
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7908270**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de gestuurde bereiding van kiezelzuur met behulp van vlamhydrolyse.**
- ⑤1 Int.Cl³: C01B33/18.
- ⑦1 Aanvrager: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler te Frankfurt a.d. Main, Bondsrepubliek Duitsland.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7908270.
- ②2 Ingediend 12 november 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 5 februari 1979.
- ③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2904199 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 7 augustus 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de gestuurde bereiding van kiezelzuur met behulp van vlamhydrolyse.

Het is bekend om kiezelzuur langs pyrogene weg te berei-
den door b.v. siliciumtetrachloride aan vlamhydrolyse te onder-
werpen. Kiezelzuren van deze soort zijn b.v. de onder de bena-
ming Aerosil^R in de handel verkrijgbare verschillende kiezel-
5 zuurtypen. Ze hebben verschillende deeltjesgrootten in een ge-
bied van 7 - 40 μ m en kunnen daardoor voor de meest uiteenlopen-
de toepassingsdoelen, b.v. verdikking van vloeibare systemen,
worden toegepast.

Als typische kengrootheid wordt gewoonlijk niet de deel-
10 tjesgrootte maar het specifieke oppervlak in m^2/g , gemeten vol-
gens BET, aangegeven. Voorzover het om poriënvrije kiezelzuren
gaat houden deze beide grootheden nauw met elkaar verband.

Een even belangrijke kengrootheid is de verdikkingswerking
van de verschillende kiezelzuurtypen in vloeibaar systeem, omdat
15 het grootste gedeelte van deze kiezelzuurtypen als verdikkings-
middel en thixatroop makend middel wordt toegepast.

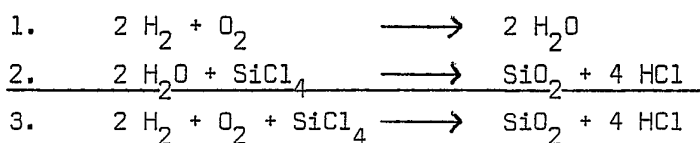
Deze kengrootheid is afhankelijk van het BET-oppervlak, zo-
dat bij de bekende kiezelzuurtypen, die met behulp van vlamhydro-
lyse worden bereid, aan een bepaald specifiek oppervlak ook een
20 bepaalde verdikkingswerking kan worden toegeschreven.

Een dergelijk verband wordt in de grafiek van fig.1 weer-
gegeven.

Bij de bekende werkwijzen voor vlamhydrolyse van silicium-
halogeenvverbindingen in een waterstofvlam worden, toegelicht aan
25 de hand van de hydrolyse van siliciumtetrachloride, lucht resp.
zuurstof, waterstof en siliciumtetrachloride in een zodanige ver-

7908270

houding met elkaar gemengd en afgebrand, dat enerzijds de waterstof volledig onder vorming van waterdamp kan verbranden en anderzijds het siliciumtetrachloride kwantitatief onder vorming van SiO_2 met de gevormde waterdamp kan reageren. De na elkaar resp. naast elkaar verlopende reacties kunnen door de onderstaande reactievergelijkingen 1, 2 en 3 worden weergegeven.



Deze vergelijkingen gelden ook bij de toepassing van andere siliciumhalogeenvverbindingen als uitgangsstof. Daartoe kan men verdampbare anorganische halogeenvverbindingen en/of organische halogeenvverbindingen van silicium toepassen.

Als anorganische halogeenvverbindingen kunnen b.v. SiHCl_3 , SiCl_2H_2 , SiCl_4 en als organische halogeenvverbindingen CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ of $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ worden toegepast.

De componenten waterstof, zuurstof resp. lucht en siliciumtetrachloride worden voor het uitvoeren van de verbrandingshydrolyse aan een brander van het type, dat in het Amerikaanse octrooischrift 2.990.249 schematisch is weergegeven, gescheiden of vooraf gemengd toegevoerd en aan de afvoeropening van de brander afgebrand. De hoeveelheid waterstof is zodanig berekend, dat deze onder vorming van waterdamp voor een kwantitatieve reactie van de chlooratomen aan het siliciumatoom onder vorming van waterstofchloride voldoende is. Een geringe overmaat waarborgt dat het reactieverloop niet alleen kwantitatief, maar ook voldoende snel plaats vindt. Het is niet mogelijk de overmaat waterstof betrokken op de hoeveelheid siliciumtetrachloride willekeurig te kiezen. Onafhankelijk van het feit dat deze maatregel de proceskosten onnodig zou verhogen, wordt de hoogte van de overmaat waterstof gelimiteerd doordat deze reactiecomponent niet alleen de voor de hydrolyse van het chloride vereiste component, maar

7908270

ook de energiebron voorstelt. Een te grote verhoging van de overmaat waterstof zou bewerkstelligen dat de temperatuur van de vlam met nadelige gevolgen voor de kwaliteit van de SiO_2 -reactieprodukten stijgt. Het is mogelijk om de reactietemperatuur door
5 toevoegen van meer dan stoichiometrische hoeveelheden lucht resp. zuurstof aan het reactiemengsel te verlagen. Met deze maatregel wordt de reactietemperatuur gewoonlijk beïnvloed en daarmee de deeltjesfijnheid resp. het specifieke oppervlak van de reactieprodukten vastgelegd. Deze mogelijkheid is echter gelimiteerd
10 omdat de uitstroomsnelheid uit de afvoeropening van de brander binnen betrekkelijk nauwe grenzen moet bewegen en derhalve de verhoging van de hoeveelheid inert gas ten koste van het rendement van de apparatuur komt.

De bekende werkwijze voor het bereiden van kiezelzuren
15 door middel van vlamhydrolyse volgens het Amerikaanse octrooi-schrift 2.990.249 heeft nu het nadeel, dat het daarmee niet mogelijk is om het verband tussen specifiek oppervlak en verdikkingsgedrag te veranderen en de verdikkingswerking van het kiezelzuur onafhankelijk van de waarde van het specifieke oppervlak in
20 te stellen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het gestuurd bereiden van kiezelzuur met behulp van vlamhydrolyse, welke gekenmerkt is doordat men in het reactiemengsel extra hoeveelheden waterstof inleidt, die niet resulteren uit de verbranding van voor de vlamhydrolyse noodzakelijke waterstof of waterstof bevattende gassen.
25

Het inleiden van extra waterdamp kan op verschillende wijzen worden uitgevoerd. Men kan b.v. de extra waterdamp via een afzonderlijke leiding in de mengkamer van de brander leiden. Volgens een andere voorkeursvariant van de onderhavige werkwijze
30 kan men de extra waterdamp in de waterstof- resp. luchttoevoer naar de brander inleiden en derhalve een waterstof/waterdampmengsel resp. een lucht/waterdamp-mengsel aan de brander toevoe-

79 08270

ren. Ter vermenging met waterdamp kan men de waterstof resp. het zuurstofhoudende gas bij een temperatuur van 20°C tot aan het kookpunt van het water door een waterverdamer leiden.

In een andere voorkeursvariant kan men de extra waterdamp
5 bijmengen aan de gasvormige siliciumhalogeenvverbinding voordat deze in de brander komt, waarbij de temperatuur van het mengsel uit halogeensilaan boven het dauwpunt moet worden gehouden om kiezelzuurafscheidingen te verhinderen.

In een andere voorkeursvariant van de onderhavige werkwij-
10 ze kan men de extra waterdamp ook in de vlam, de plaats van de eigenlijke kiezelzuurvorming inleiden. Dit kan met behulp van een sonde gebeuren, die men axiaal door de brander leidt en uit de afvoeropening van de brander laat uitsteken, of via een ringvormige sproeier, waarmee men de vlam omgeeft. Essentieel is
15 slechts dat het inmengen zo snel en homogeen mogelijk plaats vindt, opdat de invloed van de extra waterdamp volledig op het reactiegebeuren en de vorming van het kiezelzuur kan inwerken, want de invloed van de partiële waterdampdruk neemt af met de afstand van de afvoeropening van de brander. Aan de uitgang van
20 de zogenaamde vlambuis, een warmteuitwisselingszone, waarin de vlamgassen gewoonlijk worden ingeleid, kan geen invloed meer op de instelling van de eigenschappen van het kiezelzuur bij inbrengen van extra hoeveelheden waterdamp worden vastgesteld.

De bijgemengde hoeveelheid waterdamp kan men binnen ruime
25 grenzen variëren.

Bij voorkeur wordt de waterdamp met een temperatuur van 150 - 250°C en een druk van 10 - 20 ato, in het bijzonder met een temperatuur van 185 - 210°C en een druk van 12 - 18 ato ingeleid.

30 Als uitgangsmaterialen kunnen alle bekende anorganische en/of organische siliciumhalogeenvverbindingen worden toegepast.

De verhouding van waterdamp tot uitgangsmateriaal kan 0,1-1 kg waterdamp per kg uitgangsmateriaal bedragen.



7908270

In een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding kan men in plaats van zuivere waterstof b.v. koolwaterstof als verbrandingsgas toepassen. Dergelijke koolwaterstoffen kunnen b.v. propaan en/of butaan zijn.

5 Als brander kan men een inrichting toepassen die in het Amerikaanse octrooischrift 2.990.249 is beschreven. Evenwel kan ook een gesloten brandersysteem, waarbij geen secundaire lucht in de vlam kan indringen, worden toegepast.

De stuurbaarheid van de verdikkingswerking blijkt uit de
10 bijgevoegde figuren. Hierin toont:

Fig.1 de afhankelijkheid van de verdikkingswerking van het BET-oppervlak bij bekende kiezelzuren;

Fig.2 de afhankelijkheid van de verdikkingswerking van de toegevoegde hoeveelheid waterdamp in samenhang met het BET-
15 oppervlak bij kiezelzuren, die volgens de onderhavige werkwijze zijn bereid, waarbij de extra waterdamp in het reactiemengsel voor de brandkamer wordt toegevoegd;

Fig.3 de afhankelijkheid van de verdikkingswerking van de toegevoegde hoeveelheid waterdamp in samenhang met het BET-
20 oppervlak bij kiezelzuren, die volgens de onderhavige werkwijze zijn bereid, waarbij de extra waterdamp in de brandervlam wordt toegevoegd.

Volgens fig.1 wordt de afhankelijkheid van de verdikkings-
werking van het BET-oppervlak bij kiezelzuren die volgens beken-
25 de werkwijzen zijn bereid, grafisch weergegeven. Voor de afzon-
derlijke kiezelzuren gelden de volgende waarden:

	<u>Oppervlak</u>	<u>Verdikking</u>
	130 m ² /g	2000 mPas
	150 m ² /g	2700 mPas
30	200 m ² /g	3100 mPas
	300 m ² /g	3500 mPas
	380 m ² /g	3000 mPas

De genoemde verdikkingswaarden werden uit een polyester-

7908270

vergelijkingssysteem bepaald. Dit polyester vergelijkingssysteem wordt bereid door 80 gew.dln Ludopal P 6 met 11,4 gew.dln monostyreen en 7 gew.dln styreen dat 1% paraffine bevat, te vermengen. Dit systeem wordt bij alle verdere verdikkingsbepalingen eveneens toegepast.

Volgens fig.2 verschuift met groter wordende toegevoerde hoeveelheid waterdamp het totale eigenschappenbeeld in het bijzonder het specifieke oppervlak en het verdikkingsgedrag van de verkregen kiezelzuren.

Kromme a) toont b.v. het verband van het specifieke BET-oppervlak met het verdikkingsgedrag van kiezelzuren, zoals bij bekende werkwijzen door variatie van de overmaat lucht wordt verkregen. Door deze maatregel is het derhalve slechts mogelijk een zoals reeds in fig.1 weergegeven eigenschappencombinatie van de kiezelzuren te bereiken.

Uit kromme b) kan daarentegen worden afgeleid, dat zowel het verdikkingsgedrag alsook het specifieke BET-oppervlak van de met behulp van de onderhavige werkwijze verkregen kiezelzuren met toenemende toevoer van waterdamp in het reactiemengsel voor de verbranding in vergelijking tot een basisinstelling eerst tot ver boven de waarden, die van de bekende kiezelzuren volgens kromme a) bekend zijn, uitstijgen, om vervolgens met grotere hoeveelheden waterdamp sterk af te nemen, waarbij nieuwe eigenschappencombinaties worden bereikt. Aldus is het b.v. mogelijk om kiezelzuren met gelijk BET-oppervlak maar sterk verschillend verdikkingsgedrag te bereiden.

Volgens fig.3 verschuift met groter wordende toegevoerde hoeveelheid waterdamp het totale eigenschappenbeeld, in het bijzonder het specifieke BET-oppervlak en het verdikkingsgedrag van de verkregen kiezelzuren.

Kromme a) toont het verband van het specifieke BET-oppervlak met het verdikkingsgedrag van kiezelzuren, zoals dat bij bekende werkwijzen door variatie van de overmaat lucht wordt ver-

7908270

kregen. Door deze maatregel is het derhalve slechts mogelijk om zoals reeds in de fig.1 en 2 is aangegeven, een eigenschappencombinatie te bereiken, waarbij de verdikkingswerking afhankelijk is van het specifieke BET-oppervlak.

5 Uit kromme b) kan daarentegen worden afgeleid, dat zowel het verdikkingsgedrag alsook het specifieke BET-oppervlak van de met behulp van de onderhavige werkwijze verkregen kiezelzuren met toenemende invoer van waterdamp in de vlam in vergelijking tot een basisinstelling volledig verschillend van de bij
10 de bekende kiezelzuren behorende kromme a) verlopen. Daarbij kunnen nieuwe eigenschappencombinaties worden gerealiseerd.

Aldus is het b.v. mogelijk om kiezelzuren met een gelijk BET-oppervlak maar sterk verschillend verdikkingsgedrag te bereiden.

15 De uitvinding wordt aan de hand van de voorbeelden nader toegelicht.

Voorbeeld I

Men verdampte 6,2 kg siliciumtetrachloride en vermengde met 2,2 m³ waterstof en 5,8 m³ lucht in de mengkamer van de
20 brander. Het gasmengsel brandde uit de afvoeropening en werd met behulp van onderdruk in het koelsysteem gezogen. Na afscheiding van het waterstofchloride bevattende gasmengsel verkreeg men 2,2 kg van een hoogdispers kiezelzuur, dat een specifiek oppervlak van 200 m²/g en een verdikking van een polyester-vergelijkingssysteem van 3100 mPas bezat.

25

Voorbeeld II

Men ging op dezelfde wijze te werk als in voorbeeld I, maar paste bovendien naast de daar aangegeven stoffen 0,5 kg waterdamp per uur toe, die men in de mengkamer van de brander
30 leidde. Het kiezelzuur dat men verkreeg bezat een specifiek oppervlak van 466 m² en een verdikkingswaarde van 3910 mPas.

Voorbeeld III

Men ging te werk als in voorbeeld I, maar voegde boven-

dien 1,8 kg waterdamp per uur toe op de in voorbeeld II beschreven wijze. Het kiezelzuur bezat een oppervlak van $277 \text{ m}^2/\text{g}$ en een verdikkingswaarde van 1040 mPas.

Voorbeeld IV

5 Men ging te werk als in voorbeeld I, maar leidde met een sonde 0,5 kg waterdamp per uur in in de vlamas, op een afstand van 1 cm van de afvoeropening van de brander. Het kiezelzuur bezat een specifiek oppervlak van $309 \text{ m}^2/\text{g}$ en een verdikkingswaarde van 4040 mPas.

10 Voorbeeld V

Men ging te werk als in voorbeelden I en IV met dit verschil, dat 3 kg waterdamp in de vlamas werd ingeblazen op een afstand van 10 cm van de afvoeropening van de brander. De gerealiseerde BET-waarde van het kiezelzuur lag bij $212 \text{ m}^2/\text{g}$ en de verdikkingswaarde bij 1105 mPas.

De in de voorbeelden van de onderhavige werkwijze bepaalde waarden zijn in de tabel samengevat.

De waarden voor het specifieke oppervlak en de verdikking stemmen overeen met de krommen b) in de fig.2 en 3.

20 Tabel

Werkwijze volgens de uitvinding met extra toevoer van waterdamp:

- a) in het reactiemengsel voor de verbranding
- b) in de Aerosilvlam.

25	<u>Bedrijfsinstelling</u>			Water- damp- toevoer kg/h	Opper- vlak m^2/g	Verdik- king mPas	Verdikking, betrokken op de standaard %
	SiCl_4 kg/h	H_2 m^3/h	lucht m^3/h				
	a)						
	6,2	2,2	5,8	1,2	391	2215	76
30	6,2	2,2	5,8	1,8	277	1040	36
	6,2	2,2	5,8	0,8	441	2865	99
	6,2	2,2	5,8	0,5	466	3910	135
	6,2	2,2	5,8	0,2	226	3255	112

7908270

Tabel (vervolg)

	6,2	2,2	5,8	0,1	214	3060	106
	6,2	2,2	5,8	0,02	196	3060	106
	b)						
5	6,2	2,2	5,6	0,8	348	3125	108
	6,2	2,2	5,6	2,0	308	1605	58
	6,2	2,2	5,6	3,0	212	1105	38
	6,2	2,2	5,6	0,5	309	4040	139

7908270

C o n c l u s i e :

=====

Werkwijze voor de gestuurde bereiding van kiezelzuur met
behulp van vlamhydrolyse, met het kenmerk, dat men in het reac-
tiemengsel extra hoeveelheden waterdamp inleidt, die niet resul-
teren uit de verbranding van voor de vlamhydrolyse noodzakelijke
5 waterstof of waterstof bevattende gassen.

7908270

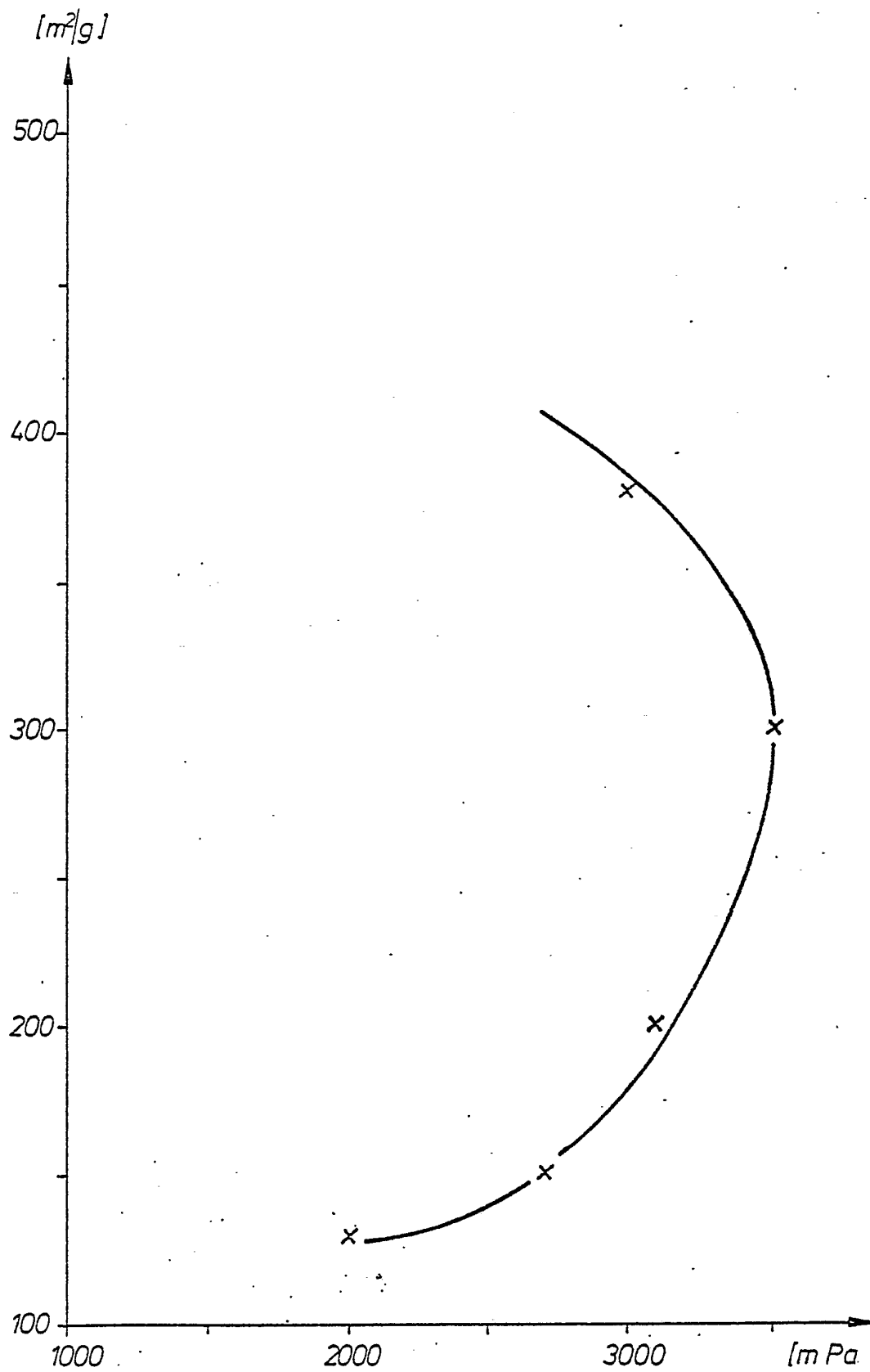


Fig. 1

7908270

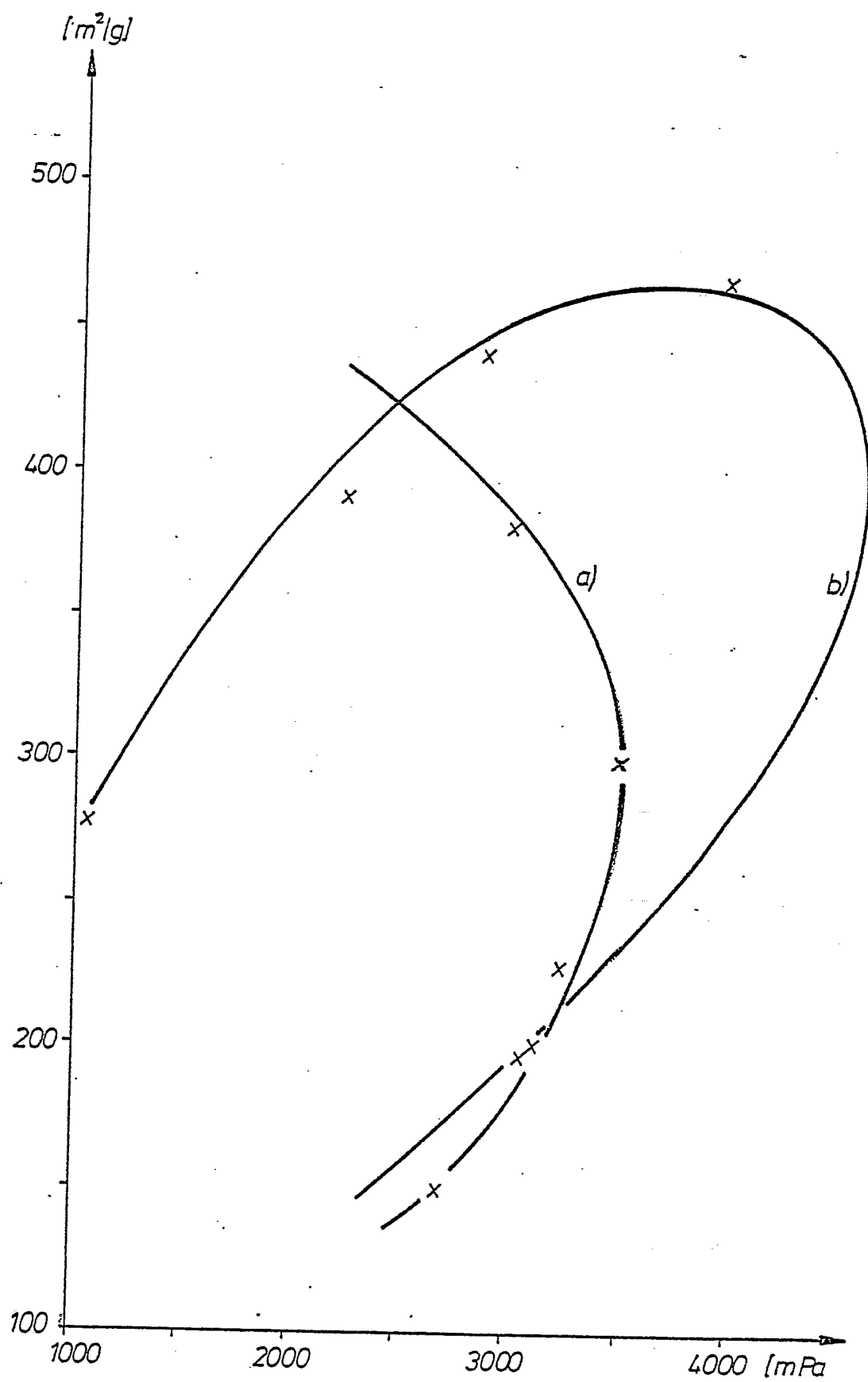


Fig.2

7908270

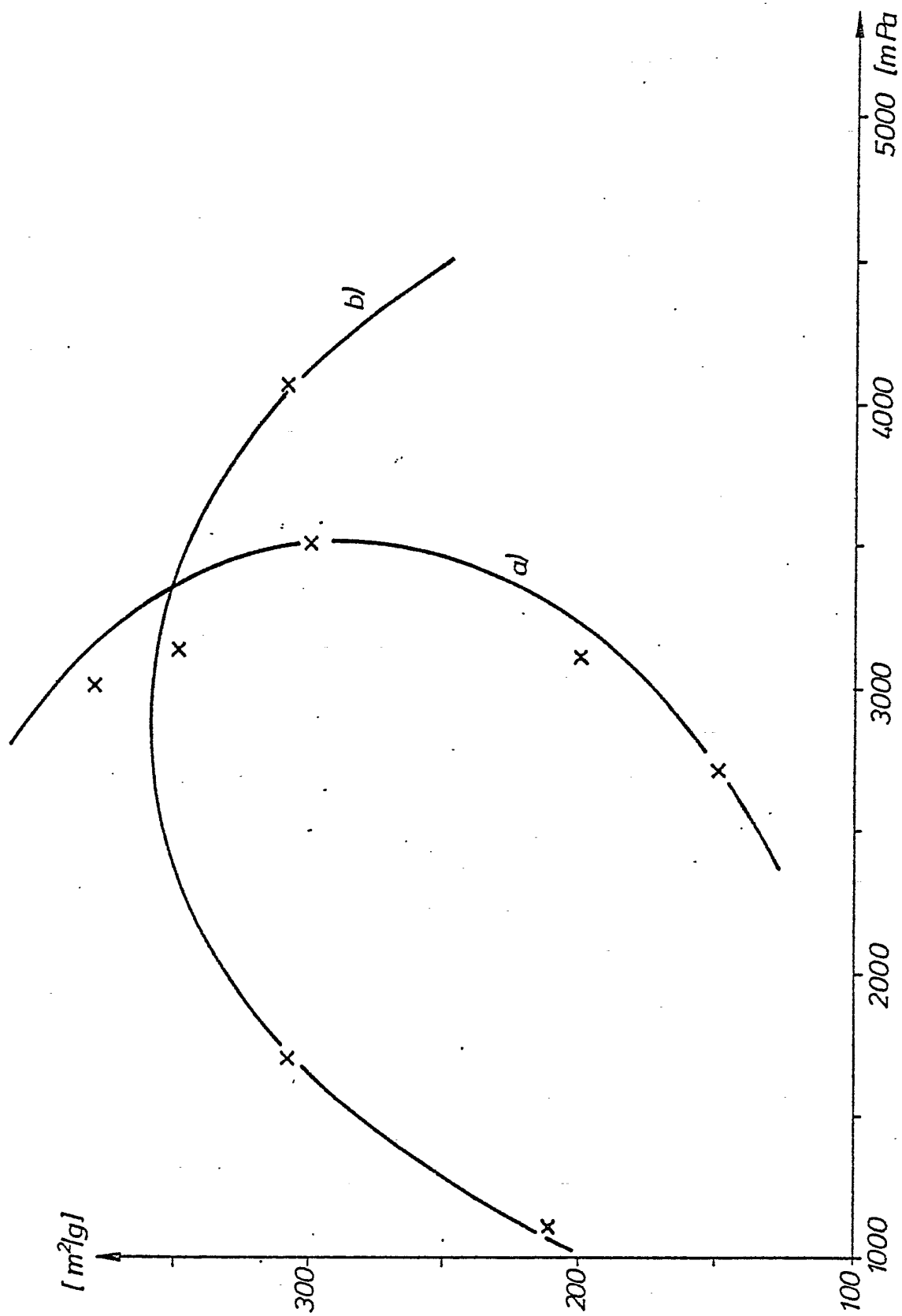


Fig. 3

7908270