

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49647

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.X.1963 (P 102 805)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 26.VII.1965

Kl. 12i, 33/04 *4D*

MKP C 01 b 33/04 *U*

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zbigniew Biernacki, inż. Stefan Jerzak

Właściciel patentu: Zjednoczone Zespoły Gospodarcze „INCO” Zespół Chemii Gospodarczej, Warszawa (Polska)

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wytwarzania aktywnej krzemionki

1

Aktywna krzemionka posiada zastosowanie do osuszania gazów, odwadniania cieczy, selektywnej absorpcji gazów lub cieczy, jako nośnik substancji katalitycznej lub fizjologicznie czynnych, oraz jako wypełniacz.

O przydatności krzemionki do określonego celu decydują jej własności fizyczne i chemiczne, zależne skolei od metody wytwarzania.

Krzemionka o bardzo rozwiniętej powierzchni przeznaczona do suszenia, odwadniania i absorpcji wytwarzana jest metodą stosowaną od szeregu lat w skali wielkoprzemysłowej, polegająca na otrzymaniu hydrozolu kwasów krzemowych działaniem kwasów nieorganicznych lub organicznych na roztwory krzemianów potasowców, przeprowadzeniu hydrozolu w hydrożel, następnym odmyciu go po mechanicznym rozdrobnieniu i wysuszeniu krzemionki. Specjalny typ krzemionki o małym ciężarze nasypowym tak zwany „aerosil” przydatny jest szczególnie jako wypełniacz i nośnik. Aerosil jest wytwarzany przez odwodnienie alkoholem lub acetonem hydrożelu uzyskanego według podstawowej metody, następne ogrzanie organożelu pod ciśnieniem powyżej temperatury krytycznej rozpuszczalnika i kolejne usunięcie go przez odpowietrzenie autoklawu.

Szczególnie ważnymi parametrami procesu wytwarzania aktywnej krzemionki są: stężenia roztworów kwasów i krzemianów, kolejność i tempo dozowania składników, warunki koagulowania zolu

2

i sposoby suszenia. W zasadzie prosta metoda podstawowa posiada cały szereg wariantów i modyfikacji różniących się pozornie niewielkimi zmianami lub specjalnym zestawieniem parametrów, decydujących jednak w sposób zasadniczy o strukturze i właściwościach uzyskiwanego produktu. Kształtowanie się ostatecznej struktury krzemionki związane jest ściśle z przebiegiem reakcji i polimeryzacji i (lub) polikondensacji kwasów krzemowych. Najogólniejszy obraz przemian przedstawia się następująco. Utworzony działaniem kwasów organicznych lub nieorganicznych na roztwór szkła wodnego hydrozolu kwasów krzemowych ulega szybko polimeryzacji. Po przekroczeniu ciężaru cząsteczkowego kwasów polikrzemowych około 6000 następuje wytrącenie z roztworu uwodnionego żelu krzemionkowego w postaci galarety. Dalejsza polimeryzacja prowadzi do fazy flokulacji krzemionki. Zakończenie procesu następuje podczas suszenia przeprowadzanego zwykle w temperaturze 100—250°C.

Otrzymywanie specjalnego typu krzemionki odznaczającej się między innymi zdolnością zagęszczania roztworów związane jest w praktyce z trudnościami w opanowaniu samorzutnie przebiegających procesów polimeryzacji i (lub) polikondensacji. Podczas wytwarzania krzemionki następuje niejednokrotnie zbyt szybki wzrost ciężaru cząsteczkowego kwasów polikrzemowych lub nawet natychmiastowa flokulacja, uniemożliwia-

jąca uzyskanie zamierzonych właściwości fizycznych i chemicznych produktu.

Stwierdzono, że przez odpowiedni dobór surowców, parametrów i regulowanie szybkości procesu polimeryzacji i (lub) polikondensacji kwasów krzemowych można uniknąć niedogodności znanych metod i otrzymywać prostym sposobem aktywną krzemionkę o koloidalnym rozdrobieniu oraz własnościach zagęstnika.

Sposób według wynalazku polega na tym, że działa się solami amonowymi kwasów organicznych lub nieorganicznych i (lub) kationowymi wymiennicami jonowymi na szkło wodne charakterystyczne stosunkiem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,1 - 3,3$, po czym uzyskany żół kwasów krzemowych destabilizuje się w środowisku alkalicznym przy $\text{pH} = 8 - 10$ lub kwaśnym przy $\text{pH} = 2 - 6$ a następnie wytrącone kwasy polikrzemowe przeprowadza się szybko przy użyciu alkoholi i (lub) ketonów zwłaszcza alifatycznych w organożel, z którego ewentualnie usuwany jest rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem w normalnej lub podwyższonej, lecz nieprzekraczającej 70°C temperaturze.

Prowadzenie procesu sposobem według wynalazku umożliwia zatrzymanie polimeryzacji i (lub) polikondensacji kwasów polikrzemowych na odpowiednim etapie tak, że otrzymywana aktywna krzemionka o koloidalnym rozdrobieniu posiada 5—20% wody związanej chemicznie. Krzemionka ta przydatna jest zwłaszcza jako zagęstnik oraz do produkcji pudrów profilaktyczno-leczniczych, pasty do obuwia, środków czyszczących. Nie nadaje się ona w zasadzie do osuszania, odwadniania i absorpcji gazów lub cieczy.

Stosowanym w procesie podstawowym surowcem jest szkło wodne bogate w krzemionkę, t.zw. typu „neutralnego”, w szczególności charakterystyczne stosunkiem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,1 - 3,3$. Zadawalających rezultatów nie uzyskuje się przy użyciu innych gatunków szkła wodnego, jak np. metakrzemianów potasowców. Jako sole stosuje się sole amonowe jak octan, szczawiany, mleczany, węglany a jako wymiennicze jonowe — Wofatył P, Kationit MK2 lub MK3. Użycie tych ostatnich zapewnia uzyskanie wysokiej czystości produktu. Destabilizacja hydrozolu kwasów krzemowych przeprowadzana w środowisku alkalicznym przy $\text{pH} = 8 - 10$ lub kwaśnym przy $\text{pH} = 2 - 6$ bez wprowadzania dodatkowych substancji buforujących zapewnia powolny przebieg polimeryzacji i (lub) polikondensacji. Szybkie przeprowadzanie hydrożelu w organożel przy użyciu alkoholi i (lub) ketonów, zwłaszcza alifatycznych takich jak alkohol metylowy, etylowy, propylowy i (lub) aceton, metyloetyloketon oraz następne ewentualne suszenie produktu w niskiej temperaturze, nieprzekraczającej 70°C sprawiają, że otrzymywana krzemionka stanowi w pełni niespolimeryzowane kwasy polikrzemowe.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej istotę wynalazku nie ograniczając jednak jego zakresu.

Przykład I. Do 50 części wagowych wody

o temperaturze 50°C , umieszczonej w reaktorze wprowadza się podczas mieszania 2,25 części wagowych szczawianu dwuammonowego. Po rozpuszczeniu soli oziębia się roztwór do temperatury $15 - 25^\circ\text{C}$ i wprowadza do niego powoli uprzednio przygotowany roztwór 12,7 części wagowych szkła wodnego, charakterystycznego stosunkiem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,1 - 3,3$ w 45 częściach wagowych wody. W czasie mieszania reagentów utrzymywana jest temperatura roztworu nieprzekraczająca 25°C .

Wytrącony z roztworu po 1—3 godzinach żel oddziela się szybko na wirówce i przemywa wodą. Dokładnie odwirowany hydrożel krzemionkowy rozdrabnia się mechanicznie przecierając przez sito i zalewa 40—60 częściami wagowymi metanolu, pozostawiając na okres 1—2 godzin. Utworzony organożel oddziela się następnie i przemywa metanolem na wirówce.

Uzyskany produkt jest stosowany do wytwarzania środków gospodarstwa domowego bezpośrednio lub po usunięciu metanolu.

W tym celu odwirowany organożel krzemionkowy wprowadza się do aparatu, uruchamia pompę próżniową i oddestylowuje metanol. W końcowej fazie usuwania metanolu podnosi się stopniowo temperaturę zawartości reaktora do 70°C .

Przykład II. Do 80 części wagowych wody wprowadza się 12,7 części wagowych szkła wodnego charakterystycznego stosunkiem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,1 - 3,3$. Uzyskany w powyższy sposób roztwór przepuszcza się w temperaturze nieprzekraczającej 20°C przez kolumnę wypełnioną Wofatytem P. Odbiór roztworu z kolumny przerywa się w momencie, gdy odciek zaczyna wykazywać słaby odczyn alkaliczny. W odebranych z kolumny roztworze kwasów krzemowych następuje po 2—5 godzinach wytrącanie hydrożelu krzemionkowego. Dalszy tok postępowania i uzyskiwane rezultaty są analogiczne jak w przykładzie I. Produkt odznacza się dodatkowo wysokim stopniem czystości.

Przykład III. W celu otrzymania hydrozolu kwasów krzemowych postępuje się analogicznie jak w przykładzie I. Uzyskany roztwór traktuje się następnie analogicznie jak w przykładzie II, przy czym uzyskuje się analogiczne wyniki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aktywnej krzemionki o koloidalnym rozdrobieniu, **znamienny tym**, że działa się solami amonowymi kwasów organicznych lub nieorganicznych i (lub) kationowymi wymiennicami jonowymi na szkło wodne charakterystyczne stosunkiem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,1 - 3,3$, po czym uzyskany żół kwasów krzemowych destabilizuje się w środowisku alkalicznym przy $\text{pH} = 8 - 10$ lub kwaśnym przy $\text{pH} = 2 - 6$ a następnie wytrącone kwasy polikrzemowe przeprowadza się szybko przy użyciu alkoholi i (lub) ketonów, zwłaszcza alifatycznych w organożel, z którego ewentualnie usuwa się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem w normalnej lub podwyższonej, lecz nieprzekraczającej 70°C temperaturze.