перемішування, додають 50 г попередньо прожареного при 400 °С силікагелю. Використовують реактив фірми Мерск - силікагель фракції 0,16-0,2 мм, з питомою поверхнею ~340 м²/г і середнім діаметром пор 12 нм. Синтез проводять за температури кипіння толуолу (100-110 °С) протягом 6-8 годин. Отриманий модифікований силікагель переносять в апарат Сокслета, де промивають абсолютним толуолом протягом 12 годин, потім відділяють від толуольного розчину фільтруванням, переносять в круглодонну колбу і висушують у вакуумі водоструминного насоса на водяній бані (70-80 °С). Отримують близько 50 г силікагелю з хімічно прищепленими N-(2-меркаптофеніл)N'-пропілсечовинними групами, який має білий колір.

Спільними ознаками зі способом, що заявляється, є нагрівання в толуолі суміші двох вихідних речовин, додавання до розчину одержаного продукту реакції високодисперсного силіцій(IV) оксиду, наступне нагрівання та виділення одержаного кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами.

Причинами, що перешкоджають одержанню потрібного технічного результату, є недостатня стабільність отриманого адсорбенту через часткове окислення меркаптофенілпропілтіосечовинних груп киснем повітря, що призводить до зміни властивостей даного сорбенту.

5 В основу корисної моделі поставлена задача у способі одержання кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами шляхом зміни технологічних параметрів забезпечити одержання стійкого до окислення киснем повітря й адсорбованими іонами металу сорбенту, здатного селективно сорбувати паладій та аурум із розчинів, легко десорбувати сорбовані метали з поверхні адсорбатів, та зберігати свої обмінні властивості після процесів сорбція-десорбція більше 5 циклів.

10 Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами, який включає нагрівання в толуолі суміші двох вихідних речовин, додавання до розчину одержаного продукту реакції високодисперсного силіцій(IV) оксиду, наступне нагрівання та виділення одержаного кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами, згідно з корисною моделлю, як дві вихідні речовини беруть 3-меркаптопропілтриметоксисилан і етиленімін у мольному співвідношенні від 1:2 до 1:6, нагрівають суміш у толуолі протягом 20-26 годин, відганяють надлишок етиленіміну, розчиняють одержаний модифікатор у толуолі, додають високодисперсний силіцій(IV) оксид у мольному співвідношенні модифікатор: силіцій(IV) оксид від 20:1 до 25:1, кип'ятять протягом 2-6 год.

20 Згідно з корисною моделлю, одержаний продукт промивають толуолом, а потім ацетоном і висушують у вакуумі за температури 90-100 °С протягом 6-10 годин.

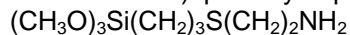
25 Технічним результатом способу, що заявляється, є одержання кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами, який має підвищену стійкість до окислення киснем повітря та іонами паладію й ауруму, що забезпечує збільшення числа циклів ефективного використання для сорбції і десорбції іонів паладію й ауруму.

Для здійснення способу, що заявляється, брали такі реагенти, пристрої та прилади:

- силікагель фірми "Aldrich";
- толуол, зневоднений дією металічного натрію;
- 30 - ацетон;
- 3-меркаптопропілтриметоксисилан фірми "Aldrich" (без додаткової очистки);
- етиленімін;
- тіосечовина кваліфікації х.ч.;
- калій нітрат із фіксаналу;
- 35 - хлороводневу кислоту із фіксаналу;
- калій хлорид із фіксаналу;
- деіонізована вода;
- дистильована вода;
- модельні розчини металів (Pd²⁺, Au³⁺, Ag⁺);
- 40 - стакани на 50 мл;
- мірні колби на 25 мл;
- скляні фільтри;
- реактор з механічною мішалкою та зворотним холодильником;
- апарат Сокслета;
- 45 - хроматографічна колонка діаметром 5 мм;
- перистальтичний насос;
- спектрофотометр "Сатурн" з використанням пропан-бутан-повітряного полум'я;
- іонометр "И-160 М";
- кондуктометр "Metier toledo".

50 Можливість здійснення способу, що заявляється, підтверджується наступними прикладами конкретної реалізації.

Приклад 1. У реактор з механічною мішалкою та зворотним холодильником вносили 100 мл толуолу, додавали 10 мл (51,8 ммоль) 3-меркаптопропілтриметоксисилану та 10 мл етиленіміну (194 ммоль) (при мольному співвідношенні 1:4) і перемішували за температури кипіння толуолу протягом 24 год. Розчинник і надлишок етиленіміну відганяли у вакуумі при 1 мм рт. ст. і температурі 60 °С до отримання прозорої гліцериноподібної рідини. Отриманий продукт 2-[3-(триметоксисиліл)пропілсульфаніл]-1-етанаміносилан формули



60 розчиняли у 100 мл толуолу додавали 15 г попередньо прожареного при 550 °С протягом 8 годин силікагелю. Реакційну суміш нагрівали до кипіння в реакторі з оберненим холодильником і

кип'ятили протягом 4 год. Осад відфільтровували та промивали на скляному фільтрі. Одержаний осад переносили в апарат Сокслета, де промивали толуолом, а потім ацетоном, для видалення надлишку модифікатора. Промитий продукт сушили у вакуумі при 1 мм. рт. ст. і температури 90-100 °С протягом 8 год.

5 Для одержаного кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами, визначали: концентрацію закріплених 3-(2-аміноетилсульфаніл)пропіл-груп методом рН-потенціометричного титрування. Для цього наважки одержаного сорбенту масою 0,1 г поміщали в окремі стакани ємністю 50 см³, додавали 30 см³ розчину KNO₃ з іонною силою 0,1, витримували протягом доби і титрували розчином кислоти (HCl з концентрацією 0,01 М) при 10 постійному перемішуванні. Величини рН вимірювали після встановлення рівноваги на іономірі "И-160 М" за допомогою скляного електрода марки ЭЛС-41 та хлорсрібного електрода. Точку еквівалентності знаходили шляхом лінійної екстраполяції залежності концентрації іонів водню в розчині від кількості доданої кислоти за методом Грана. Концентрація іммобілізованих груп становила 0,62 ммоль/г. Результати потенціометричного титрування були доповнені методом 15 кондуктометричного титрування. Для цього до наважок сорбенту масою 0,1 г приливали 5 см³ 0,0694 М AgNO₃ та 25 см³ деіонізованої води і витримували суспензію добу щільно закритою полімерною плівкою у темному місці за кімнатної температури. Потім суспензію відфільтровували і відбирали аликвотну частину розчину (V_{ал} = 25 см³), в якому шляхом кондуктометричного титрування з KCl визначали вміст іонів Ag⁺. Кондуктометричне титрування 20 проводили на кондуктометрі "Metier toledo". Для вимірювання електропровідності суспензій використовували кондуктометричну комірку з двома паралельними пластинами (комірка Ареніуса). Кондуктометричну комірку термостатували (точність термостатування ± 0,2 °С) протягом 0,5 год., після чого вимірювали електропровідність за допомогою моста змінного струму Р-5058 при робочій частоті 1 кГц. Суспензію в комірці Ареніуса перемішували за 25 допомогою магнітної мішалки. Розрахунок сорбційних ємностей за іонами арґентуму методом кондуктометричного титрування показав, що вони збігаються з концентрацією іммобілізованих груп розрахованих методом рН-метричного титрування, і становить 0,95 ммоль/г.

Для визначення максимальної сорбційної ємності по паладію (II) та ауруму (III) будували ізотерму сорбції даних металів із хлоридних розчинів. З цієї метою готували серію розчинів 30 об'ємом 25 мл з різною концентрацією даних металів в діапазоні від 5 мг/л до 90 мг/л. Із цих розчинів проводили сорбцію в статичних умовах (маса сорбенту 0,05 г) при перемішуванні протягом 15 хвилин та кислотності розчину для Pd(II): рН=2 та Au (III): рН≥3. Потім відокремлювали розчин від сорбенту фільтруванням та аналізували на вміст металу атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі "Сатурн" з використанням пропан-бутан-повітряного полум'я. Кількість сорбованого металу визначали за різницею між кількістю металу, яку введено у вихідний розчин та тією, що знайдено в аналізованому розчині після сорбції. Сорбційна ємність становила за Pd(II) 0,35 ммоль/г, за Au(III) 1,03 ммоль/г.

Для вивчення властивостей сорбенту, що заявляється, досліджували також число ефективних циклів "сорбція-десорбція" на прикладі взаємодії сорбенту з іонами паладію. Для 40 цього хроматографічну колонку діаметром 5 мм заповнювали 0,1 г сорбенту. Через колонку пропускали 25 мл модельного розчину солі паладій (II) хлориду з рН - 2. Швидкість пропускання 1 мл/хв. Після сорбції іонів металу колонку промивали 50 мл дистильованої води та проводили десорбцію 10 % водним розчином тіосечовини. Контроль вмісту іонів металу в елюаті проводили на спектрофотометрі "Сатурн" з використанням пропан-бутан-повітряного полум'я. 45 Після проведення 5-7 циклів "сорбція-десорбція" сорбційні властивості практично не змінилися. Приклади 2-5. Спосіб здійснювали так, як описано у прикладі 1, за винятком того, що змінювали співвідношення компонентів та параметри способу. Використані параметри способу та властивості одержаного сорбенту наведено у прикладах 2-5 таблиці. Для порівняння у прикладі 6 наведено відповідні параметри за прототипом.

50

Таблиця

№ прикладу	Мольне співвідношення 3-меркаптопропілтриметоксисилану до етиленіміну	Час нагрівання реакційної суміші 3-меркаптопропілтриметоксисилану з етиленіміном, год.	Час нагрівання SiO ₂ з модифікатором, год.	Час промивання продукту, год.	Властивості продукту				
					Концентрація закріплених груп, ммоль/г	Сорбційна ємність Ag (I), ммоль/г	Сорбційна ємність Pd (II), ммоль/г	Сорбційна ємність Au (III), ммоль/г	Число циклів
8	1:4	24	4	8	1,06	0,95	0,35	1,05	6
6	1:4	24	2	6	0,5	0,5	-	-	5
6	1:2	20	4	6	0,9	0,8	0,3	0,9	5
8	1:6	26	6	8	1,05	1,0	0,35	1,03	7
10	1:6	24	2	10	0,6	0,5	-	-	6
12	1:1,1	0,5	6-8	12	-	-	-	-	1

5 Наведені приклади показують, що для одержання сорбенту оптимальним є використання силану та етиліміну у мольному співвідношенні від 1:2 до 1:6. Зменшення цього співвідношення веде до неповного перетворення меркаптопропільних груп силану, і як наслідок зменшення загальної концентрації закріплених груп сорбенту, а збільшення цього співвідношення призводить лише до надмірної витрати реагентів без покращення споживчих властивостей продукту.

10 Наведені у таблиці дані прикладів здійснення способу, що заявляється, підтверджують досягнення технічного результату. Отриманий сорбент за своєю сорбційною здатністю не поступається прототипу, а за стійкістю до окислення іммобілізованих лігандів сорбованим металом (зокрема іонами паладію) він суттєво переважає прототип, що обумовлює його стабільність, та можливість до багаторазового використання.

15 Спосіб, що заявляється, здійснюється на стандартному обладнанні і може бути використаний у промислових та аналітичних лабораторіях.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 1. Спосіб одержання кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами, що включає нагрівання в толуолі суміші двох вихідних речовин, додавання до розчину одержаного продукту реакції високодисперсного силіцій (IV) оксиду, наступне нагрівання та виділення одержаного кремнезему, хімічно модифікованого сульфуровмісними групами, який **відрізняється** тим, що як дві вихідні речовини беруть 3-меркаптопропілтриметоксисилан і етиленімін у мольному співвідношенні від 1:2 до 1:6, нагрівають суміш у толуолі протягом 20-26

25 годин, відганяють надлишок етиленіміну, розчиняють одержаний модифікатор у толуолі, додають високодисперсний силіцій (IV) оксид у мольному співвідношенні модифікатор: силіцій (IV) оксид від 20:1 до 25:1, кип'ятять протягом 2-6 год.

30 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що одержаний продукт промивають толуолом, а потім ацетоном і висушують у вакуумі при температурі 90-100 °С протягом 6-10 годин.

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601