

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 119735

Int. Cl. C 01 b 33/14 Kl. 12i-33/14

Patentsøknad nr. 168.578 Inngitt 13.VI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 14.XII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 29.VI 1970

Prioritet begjært fra: -

E.I. du Pont de Nemours and Company, (a Corporation of Delaware),
1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, USA.

Oppfinner: Donald McMillan, 28 Penarth Drive,
Pennarth, Wilmington, Del. 19803, USA.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved fremstilling av kiselsyresoler.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av kiselsyresoler, omfattende oxydering av metallisk silisium i vandig ammoniumhydroxyd.

Fremstilling av kiselsyresoler ved oxydering av metallisk silisium i vandig ammoniumhydroxyd er blitt beskrevet i US patenter nr. 2.614.995 og 2.614.993. Soler fremstilt ved hjelp av den generelle metode vil heretter omtales som $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ -soler.

Ved oppfinnelsen tilveiebringes en forbedret fremgangsmåte ved fremstilling av kiselsyresoler ved $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ metoden i en egnet reaksjonsbeholder, og fremgangsmåten er særpreget ved gradvis tilsetning av aktivt silisiummetall i form av partikler med en størrelse av 0,5 - 10 μ til oppløsningen, opprettholdelse av en i og for seg

119735

2

kjent reaksjonsblandingstemperatur av 15-30°C under tilsetningen, tilbakeløpsdestillering av ammoniakk til reaksjonsbeholderen og eventuelt tilsetning av ytterligere ammoniakk for å opprettholde en i det vesentlige konstant konsentrasjon av ammoniakk i reaksjonsbeholderen, tilsetning av vann etter behov for å holde konsentrasjonen av kiselsyre i reaksjonsbeholderen under 20 vekt%, på NH_4OH -fri basis, og fortsettelse av tilsetningen inntil det fåes en kiselsyre-sol med partikler innen størrelsesområdet 40-120 $\text{m}\mu$ d_s .

Etter avsluttet reaksjon kan solen filtreres og eventuelt konsentreres ved fordampning av en del av vannet. De fremstilte soler kan også behandles videre til soler med spesielle egenskaper, som vil bli nærmere beskrevet.

På tegningen viser fig. 1 og 2 kurver for kaustiske avpolymeriseringshastigheter for forskjellige kiselsyresoler omfattende typiske soler fremstilt i overensstemmelse med foreliggende fremgangsmåte og som vil bli nærmere beskrevet nedenfor. På disse tegninger er reaksjonstider i minutter avsatt på abscisseaksen og prosent oppløst monokiselsyre på ordinataksen.

I den etterfølgende beskrivelse og i kravene vil visse symboler og uttrykk stadig bli benyttet. Disse symboler og uttrykk har følgende definisjoner:

d_s - gjennomsnittlig overflatediameter som nærmere definert i US patent nr. 2.614.995, spalte 7.

S_c - utvendig spesifikt overflateareal i m^2/g som uttrykt ved hjelp av ligningen

$$S_c = \frac{6 \times 10^3}{\text{tetthet} \times d_s}$$

For amorfe, vannfrie, uporøse kiselsyrepartikler er tettheten 2,2 g/cm^3 og følgende

$$S_c = \frac{2720}{d_s}$$

For partikler ifølge oppfinnelsen og som har en jevnt fordelt porøsitet, er tettheten ca. 1,39 g/cm^3 og følgende

$$S_c = \frac{4320}{d_s}$$

For partikler ifølge oppfinnelsen og som har en tett kjerne omgitt av et porøst belegg, er den gjennomsnittlige partikkeltetthet 1,39 - 2,2 g/cm³ og følgelig

$$S_c = \frac{4320}{d_s} \quad \text{til} \quad \frac{2720}{d_s}$$

- S_t - spesifikt overflateareal uttrykt i m²/g bestemt ved hjelp av titrering med natriumhydroxyd. Den benyttede fremgangsmåte er detaljert beskrevet i en artikkel av George W. Sears, Jr. Analytical Chemistry, 28, s. 1981 (1956). Ifølge definisjonen er for tette kiselsyrepartikler $S_t = S_c$. For porøse kiselsyrepartikler fremstilt ved hjelp av Si + NH₄OH metoden vil S_t være større enn S_c . Dette vil bli nærmere beskrevet.
- A_n - spesifikt overflateareal uttrykt i m²/g som bestemt ved nitrogenadsorpsjon. Den benyttede fremgangsmåte er beskrevet i en artikkel av F.M. Nelsen og F.T. Eggertsen, i Analytical Chemistry, 30, s. 1387 (1958). For tette kiselsyrepartikler og for porøse partikler med et forholdsvis tett ytre lag som er ugjennomtrengelig for nitrogenmolekyler, vil A_n være omtrent lik S_c . For porøse partikler som ikke har et tett ytre lag, og som følgelig er gjennomtrengelige for N₂-molekyler, vil A_n være betraktelig større enn S_c . Dette vil bli nærmere omtalt.

Angående porøse kiselsyrepartikler med et "forholdsvis tett ytre lag", er det kjent at dette ytre lag hvis tilstedeværelse kan avledes fra en verdi for A_n som er tilnærmet lik verdien for S_c , ikke kan være fullstendig tett da verdien for S_t alltid er betraktelig større enn S_c . Det vil si at det ytre lag selv om det er ugjennomtrengelig for nitrogenmolekyler, er gjennomtrengelig for hydroxylioner (OH).

Angående uttrykket "køstisk avpolymeriseringshastighet" er dette et mål for den hastighet med hvilken partiklene i en aquasol av kiselsyre avpolymeriseres til monomer form. Fremgangsmåten for bestemmelse av denne hastighet er detaljert beskrevet i US patent nr. 2.614.995. Avpolymeriseringshastigheten er en funksjon av den overflate som er tilgjengelig for alkalioppløsningen. Kaustiske avpolymeriseringshastigheter for Si + NH₄OH soler, omfattende soler frem-

119735

4

stilt ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, er omtrentlig de samme (etter en opprinnelig periode i løpet av hvilken det forholdsvis tette ytre lag, dersom det er til stede, avpolymeriseres) som hastigheten for en 2,5 - 6 μ sol med tette partikler. Dette gjelder uavhengig av S_c for Si + NH_4OH soler. Det kan avledes herfra at kiselsyrepartiklene fremstilt ved Si + NH_4OH metoden utgjøres av porøse agglomerater av 2,5 - 6 μ tette enkeltpartikler.

Ved foreliggende fremgangsmåte for fremstilling av kiselsyresoler ved Si + NH_4OH metoden bør konsentrasjonen av ammoniakk i det vandige ammoniumhydroxyd for begynnende tilsetning av silisiummetall være 25 - 30%, og konsentrasjonen bør opprettholdes innen dette område under hele reaksjonen. Dette oppnåes ved å tilbakesløyfdestillere ammoniakk til reaksjonsbeholderen og eventuelt ved å tilsette ytterligere ammoniakk dersom dette viser seg å være nødvendig.

Som nevnt ovenfor må silisiummetallet foreligge i en meget findelt form. Silisiumpulver bestående av partikler med en gjennomsnittlig partikkelstørrelsesdiameter av 0,5-10 μ , fortrinnsvis 1-2 μ , kan benyttes. Metallet kan fåes i en meget aktiv tilstand ved å vaske det med vandig HF.

Metalltilsetningshastigheten bør ligge innen området 1×10^{-5} og 2×10^{-4} g/min/g reaksjonsblanding. Kontroll av temperaturen er viktig, og en nøye kontroll vil gi en i det vesentlige jevn partikkelstørrelse. Temperaturen bør holdes mellom 15-30°C dersom de ovennevnte tilførselshastigheter benyttes. Vandig NH_4OH bør tilsettes etter behov for å holde kiselsyrekonsentrasjonen i reaksjonsblandingen under ca. 20 vekt% på NH_4OH -fri basis. Kiselsyrekonsentrasjonen holdes fortrinnsvis på ca. 10% på NH_4OH -fri basis. Dersom ønskes, kan ammoniakk og vann tilsettes som vandig NH_4OH eller de kan tilsettes adskilt.

Reaksjonen fortsettes inntil det fåes en sol med den ønskede partikkelstørrelse. Soler med partikler innen d_s -området av ca. 40-120 μ kan fåes ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte. Fremgangsmåtens største fordel er at den muliggjør fremstilling av soler med en d_s av over 40 μ som ikke kan fåes ved fremgangsmåten ifølge US patent nr. 2.614.995.

Solene fremstilt ved foreliggende fremgangsmåte er særpreget ved at de har en høy grad av partikkelstørrelsesjevnheter. Det er også som nevnt en fordel å fremstille kiselsyresoler ved oxydasjon av

silisium ved at det muliggjør fremstilling av soler med et meget lavt innhold av alkalimetall av f.eks. under 100 deler pr. million deler silisiumdioxyd.

Som ovenfor bemerket er soler fremstilt ved $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ metoden poröse. Nylig fremstilte partikler er gjennomtrengelige for nitrogenmolekyler. Ved eldning forandres partiklenes overflate. Ved målinger foretatt flere dager etter fremstillingen er partiklenes A_n betraktelig mindre enn partiklenes A_n målt kort tid etter fremstillingen. Denne virkning skyldes antagelig dannelsen av et forholdsvis tett ytre lag eller "skinn" som er ugjennomtrengelig for nitrogenmolekyler.

Denne eldningsvirkning på $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ soler kan hindres ved å behandle den nylig fremstilte sol med en kationutvekslerharpiks for å senke solens pH til 3 - 4. Etter denne behandling kan solen eventuelt stabiliseres ytterligere ved tilsetning av syre inntil det fåes en pH av 1 - 4.

Kationutvekslerharpiksen som benyttes ved denne behandling, kan f.eks. utgjøres av hydrogeniontypen av en sterk syreharpiks av sulfonert styren-divinylbenzentyper, f.eks. "Dowex-50" eller et tilsvarende materiale. En hvilken som helst sterk syre kan benyttes for avpasning av pH. På grunn av deres lave pris foretrekkes det å benytte f.eks. saltsyre, svovelsyre, salpetersyre, maursyre og eddiksyre.

For visse anvendelser kan det selvfølgelig være ønskelig å ha soler inneholdende poröse partikler med et realtitt tett ytre skikt eller "skinn". Det har vist seg at slike soler kan fåes ved å utsette en nylig fremstilt $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ sol for en varmebehandling.

Varmebehandlingen vil som regel bestå i å heve solens temperatur til ca. 95°C og i å opprettholde denne temperatur i ca. 3 timer ved en pH av 9 - 10,5. Temperaturen kan imidlertid være ca. 50 til i overkant av 200°C , pH 8 - 11, og tiden kan være fra under 1/2 time til over 6 timer. Den nødvendige tid vil i alminnelighet minske med øket temperatur.

En hvilken som helst sol fremstilt ved $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ metoden, omfattende soler fremstilt ved de beskrevne nye fremgangsmåter, kan varmebehandles for forandring av overflateegenskaper eller avioniseres, eller avioniseres og syrebehandles, for å stabilisere overflateegenskapene i overensstemmelse med de beskrevne metoder. $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ soler

behandlet som beskrevet for å stabilisere deres overflateegenskaper, vil heretter betegnes som "stabiliserte soler".

Virkningen av eldning eller varmebehandling på den kaustiske avpolymeriseringshastighet for en sol fremstilt ved foreliggende $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ metode vil fremgå ved en sammenligning av kurvene D, G, H og I på fig. 2. Kurve D angår en nylig fremstilt 16 μ sol fremstilt som beskrevet i eksempel 3 nedenfor. Kurvene G og H gjelder samme sol eldet i henholdsvis 28 og 40 dager. Kurve I gjelder samme sol varmebehandlet ved 95°C i 6 timer. Det vil fremgå at de eldede og varmebehandlede soler avpolymeriserer med en meget lavere hastighet enn den nylig fremstilte sol, først og fremst på grunn av den nødvendige tid for avpolymerisering av det forholdsvis tette ytre lag.

Kurve C på fig. 2 viser avpolymeriseringshastigheten for en 6 μ sol inneholdende tette kiselsyrepartikler fremstilt som beskrevet i US patent nr. 2.750.345. Ved en sammenligning av kurve C med kurvene G, H og I vil det fremgå at etter den opprinnelige forsinkelse er avpolymeriseringshastigheten for en eldet eller varmebehandlet sol av $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ typen omtrentlig den samme som hastigheten for en 6 μ sol med tette partikler.

Kurve D på fig. 1 er basert på de samme data som kurve D på fig. 2. Kurve A på fig. 1 viser avpolymeriseringshastigheten for en 4 μ d_s sol med tette partikler fremstilt ved fremgangsmåten ifølge US patent nr. 2.750.345. Det vil fremgå ved en sammenligning av kurvene A og D at hastigheten for en nylig fremstilt $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ sol er omtrentlig den samme som hastigheten for 4 μ solen.

Kurve B på fig. 1 viser avpolymeriseringshastigheten for en 12 μ d_s sol med tette partikler fremstilt ved fremgangsmåten ifølge US patent nr. 3.012.972

Kurve F på fig. 1 viser avpolymeriseringshastigheten for en 49 μ d_s avionisert sol fremstilt ved foreliggende $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ fremgangsmåte. Nærmere detaljer i forbindelse med fremstillingen er gitt i eksempel 2 nedenunder. Det vil fremgå at etter en mindre opprinnelig forsinkelse er avpolymeriseringshastigheten for denne sol omtrentlig den samme som hastigheten for 4 μ $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ solen (kurve A). Det fremgår således at hastigheten for en $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ sol er i det vesentlige uavhengig av hovedpartikkelstørrelsen.

Det kan utledes fra de ovennevnte kaustiske avpolymeriseringsdata

at en nylig fremstilt eller stabilisert $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ sol inneholder porøse partikler som er agglomerater av tette sluttpartikler med en størrelse av ca. 4μ . Eldning eller varmebehandling av solen gir tilsynelatende ikke bare dannelsen av et forholdsvis tett "skinn" på partikkeloverflatene, men også en omordning av den innvendige struktur som nedsetter den kaustiske avpolymeriseringshastighet. Elektronmikroskopundersøkelser av et mikrotomt snitt av solpartiklene viser at denne innvendige omordning i det minste utgjøres av en vekst av enkeltpartiklene.

Som nevnt ovenfor innebærer $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ metoden den betraktelige fordel at soler med et meget lavt innhold av alkalimetall kan fremstilles ved hjelp av denne. Dette er meget betydningsfullt for visse anvendelser, som f.eks. dersom solen skal anvendes for fremstilling av en katalysatorbærer, da natrium har en uheldig innflytelse på den katalytiske aktivitet i forbindelse med en rekke anvendelser. Ifølge foreliggende oppfinnelse skal derfor de nye soler fortrinnsvis ha et alkalimetallinnhold under 100 ppm, fortrinnsvis under 50 ppm, av natrium eller andre alkalimetaller basert på vekten av den tørre kiselsyre. Soler inneholdende tette kiselsyrepartikler og som er fremstilt ved de fremgangsmåter som er beskrevet i de ovennevnte patenter, vil selvfølgelig alle oppvise vesentlige innhold av alkalimetaller og kan derfor ikke anvendes dersom det er ønskelig med en alkalimetallfri sol.

For bestemmelse av natriuminnholdet i en kiselsyresol benyttes følgende metode :

En kiselsyresolprøve som ble anslått å inneholde mellom 100 - 150 mikrogram natrium, veies i en platinaskål. En målt mengde konsentrert H_2SO_4 innen området 1 - 3 ml og en målt mengde (ca. 25 ml) 48 % HF settes til prøven. En kontrollprøve fremstilles også under anvendelse av samme mengder H_2SO_4 og 48 % HF.

Prøven og kontrollprøven plasseres så på dampbad og oppvarmes for avdrivning av SiF_4 fra prøven.

Prøven og kontrollprøven oppvarmes så i en laboratoriumsbranner for å ryke av H_2SO_4 . Oppvarmingen fortsettes inntil ca. 1 ml H_2SO_4 er igjen.

Resten av prøven og kontrollprøven vaskes så fra skålen inn i 100 ml kolber. Kolbene fylles til merket med avionisert vann.

Pröven og kontrollpröven sammenlignes så med en rekke standardprøver ved hjelp av atomabsorpsjonsspektroskopi.

Kiselsyresoler fremstilt ved foreliggende fremgangsmåte kan benyttes for en rekke formål som er kjente for fagmannen. De kan f.eks. benyttes for behandling av tekstiler, som kunstsilke, bomull og ull, for å gjøre dem motstandsdyktige overfor smuss. De kan benyttes for behandling av papir for å øke papirets stivhet eller for å øke fotokopieringspapiers kontrastvirkning, og glidningsmotstanden til bonevoks kan forbedres ved innarbeidelse av solene fremstilt ved foreliggende fremgangsmåte.

Eksempel 1

Fremstilling av silisiummetall

207 g silisiummetall med en partikkelstørrelse ikke overskridende 8 mesh ble fylt i en gummiforet 0,946 liter kulemølle inneholdende 6,4 mm stålkuler. Analysen for dette silisiummetall var 97,51 % Si, 1,01 % Fe, 0,05 % Ca og 0,44 % Al. Kulemøllen hadde en omdreiningshastighet av ca. 100 opm og ble omdreiet i 20 timer. Finfraksjonene ble så fraskilt fra resten av metallet og kulene ved å siktes gjennom en 40 mesh sikt. 158 g materiale -40 mesh ble oppnådd. Det malte silisiummetall ble bragt sammen med 37 g av metall med den samme renhet og som var blitt nedmalt i en tidligere sats. Disse 195 g -40 mesh silisiummetall ble aktivert ved tilsetning til 2100 ml destillert vann i en korrosjonsfast beholder som ble holdt i bevegelse, og 300 ml 48 % vandig flussyre med analysekvalitet ble så langsomt tilsatt. Da gassutviklingen fra oppslemningen som ble holdt i bevegelse, i det vesentlige hadde opphørt, ble oppslemningen filtrert på et vakuumfilter. Filterkaken ble så vasket med destillert vann inntil filtratets pH var 4 - 5. De siste rester av vann ble fjernet fra filterkaken ved fortrenkning med aceton. Kaken ble så lufttørket i kort tid og lagret i en tett beholder for å hindre reoxydering av den aktive overflate. Avaktivering av silisiummetallet ble også unngått ved å gjøre tiden så liten som mulig mellom dette fremstillings-trinn og tidspunktet for tilførselen ved igangsetting av reaksjonstrinnet.

Reaksjonstrinn

6140 ml vandig ammoniumhydroxyd av analysekvalitet ble satt til en 12 liters kolbe forsynt med en omrører, en tørris-aceton-avkjølt

tilbakeløpskondensator og et kjøle- og/eller varmebad. Ammoniumhydroxydets temperatur ble avpasset til 17°C , og tilsetningen av silisiummetall ble påbegynt. Silisiummetallet ble tilsatt ved at en luke i reaksjonsbeholderen ble åpnet meget hurtig, og det ble tilsatt en mindre del hvert 5. minutt. Disse tilførselsdeler var like store for å opprettholde en tilnærmet konstant tilsetningshastighet av det aktiverte silisiummetall i løpet av 4 timer. Intet ytterligere ammoniumhydroxyd ble tilsatt under reaksjonstrinnet.

Reaksjonsblandingens temperatur ble holdt mellom 17 og $21,5^{\circ}\text{C}$ ved anvendelse av kjølebadet, og reaksjonsblandingens ammoniakkonsentrasjon ble opprettholdt ved å tilbakeføre tilbakeløpet fra tørris/acetonekondensatoren til reaksjonsblandingens. Under reaksjonsperioden som tok 4 timer, ble hydrogen utviklet i en mengde varierende mellom 0,77 liter/min og 1,41 liter/min. Etter avsluttet tilsetning av silisiummetall ble bevegelsen av reaksjonsblandingens fortsatt i ytterligere 6 timer. Reaksjonsblandingens ble så filtrert gjennom et lag "Hi Flo Super Cel" båret på "Solka-Floc" som filtreringshjelpemiddel. Dette filtrat ble igjen filtrert under vakuum gjennom Whatman Nr. 54 papir.

Konsentrering

2 liter av den ovennevnte reaksjonsblanding ble så fylt i en 3 liters kolbe utstyrt med en omrører, en kondensator avkjølt med vann med en temperatur av 4°C , en stor kondensatmottager og tilkoblet til en vakuumanordning. Konsentreringskolben ble oppvarmet med et varmt vannbad. Konsentreringen ble utført ved selvinntillende trykk, og den kokende kiselsyresols temperatur ble holdt mellom 19 og 32°C . Konsentreringen ble utført ved konstant volum ved å tilføre resten av reaksjonsblandingens med den samme hastighet som dampene ble avtrukket med fra konsentreringsbeholderen. Etter at hele reaksjonsblandingens var blitt tilført konsentreringsbeholderen, ble det ikke tilført ytterligere destillert vann, og solen ble innkokt til 1700 ml. Den konsentrerte kiselsyresol ble filtrert under vakuum gjennom Whatman Nr. 42 papir.

Utbytte

Denne sats ga 1940 g kiselsyresol med en egenvekt av 1,108 ved 25°C , hvilket tilsvarer 17,8 % SiO_2 .

Analyse

Kiselsyresolen hadde en pH av 9,9 ved 25°C og en samlet alkalinitet, beregnet som prosent NH_3 , av 0,73 %. Solen ble undersøkt under elektronmikroskop, og partiklenes gjennomsnittlige overflatediameter (d_s) ble bestemt på den i US patent nr. 2.614.995 beskrevne måte. d_s var 96,3 μ .

Denne sols overflateareal ved natriumhydroxydtitrering (S_t) ble bestemt ved den fremgangsmåte som er beskrevet av George W. Sears, Jr., Analytical Chemistry, 28, s. 1981-1983, des. 1956. S_t var 1,195 m^2/g .

En liten del av kiselsyresolen ble fortynnet til et innhold av 5 - 10 % SiO_2 og så avionisert ved tilsetning av syreformen av "Dowex 50" ionevekslerharpiks inntil en pH av 3,3. Harpiksen ble så frafiltrert og den fortynnede, avioniserte sol tørket i en ovn med luftsirkulasjon i ca. 20 timer ved en temperatur av 100°C. Det tørre pulvers overflate ble så bestemt ved nitrogenadsorpsjon (A_n) ved den dynamiske fremgangsmåte som er beskrevet av F.M. Nelson og F.T. Eggertsen i Analytical Chemistry, 1958, 30, s. 1387. A_n var 417 m^2/g tørt pulver.

Behandling av sol

Denne kiselsyresol ble delt i fire like deler og del A holdt tilbake for fremtidig bruk. Del B ble avionisert med "Dowex 50" harpiks i sur tilstand inntil en pH av 3,45 og harpiksen frafiltrert. Denne sols pH ble senket ytterligere ved tilsetning av 5,15 ml 20 % salpetersyre. Den syrebehandlede sols pH var 1,50 målt ved 25°C. Overflaten for denne syrebehandlede sol, som bestemt ved hjelp av nitrogenadsorpsjon, var 460 m^2/g . S_t for denne sol var 819 m^2/g . Delen C av den opprinnelige sol ble anbragt i en 1 liters, 3-halset kolbe med rund bunn utstyrt med en omrører og tilbakeløpskondensator. Denne sol ble oppvarmet på dampbad til 90°C og holdt ved denne temperatur i 3 timer, hvorpå den ble avkjølt til værelsetemperatur. Den varmebehandlede sols egenvekt var 1,103 ved 25°C, hvilket tilsvarer 17,0 % SiO_2 . A_n for denne sol var 50 m^2/g , og S_t var 784 m^2/g .

Den siste del av den opprinnelige sol, del D, ble avionisert med "Dowex 50" harpiks i sur tilstand inntil en pH av 3,45, og harpiksen ble så fjernet ved filtrering. Denne avioniserte sols A_n var 405 m^2/g , og S_t var 851 m^2/g . Egenvekten for denne sol var 1,097 ved 25°C,

hvilket tilsvarer 16,2 % SiO_2 .

Eksempel 2

Fremstilling av silisiummetall

Silisiummetallet benyttet i dette forsøk hadde følgende analyse: 99,03 % Si, 0,02 % Ca, 0,27 % Al og 0,28 % Fe. 200 g av -40 mesh fraksjonen av dette silisiummetall ble nedmalt i kulleemølle og aktivert på lignende måte som beskrevet i eksempel 1.

Reaksjonstrinn

6140 ml vandig ammoniumhydroxyd med analysekvalitet ble satt til reaksjonsbeholderen på samme måte som beskrevet i eksempel 1. Reaksjonen ble utført som beskrevet i eksempel 1, bortsett fra at reaksjonsblandingens temperatur ble holdt mellom 24 og 29°C under reaksjonsperioden som varte i 4 timer. Hydrogenutviklingshastigheten varierte mellom 0,89 og 2,5 liter/min. Omrøringen ble fortsatt i bare 50 minutter etter den siste tilsetning av silisiummetall. Reaksjonsblandingen ble så filtrert gjennom Whatman Nr. 54 papir for å fjerne ureagert silisiummetall og forurensninger som var uoppløselige i reaksjonsblandingen.

Konsentrering

Konsentreringen og den avsluttende filtrering av denne sats ble utført som beskrevet i eksempel 1 og ga et utbytte av 1856 g kiselsyresol inneholdende 18,6 % SiO_2 .

Analyse

pH = 9,98 ved 25°C. Samlet alkalinitet, beregnet som % NH_3 , = 0,62 %. $A_n = 356 \text{ m}^2/\text{g}$. $S_t = 920 \text{ m}^2/\text{g}$.

Behandling av sol

1715 g av den ovennevnte sol ble avionisert med "Dowex 50" harpiks i sur tilstand inntil en pH av 3,45. Harpiksen ble frafiltrert, og det ble oppnådd 1732 g sol med en egenvekt av 1,103 ved 25°C, som tilsvarer 16,6 % SiO_2 . A_n for denne avioniserte sol ble fastslått til 356 m^2/g og S_t til 742 m^2/g . Elektronmikrofotografiet viste at denne sol hadde en gjennomsnittlig overflatediameter av 49,3 μm . Den kaustiske avpolymeriseringshastighet for denne avioniserte sol er gjengitt på fig. 1, kurve F. Solens samlede natriuminnhold var 5 ppm sol. Jerninnholdet var 3 ppm sol.

Eksempel 3Fremstilling av silisiummetall

187 g -40 mesh fraksjon av samme metall som ble anvendt i eksempel 1, ble fremstilt som beskrevet i eksempel 1.

Reaksjonstrinn

5600 ml destillert vann og 3100 ml vandig ammoniumhydroxyd med analysekvalitet ble satt til reaksjonsbeholderen beskrevet i de ovennevnte eksempler. Ammoniumhydroxydet inneholdende ca. 9 % NH_3 ble forvarmet til 27°C før begynnende tilsetning av silisiummetall. Reaksjonstrinnet ble så utført som beskrevet i eksempel 1. Reaksjonstemperaturen ble holdt mellom 27 og 29°C . Reaksjonsblandingen ble derpå filtrert for å fjerne ureagert materiale.

Konsentrering

Konsentreringen av denne kiselsyresol ble utført som beskrevet i eksempel 1 idet temperaturen til den kokende kiselsyresol varierte mellom 23 og 28°C . Solen ble konsentrert til ca. 790 ml. Det ble oppnådd 940 g sol med en egenvekt av 1,211 ved 25°C , hvilket tilsvarer 31,1 % SiO_2 . Den konsentrerte sol ble filtrert gjennom "Solka-Floc" båret på Whatman Nr. 54 filterpapir. Det oppsto noen fortynning under filtreringen, og den oppnådde sol hadde en SiO_2 konsentrasjon av 17,4 %.

Analyse

A_n 349 m^2/g . S_t 787 m^2/g . d_s 16,1 μ .

Solbehandling og eldning

Solen ble delt i to deler. Del A ble eldet som den forelå. Del B ble anbragt i en 1 liters, 3-halset kolbe utstyrt med en omrører og tilbakeløpskondensator og anbragt på et dampbad. Denne sol ble oppvarmet i 6 timer ved en temperatur mellom 91 og 95°C og så avkjølt til værelsetemperatur. Overflaten til denne varmebehandlede sol, som bestemt ved nitrogenadsorpsjon (A_n), var 276 m^2/g . S_t var 490 m^2/g og pH 9,4 ved 25°C . Den kaustiske avpolymeriseringshastighet for denne sol ble bestemt, og resultatet er gjengitt på fig. 2, kurve I. Se også fig. 1, kurve D, hva gjelder den kaustiske avpolymeriseringshastighet for del A av denne sol før eldning.

Del A ble eldet ved værelsetemperatur i 28 dager og viste følgende analyse: d_s 16,1 μ , A_n 305 m^2/g og S_t 681 m^2/g . Kurve C på fig. 2

gjengir den kaustiske avpolymeriseringshastighet for denne eldede sol. Kurve H på fig. 2 viser hastigheten for den samme sol etter 40 dagers eldning.

Eksempel 4

Fremstilling av silisiummetall

200 g -40 mesh silisiummetall ble malt og aktivert på samme måte som beskrevet i eksempel 2. Analysen av dette metall for maling var Fe 1,01 %, Ca 0,05 %, Al 0,44 % og Si 97,5 %.

Reaksjonstrinn

6140 ml vandig ammoniumhydroxyd av analysekvalitet ble satt til reaksjonsbeholderen beskrevet i de ovenstående eksempler. Ammoniumhydroxydet inneholdt ca. 27 % NH_3 og ble avkjølt til 14°C for begynnende tilsetning av silisiummetall. Reaksjonstrinnet ble så utført som beskrevet i eksempel 1. Reaksjonstemperaturen ble holdt mellom 14 og 20°C . Reaksjonsblandingen ble så filtrert.

Konsentrering

Konsentreringen av denne sol ble utført som beskrevet i eksempel 1, og temperaturen for den kokende kiseltsyresol varierte mellom 18 og 31°C . Den konsentrerte sol ble filtrert, inneholdt 17,8 % SiO_2 og hadde en samlet vekt av 1695 g.

Analyse

pH 9,4 ved 25°C . Samlet alkalinitet som % NH_3 0,44 %. A_n 415 m^2/g . d_s 97,8 $\text{m}\mu$.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av kiselsyresoler ved reaksjon av aktivt siliciummetall med vann i en vandig ammoniumhydroxydoppløsning i en egnet reaksjonsbeholder under dannelse av kiselsyre, karakterisert ved gradvis tilsetning av aktivt siliciummetall i form av partikler med en størrelse av $0,5-10\ \mu$ til oppløsningen, opprettholdelse av en i og for seg kjent reaksjonsblandingstemperatur av $15-30^{\circ}\text{C}$ under tilsetningen, tilbake-løpsdestillering av ammoniakk til reaksjonsbeholderen og eventuelt tilsetning av ytterligere ammoniakk for å opprettholde en i det vesentlige konstant konsentrasjon av ammoniakk i reaksjonsbeholderen, tilsetning av vann etter behov for å holde konsentrasjonen av kiselsyre i reaksjonsbeholderen under 20 vekt%, på NH_4OH -fri basis, og fortsettelse av tilsetningen inntil det fåes en kiselsyresol med partikler innen størrelsesområdet $40-120\ \text{m}\mu\ \text{d}_s$.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det opprettholdes en i det vesentlige konstant ammoniakkonsentrasjon i reaksjonsbeholderen av 25-30 vekt% under den gradvise tilsetning av siliciummetall.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at det tilsettes siliciummetall som før tilsetningen er blitt aktivert på kjent måte ved vasking med vandig flussyre, idet siliciummetallet tilsettes med en hastighet av mellom 1×10^{-5} og 2×10^{-4} g præ minutt pr. g reaksjonsblanding.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, karakterisert ved at kiselsyrekonsentrasjonen i reaksjonsblandingen holdes på under 10 vekt%, på NH_4OH -fri basis, under tilsetningen.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl. skrift nr. 1.004.598
U.S. patent nr. 2.614.995

FIG. 1.

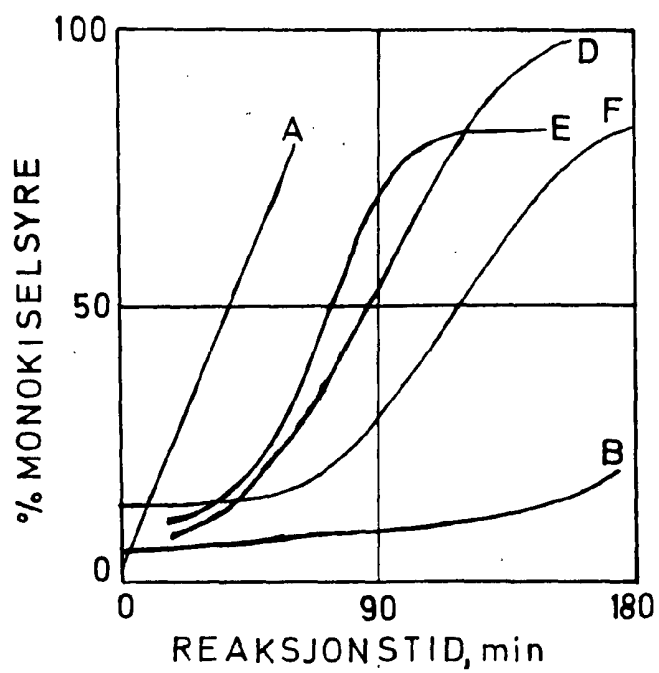


FIG. 2.

