



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 784751

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 04.11.75 (21)2185806/23-26

(23) Приоритет - (32) 05.11.74

(31) 47991/74 (33) Великобритания

Опубликовано 30.11.80. Бюллетень № 44

Дата опубликования описания 30.11.80

(51) М. Кл.³

С 01 В 33/12

(53) УДК 546.
.284-31
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Мартинус Ян Лодевийк Ван Бэм (Нидерланды)
и Найджел Вагстафф (Великобритания)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б. В."
(Нидерланды)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ

Изобретение относится к области производства двуокси кремния, в частности к способам получения ее в виде сферических частиц, применяемых в качестве катализаторов или их носителей, адсорбентов, сушильных агентов и ионообменников.

Известно получение частиц двуокси кремния из силиката щелочного металла путем его осаждения кислотой с последующей сушкой полученного осадка [1].

Известный процесс позволяет получить порошкообразную двуокись кремния различной дисперсности благодаря вариации температуры, времени, pH и других условий осаждения.

Известен способ получения сферических частиц двуокси кремния путем смешивания растворов силиката щелочного металла и минеральной кислоты, превращения получаемого гидрозоля в капельный вид, желатинизации капелек в несмешиваемой с водой жидкости с получением гидрогелевых частиц, удаления из этих частиц щелочного металла, сушки их и прокаливания [2].

Известный способ, однако, не позволяет получить продукт с высокой прочностью на раздавливание (более

12 кгс/см²) и достаточной водостойкости.

Целью изобретения является повышение водостойкости и прочности на раздавливание в сыпном виде сферических частиц двуокси кремния.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения сферических частиц двуокси кремния путем смешивания водных растворов силиката щелочного металла и минеральной кислоты, превращения полученного гидрозоля в капельный вид, желатинизации капелек в несмешиваемой с водой жидкости, выпаривания из полученных частиц гидрозоля по меньшей мере 25% воды, удаления из высушенных частиц гидрогеля щелочного металла и с последующей их дополнительной сушкой и прокаливанием. Отличие данного способа состоит в том, что частицы гидрогеля перед удалением из них щелочного металла подвергают дополнительной сушке.

Технология осуществления способа по изобретению состоит в следующем.

Смешивают водный раствор силиката щелочного металла, например натрия, с водным раствором минеральной кисло-

ты, например серной, путем подачи их порознь в смесительную камеру. Смесь перемешивают и образовавшийся гидро-
 золь желатинизируют в жидкости, ко-
 торая не смешивается с водой. Этот
 процесс осуществляют, например, пу-
 тем выпуска гидрозоля через ма-
 ленькое отверстие в дне смесительной
 камеры в верхнюю часть вертикальной
 трубки, наполненной минеральным мас-
 лом. Желатинизация при этом происхо-
 дит при опускании капелек гидрозоля
 вниз через масло. На дне трубки сфе-
 рические частицы гидрогеля попадают
 в воду, отделяются от воды, например,
 фильтрованием, промываются, а затем
 подвергаются стадии удаления воды,
 которую можно проводить в том же мас-
 ле, где происходит желатинизация.

Удаление воды из сферических час-
 тич возможно различными способами,
 например:

а) нагревом частиц гидрогеля до
 100°C при пониженном давлении;

б) нагревом частиц гидрогеля до
 температуры выше 100°C в потоке
 воздуха;

в) нагревом частиц гидрогеля до
 температуры около 100°C при понижен-
 ном давлении с последующим нагревом
 частиц до температуры около 500°C
 в потоке воздуха;

г) нагревом частиц гидрогеля до
 температуры выше 100°C в автоклаве под
 давлением;

е) нагревом частиц гидрогеля в по-
 токе воздуха или пара.

После удаления путем испарения по-
 меньшей мере 25% воды, содержащейся
 в частицах гидрогеля, уменьшают со-
 держание щелочного металла в частицах
 гидрогеля в водной среде до значений
 менее 1 вес.%, в расчете на сухое ве-
 щество. Удаление щелочного металла
 может быть легко осуществлено путем
 обработки частиц гидрогеля водным
 раствором нитрата аммония до достиже-
 ния требуемого содержания щелочного
 металла.

В заключении частицы гидрогеля вы-
 сушивают и прокаливают, например, пу-
 тем нагрева частиц в течение опреде-
 ленного времени до температуры 100-
 200 и 450-550°C соответственно.

Согласно изобретению возможно вве-
 дение в частицы двуокиси кремния на-
 полнителя, например глинозема, с целью
 увеличения пористости конечных частиц
 двуокиси кремния, а также для сниже-
 ния их стоимости. Введение наполните-
 ля в частицы двуокиси кремния может
 быть легко осуществлено путем добавле-
 ния наполнителя к водному раствору
 силиката щелочного металла и/или к
 водному раствору кислоты, смешением
 которых получен гидрозоль. Примерами
 пригодных наполнителей являются као-
 лин, монтмориллонит, бентонит, оса-
 женные кремнеземистые наполнители,

глины, цеолиты и аморфные осажденные
 алюмосиликаты.

Поскольку присутствие наполнителя
 в конечных частицах двуокиси кремния
 может в определенной мере снижать
 их прочность на раздавливание в на-
 сыпном виде, то его количество неце-
 лесообразно увеличивать более 25% в
 гидрозоле от содержания в нем двуокси-
 си кремния.

Данный способ позволяет таким об-
 разом повысить водостойкость сфери-
 ческих частиц двуокиси кремния в 2-3
 раза по сравнению с известным продук-
 том и увеличить прочность их на раз-
 давливание до максимального значения,
 которое может быть измерено существу-
 ющими методами определения этой ха-
 рактеристики.

Пример 1. Водный раствор нат-
 риевого жидкого стекла, содержащий
 12 вес.% SiO_2 , с молярным соотноше-
 нием $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0,3 длительно переме-
 шивают в смесительной камере с водным
 1,2 н. раствором серной кислоты при
 объемном отношении раствор кислоты:
 раствор жидкого стекла 0,75. Смесь
 оставляют на несколько секунд в сме-
 сительной камере, после чего полу-
 ченный гидрозоль превращают в капель-
 ки, которые подают в вертикальную ци-
 линдрическую трубку длиной 1,8 м, на-
 полненную парафиновым маслом с тем-
 пературой 25°C и осуществляют при па-
 дении в трубке их желатинизацию. Об-
 разующиеся сферические частицы гидро-
 геля на дне трубки подают при падении
 их в воду с температурой 25°C, из ко-
 торой их отделяют фильтрованием, за-
 тем промывают водой.

Полученные частицы гидрогеля ана-
 лизируют на содержание влаги путем
 их нагревания в течение 3 ч от ком-
 натной температуры до 600°C.

Часть полученных частиц с содержа-
 нием влаги 90 вес.% далее сушат в те-
 чение 2 ч при 100°C и пониженном дав-
 лении до снижения в них влаги до
 18 вес.%, после этого частицы обра-
 батывают водным раствором нитрата ам-
 мония, высушивают их в течение 2 ч
 при 100°C и прокаливают при 500°C в
 течение 3 ч.

Полученные сферические частицы
 имеют водостойкость 95% и прочность
 на раздавливание в насыпном виде бо-
 лее 16,7 кгс/см².

Пример 2. Процесс осуществ-
 ляют аналогично примеру 1, но при
 условии сушки частиц перед обработ-
 кой их нитратом аммония при 120°C
 в токе воздуха в течение 3 ч.

Полученные сферические частицы
 имеют водостойкость 93% и прочность
 на раздавливание более 16,7 кгс/см².

Пример 3. Процесс осуществ-
 ляют аналогично примеру 1, но при
 условии их термообработки перед обра-

боткой нитратом аммония путем сушки в течение 2 ч при 100°C и пониженном давлении с последующим прокаливанием в течение 3 ч при 500°C в потоке воздуха до снижения в них влаги до 3 вес. %.

Свойства получаемых частиц аналогичны описанным в примере 1.

Пример 4. Процесс осуществления по примеру 1, но при условии удаления из частиц воды путем их контактирования с парафиновым углеводным маслом в течение 6 ч при 150°C до содержания 12 вес. % влаги.

Полученные сферические частицы имеют водостойкость 96% и прочность на раздавливание более 16,7 кгс/см².

Пример 5. Процесс осуществления по примеру 1, но при нагревании частиц в течение 4 ч в автоклаве при 120°C под давлением до снижения в них воды до 60 вес. % с последующей их обработкой гидратом окиси алюминия.

Водостойкость полученных сферических частиц - 98% и прочность на раздавливание в насыпном виде - более 16,7 кгс/см².

Процесс осуществляют по примеру 1, но при условии введения в водный раствор натриевого жидкого стекла 12 г порошкового каолинового наполнителя в расчете на 1 л раствора.

Конечные сферические частицы имеют водостойкость 91% и прочность на раздавливание более 15 кгс/см².

Оптимальность предлагаемых условий получения сферических частиц двуокиси кремния определяется следующим обоснованием.

При удалении воды из частиц гидрогеля перед снижением в них щелочного металла по изобретению, например, до 67%, но не путем выпаривания, или при удалении воды выпариванием, но до величины меньшей (~20%), чем по изобретению, показатели водостойкости, и прочности полученных сферических

частиц значительно ниже, чем частиц, полученных по изобретению и описанных в примерах, и составляет 43% и 5 кгс/см², 50% и 8 кгс/см² соответственно.

Высокая водостойкость и прочность на раздавливание в насыпном виде предложенных сферических частиц двуокиси кремния значительно расширяют область ее применения в каталитической технике. Они могут применяться в качестве катализаторов в различных процессах химической и нефтеперерабатывающей промышленности, особенно в качестве носителей катализаторов при гидродеметаллизации тяжелых минеральных масел и при эпексидировании органической гидроперекисью ненасыщенных соединений с этиленовой связью.

Формула изобретения

Способ получения сферических частиц двуокиси кремния, включающий смешивание водных растворов силиката щелочного металла и минеральной кислоты, превращение полученного гидрозоля в капельный вид, желатинизацию капелек в несмешиваемой с водой жидкости, удаление из полученных частиц гидрогеля щелочного металла, сушку их и прокалывание, отличающийся тем, что, с целью повышения водостойкости и прочности на раздавливание в насыпном виде целевого продукта, из частиц гидрогеля перед удалением из них щелочного металла выпаривают по меньшей мере 25% воды.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959, с. 137-141.

2. Патент США № 2386810, кл. 252-451, опублик. 1915.

Составитель Л. Романцева

Редактор З. Ходакова Техред Н. Ковалева Корректор С. Шекмар

Заказ 8590/66

Тираж 565

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5.

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4