



NORGE
[NO]

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 139678

(51) Int. Cl.² C 01 B 33/12

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patensøknad nr. 753687

(22) Inngitt 04.11.75

(23) Løpedag 04.11.75

(41) Alment tilgjengelig fra 07.05.76

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.01.79

(30) Prioritet begjært 06.11.74, Storbritannia, nr. 47991/74

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av kuleformige silisiumdioxidpartikler.

(71)(73) Søker/Patenthaver SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.,
Carel van Bylandtlaan 30,
Haag,
Nederland.

(72) Oppfinner MARTINUS JAN LODEWIJK VAN BEEM, Amsterdam,
NIGEL WAGSTAFF, Amsterdam,
Nederland.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved fremstilling av kuleformige siliciumdioxypartikler med høy knusefasthet i løs eller upakket tilstand ("bulk crushing strength") og høy motstandsdyktighet overfor vann.

Siliciumdioxypartikler anvendes i stor målestokk f.eks. som katalysatorer, katalysatorbærere, adsorpsjonsmidler, tørremidler og ionebyttere. For de fleste av disse anvendelser foretrekkes kuleformige partikler med jevn form og med høy knusefasthet i løs tilstand. En gunstig metode for fremstilling av slike partikler er den velkjente sol-gelmetode. Ifølge denne metode fremstilles en siliciumdioxhydrozol ved å blande en vandig oppløsning av et alkalimetallsilikat med en vandig oppløsning av en syre. Hydrosolen omdannes til små dråper, og disse geleres i en væske som ikke er blandbar med vann. Etter at alkalimetallinnholdet i de kuleformige siliciumdioxhydrogelpartikler er blitt redusert i et vandig medium til under 1 vekt%, beregnet på tørt materiale, tørkes partiklene og kalsineres.

Uttrykket "partikler med høy knusefasthet i upakket tilstand" som anvendt heri er ment å betegne partikler med en knusefasthet i upakket tilstand på minst 12 kg/cm^2 . Siliciumdioxypartikler med en slik høy knusefasthet i upakket tilstand kan lett erholdes ved hjelp av sol-gelmetoden. De har imidlertid en lav motstandsdyktighet overfor vann. Dette er en alvorlig ulempe hvis siliciumdioxypartiklene skal anvendes for formål hvor de må komme i kontakt med vann, f.eks. for fremstilling av på siliciumdioxid baserte katalysatorer ved impregnering av siliciumdioxypartiklene med en vandig oppløsning av forbindelser av katalytisk aktive metaller. Når siliciumdioxypartiklene med lav motstandsdyktighet overfor vann kommer i kontakt med vann, vil en betydelig andel av partiklene sprekke eller brytes istykker.

Uttrykket "partikler med høy motstandsdyktighet overfor

vann" som anvendt heri er ment å betegne partikler med en motstandsdyktighet overfor vann på minst 80%. De kuleformige siliciumdioxypartiklers motstandsdyktighet overfor vann bestemmes ved hjelp av et standard forsøk hvor 100 av de kuleformige siliciumdioxypartikler i 5 minutter og ved værelsetemperatur bringes i kontakt med et vannvolum som er 5 ganger større enn volumet av de 100 kuleformige siliciumdioxypartikler. Derefter undersøkes partiklene for å fastslå antallet av partikler som viser sprekker eller er blitt brutt istykker. De kuleformige siliciumdioxypartiklers motstandsdyktighet overfor vann uttrykkes som den prosent av partiklene som ikke er blitt beskadiget ved kontakten med vann.

Det har nu vist seg at kuleformige siliciumdioxypartikler med høy motstandsdyktighet overfor vann kan fremstilles ved hjelp av sol-gelmetoden hvis minst 25% av den i siliciumdioxhydrogelpartiklene tilstedeværende vannmengde fjernes fra partiklene ved fordampning før partiklenes alkalimetallinnhold reduseres. Det er meget overraskende at fjernelse av vann på dette trinn av fremstillingen er istand til å forbedre de ferdige siliciumdioxypartiklers motstandsdyktighet overfor vann, og dette er så meget mer overraskende som vannfjernelsestrinnet etterfølges av et trinn som utføres i et vandig medium, og som fremstillingen allerede omfatter et vannfjernelsestrinn som sluttrinn. Det har ifølge oppfinnelsen vist seg at det er av vesentlig betydning at vannfjernelsestrinnet utføres før partiklenes alkalimetallinnhold reduseres og at den gunstige innvirkning av dette vannfjernelsestrinn på de ferdige siliciumdioxypartiklers motstandsdyktighet overfor vann ikke påvirkes uheldig av den påfølgende behandling av partiklene i et vandig medium.

Uttrykket "fjernelse av vann ved fordampning" som anvendt heri er ment å særprege den ifølge oppfinnelsen anvendte vannfjernelsesbehandling fra andre behandlinger for fjernelse av vann fra siliciumdioxhydrogeler, som en behandling av siliciumdioxhydrogelpartiklene med en vandig oppløsning av ammoniakk. Det har vist seg at den sistnevnte behandling er istand til å forbedre de ferdige kuleformige siliciumdioxypartiklers motstandsdyktighet overfor vann, men ikke i tilstrekkelig grad til å øke partiklenes motstandsdyktighet overfor vann til over de nødvendige 80%. En alvorlig ulempe ved denne behandling som gjør

at den er fullstendig uegnet for det foreliggende formål, er at som et resultat av denne behandling avtar partiklenes knusefasthet i upakket tilstand meget sterkt til langt under det nødvendige nivå av 12 kg/cm^2 .

Oppfinnelsen angår derfor en fremgangsmåte ved fremstilling av kuleformige siliciumdioxidpartikler med høy motstandsdyktighet overfor vann og høy knusefasthet i upakket tilstand, omfattende de følgende trinn:

- a) det fremstilles en siliciumdioxidhydrosol ved å blande en vandig oppløsning av alkalimetallsilikat som eventuelt inneholder et fyllstoff, med en vandig oppløsning av en syre som eventuelt inneholder et fyllstoff,
- b) hydrosolen som eventuelt inneholder fyllstoff i en mengde ikke over 25% av mengden av tilstedeværende siliciumdioxid, omdannes til små dråper,
- c) de små dråper geleres i en væske som ikke er blandbar med vann,
- d) hydrogelpartiklenes alkalimetallinnhold reduseres i et vandig medium til under 1 vekt%, beregnet på det tørre materiale, og
- e) de kuleformige siliciumdioxidpartikler tørkes og kalsineres, og fremgangsmåten er særpreget ved at mellom trinnene c) og d) fjernes minst 25% av mengden av det i hydrogelpartiklene tilstedeværende vann ved fordampning.

Foruten muligheten av å fremstille kuleformige siliciumdioxidpartikler med en høy motstandsdyktighet overfor vann ved hjelp av sol-gelmetoden, gir innføringen av det ifølge oppfinnelsen anvendte vannfjernelsestrinn økonomiske besparelser da mindre materialvolum må håndteres i de forskjellige trinn av prosessen.

Ved den foreliggende fremgangsmåte fremstilles først en siliciumdioxidhydrosol ved å blande en vandig oppløsning av et alkalimetallsilikat med en vandig oppløsning av en syre. Dette trinn kan bekvemt utføres ved å lede utgangsolpløsningene adskilt inn i et blandekammer hvori oppløsningene blandes ved omrøring. Natriumsilikat og svovelsyre er meget vel egnede som hhv. alkalimetallsilikat og syre. Etter at siliciumdioxidhydrosolen er blitt dannet, omdannes den til små dråper og geleres i en væske som ikke er blandbar med vann. Dette trinn kan bekvemt utføres ved å innføre hydrosolen gjennom en smal åpning i bunnen av blandekammeret inn i den øvre ende av et vertikalt anordnet rør som er fylt med olje. Geldannelsen forekommer mens de små hydrosoldråper beveger seg nedad gjennom oljen. Ved bunnen av røret kan de kuleformige hydrogelpartikler oppfanges i vann, skilles fra vannet, f.eks. ved filtrering, vaskes med vann og derefter underkastes

vannfjernelsestrinnet. Det er også mulig å utføre vannfjernelsestrinnet i den samme olje hvori geldannelsen har funnet sted.

I vannfjernelsestrinnet som anvendes ifølge oppfinnelsen, fjernes minst 25%, fortrinnsvis minst 50%, av det i hydrogelpartiklene tilstedeværende vann. Dette vannfjernelsestrinn kan utføres på forskjellige måter. Vann kan f.eks. fjernes fra hydrogelpartiklene ved å bringe disse i kontakt med en tørr gasstrøm, f.eks. en tørr luftstrøm ved forhøyet temperatur eller ikke. Vann kan også fjernes fra hydrogelpartiklene ved å oppvarme disse ved atmosfæretrykk eller ved redusert eller forhøyet trykk. Andre måter å fjerne vann fra hydrogelpartiklene på er å bringe partiklene i kontakt med en inert væske ved en temperatur over 100°C eller ved å bringe partiklene ved forhøyet temperatur i kontakt med vanddamp eller en vanddampholdig gasstrøm. Eksempler på behandlinger som bekvemt kan anvendes for å fjerne i det minste 75% av det i hydrogelpartiklene tilstedeværende vann, er de følgende:

- a) oppvarming av hydrogelpartiklene ved en temperatur på ca. 100°C og under redusert trykk.
- b) Oppvarming av hydrogelpartiklene ved en temperatur på over 100°C i en luftstrøm.
- c) Oppvarming av hydrogelpartiklene ved en temperatur på ca. 100°C og under redusert trykk, fulgt av en oppvarming av partiklene ved en temperatur på ca. 500°C i en luftstrøm.
- d) Bringe hydrogelpartiklene i kontakt med en hydrocarbonolje ved en temperatur på over 100°C.
- e) Oppvarming av hydrogelpartiklene ved en temperatur på over 100°C i en autoklav under selvinnstillende trykk.
- f) Oppvarming av hydrogelpartiklene i en strøm av luft og vanddamp.

Efter behandlingstrinnet hvori minst 25% av det i hydrogelpartiklene tilstedeværende vann fjernes fra partiklene ved fordampning, minskes alkalimetallinnholdet i hydrogelpartiklene i et vandig medium til under 1 vekt%, beregnet på tørt materiale. Denne fjernelse av alkalimetall kan bekvemt utføres ved å behandle hydrogelpartiklene med en vandig oppløsning av ammoniumnitrat inntil det ønskede lave alkalimetallinnhold er blitt nådd.

Hydrogelpartiklene blir til slutt tørket og kalsinert. Tørking og kalsinering av hydrogelpartiklene kan utføres f.eks.

ved å oppvarme partiklene i en viss tid ved en temperatur på hhv. 100-200°C og 450-550°C.

Om ønsket kan en liten mengde av et fyllstoff innarbeides i siliciumdioxidpartiklene fremstilt ifølge oppfinnelsen. Innarbeidelsen av et fyllstoff kan være ønsket av forskjellige grunner. For det første kan de ferdige siliciumdioxidpartiklers porøsitet påvirkes ved denne forholdsregel. Dessuten kan det for visse anvendelser av siliciumdioxidpartiklene være ønsket at disse inneholder et fyllstoff, f.eks. et aluminiumoxydfyllstoff. Det er også mulig å minske omkostningene ved fremstillingen av siliciumdioxidpartiklene ved i disse å innarbeide et billig fyllstoff. Innarbeidelsen av fyllstoffet i siliciumdioxidpartiklene kan bekvemt utføres ved å tilsette fyllstoffet til den vandige oppløsning av alkalimetallsilikatet og/eller til den vandige oppløsning av syren hvorav hydrosolen fremstilles ved blanding. Eksempler på egnede fyllstoffer er kaolin, montmorillonitt, bentonitt, felte siliciumdioxidfyllstoffer, aluminiumoxydkvaliteter, zeolittkvaliteter og amorfe siliciumdioxid/aluminiumoxydkvaliteter.

Hva gjelder den fyllstoffmengde som kan innarbeides i de ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte fremstilte siliciumdioxidpartikler, har det vist seg at tilstedeværelsen av et fyllstoff i de ferdige siliciumdioxidpartikler nedsetter partiklenes knusefasthet i løs tilstand, og denne virkning blir tydeligere etter hvert som fyllstoffinnholdet i partiklene øker. Da solgelmetoden imidlertid som regel gir kuleformige siliciumdioxidpartikler med en meget høy knusefasthet i løs tilstand, er en liten minskning av knusefastheten uten betydning, og kuleformige siliciumdioxidpartikler som inneholder fyllstoff og som meget vel tilfredsstillende minstekravet på 12 kg/cm² for knusefastheten i løs tilstand kan lett fremstilles, forutsatt at den i partiklene innarbeidede fyllstoffmengde ikke er over 25% av siliciumdioxidmengden som er tilstede i den hydrosol hvorav siliciumdioxidpartiklene fremstilles. En innarbeidelse av større fyllstoffmengder i siliciumdioxidpartiklene medfører risiko for at det vil dannes siliciumdioxidpartikler med en knusefasthet i løs tilstand på under 12 kg/cm².

Kuleformige siliciumdioxidpartikler fremstilt ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte kan anvendes f.eks. som kataly-

satorer, katalysatorbærere, adsorpsjonsmidler, tørkemidler og ionebyttere. De er spesielt viktige som bærermaterialer for ett eller flere metaller med katalytisk aktivitet. Katalysatorer omfattende de ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte fremstilte siliciumdioxypartikler som bærermateriale kan anvendes for forskjellige prosesser innen den kjemiske industri og petroleumsindustrien. Katalysatorene kan fremstilles ved hjelp av en hvilken som helst kjent metode for fremstilling av bårne katalysatorer, f.eks. ved å impregnere de kuleformige siliciumdioxypartikler med en vandig oppløsning omfattende salter av de angjeldende katalytisk aktive metaller, fulgt av tørking og kalsinering av blandingen. En gunstig måte å fremstille disse katalysatorer på er å innarbeide de katalytisk aktive metaller i bærer materialet på et tidlig trinn av fremstillingen av bærer materialet, f.eks. når dette fremdeles foreligger som en hydrogel. Ikke bare kan den ferdige katalysators porøsitet påvirkes, men denne fremstillingsmetode byr på den fordel at det er overflødig å foreta en ytterligere tørking og kalsinering etter impregneringen.

Kuleformige siliciumdioxypartikler fremstilt ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte er av spesiell viktighet som bærermaterialer for katalysatorer som anvendes for hydroavmetallisering av tunge hydrocarbonoljer og for epoxydering av olefinisk umettede forbindelser med et organisk hydroperoxyd.

Hydroavmetallisering av tunge hydrocarbonoljer er en velkjent prosess innen petroleumsindustrien og anvendes bl.a. for å minske metallinnholdet i tunge hydrocarbonoljer som skal anvendes som tilførselsmateriale for katalytiske behandlingsprosesser, som hydroavsvovling, eller katalytiske omdannelsesprosesser, som hydrocracking og katalytisk cracking. På grunn av avmetalliseringen forlenges brukstiden for katalysatoren i den påfølgende behandlings- eller omdannelsesprosess. Hydroavmetallisering utføres ved å bringe den tunge hydrocarbonolje ved forhøyet temperatur og trykk og i nærvær av hydrogen i kontakt med en katalysator. Foretrukne katalysatorer for dette formål er katalysatorer som omfatter ett eller flere metaller bestående av nikkel, kobolt, molybden, wolfram eller vanadium på et siliciumdioxymbærer materiale. Spesielt foretrukne er katalysatorer som omfatter minst ett metall bestående av nikkel eller kobolt og minst ett metall bestående av molybden, wolfram eller vanadium, som metallkombinasjonen nikkel/

vanadium, nikkel/molybden eller kobolt/molybden på et siliciumdioxymbærer materiale. Kuleformige siliciumdioxypartikler fremstilt ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte er foretrukne bærer materialer for disse katalysatorer.

Epoxydering av olefinisk umettede forbindelser med et organisk hydroperoxyd er en velkjent prosess innen den kjemiske industri og anvendes bl.a. for fremstilling av propylenoxyd og epiklorhydrin fra hhv. propylen og allylchlorid. Epoxyderingen av olefinisk umettede forbindelser med et organisk hydroperoxyd utføres ved å bringe reaktantene fortrinnsvis ved forhøyet temperatur og trykk i kontakt med en katalysator. Som organisk hydroperoxyd foretrekkes ethylbenzenhydroperoxyd da metylfenylcarbinolen som erholdes som biprodukt ved omsetningen, lett kan omdannes til det verdifulle styren. Foretrukne katalysatorer for epoxyderingen er katalysatorer som omfatter minst ett metall bestående av molybden, wolfram, titan, zirkonium eller vanadium på et siliciumdioxymbærer materiale. Katalysatorer omfattende titan på et siliciumdioxymbærer materiale er spesielt foretrukne. Kuleformige siliciumdioxypartikler fremstilt ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte er foretrukne bærer materialer for disse katalysatorer.

Oppfinnelsen vil bli nærmere beskrevet ved hjelp av de nedenstående eksempler.

Sammenligningseksempel A

En vandig natriumvannglassoppløsning omfattende 12 vekt% SiO_2 og med et molforhold $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ på 0,3:1 ble kontinuerlig blandet i et blandekammer med en vandig 1,2 N svovelsyreoppløsning i et volumforhold mellom syreoppløsning og vannglassoppløsning på 0,75:1. Etter en oppholdstid på et par sekunder i blandekammeret ble den erholdte hydrosol omdannet til små dråper, og de små hydrosoldråper fikk falle gjennom et vertikalt anordnet, sylindrisk rør med en lengde på 1,8 m og fylt med en parafinisk hydrocarbonolje med en temperatur på 25°C . Under fallet gjennom røret inntrådte gelering. De kuleformige hydrogelpartikler ble ved bunnen av røret oppfanget i vann med en temperatur på 25°C . Etter at de kuleformige hydrogelpartikler var blitt fraskilt ved filtrering, ble de vasket med vann. De kuleformige hydrogelpartiklers vanninnhold ble fastslått ved hjelp av en standard undersøkelse hvor en prøve ble oppvarmet i 3 timer fra værelsetemperatur til 600°C og derefter holdt ved

139678

8

600°C i 1 time. Det viste seg at hydrogelpartiklenes vanninnhold var 90 vekt%.

Vanninnholdet i de i de nedenstående eksempler beskrevne siliciumdioxidhydrogelpartikler ble alle bestemt ved hjelp av den ovenfor beskrevne standardundersøkelse.

Sammenligningseksempel B

En andel av siliciumdioxidhydrogelpartiklene med et vanninnhold på 90 vekt% og fremstilt ifølge det ovenstående sammenligningseksempel A ble behandlet med en vandig 0,1 M ammoniumnitratopløsning ved værelsetemperatur inntil partiklenes natriuminnhold hadde sunket til 0,2 vekt%, beregnet på det tørre materiale.

Efter tørking i 2 timer ved 100°C og kalsinering i 3 timer ved 500°C hadde de således erholdte kuleformige siliciumdioxidpartikler en motstandsdyktighet overfor vann på 30% og en knusefasthet i upakket tilstand på over 16,7 kg/cm². (16,7 kg/cm² er den høyeste verdi som kan måles ved hjelp av den anvendte metode for å fastslå knusefastheten i upakket tilstand.)

Eksempel 1

En andel av siliciumdioxidhydrogelpartiklene med et vanninnhold på 90 vekt% og fremstilt ifølge det ovenstående sammenligningseksempel A ble tørket i 2 timer ved 100°C under redusert trykk. Efter denne behandling var hydrogelpartiklenes vanninnhold 18 vekt%. Hydrogelpartiklene ble derefter behandlet med en vandig oppløsning av ammoniumnitrat, tørket og kalsinert på samme måte som hydrogelpartiklene i sammenligningseksempel B. De således erholdte kuleformige siliciumdioxidpartikler hadde en motstandsdyktighet overfor vann på 95% og en knusefasthet i upakket tilstand på over 16,7 kg/cm².

Eksempel 2

En andel av siliciumdioxidhydrogelpartiklene med et vanninnhold på 90 vekt% og fremstilt ifølge sammenligningseksempel A ble tørket i 3 timer ved 120°C i en luftstrøm. Efter denne behandling var hydrogelpartiklenes vanninnhold 14 vekt%. Hydrogelpartiklene ble derefter behandlet med en vandig oppløsning av ammoniumnitrat, tørket og kalsinert på samme måte som hydrogelpartiklene i sammenligningseksempel B. De således erholdte kuleformige siliciumdioxidpartikler hadde en motstandsdyktighet overfor vann på 93%

og en knusefasthet i upakket tilstand på over $16,7 \text{ kg/cm}^2$.

Eksempel 3

En andel av siliciumdioxidhydrogelpartiklene med et vanninnhold på 90 vekt% og fremstilt ifølge sammenligningseksempel A ble tørket i 2 timer ved 100°C under redusert trykk og derefter kalsinert i 3 timer ved 500°C i en luftstrøm. Etter denne behandling var partiklenes vanninnhold 3 vekt%. Partiklene ble derefter behandlet med en vandig oppløsning av ammoniumnitrat, tørket og kalsinert på samme måte som hydrogelpartiklene i sammenligningseksempel B. De således erholdte kuleformige siliciumdioxidpartikler hadde en motstandsdyktighet overfor vann på 95% og en knusefasthet i upakket tilstand på over $16,7 \text{ kg/cm}^2$.

Eksempel 4

En andel av siliciumdioxidpartiklene med et vanninnhold på 90 vekt% og fremstilt ifølge sammenligningseksempel A ble holdt i kontakt med en paraffinisk hydrocarbonolje i 6 timer ved 150°C . Etter denne behandling hadde partiklenes vanninnhold sunket til 12 vekt%. Partiklene ble derefter behandlet med en vandig oppløsning av ammoniumnitrat, tørket og kalsinert på samme måte som hydrogelpartiklene i sammenligningseksempel B. De således erholdte kuleformige siliciumdioxidpartikler hadde en motstandsdyktighet overfor vann på 96% og en knusefasthet i upakket tilstand på over $16,7 \text{ kg/cm}^2$.

Eksempel 5

En andel av siliciumdioxidpartiklene med et vanninnhold på 90 vekt% og fremstilt ifølge sammenligningseksempel A ble oppvarmet i 1,5 time ved 185°C under selvinnstillende trykk i en autoklav. Etter denne behandling var hydrogelpartiklenes vanninnhold 15 vekt%. Hydrogelpartiklene ble derefter behandlet med en vandig oppløsning av ammoniumnitrat, tørket og kalsinert på samme måte som hydrogelpartiklene i sammenligningseksempel B. De således erholdte kuleformige siliciumdioxidpartikler hadde en motstandsdyktighet overfor vann på 94% og en knusefasthet i upakket tilstand på over $16,7 \text{ kg/cm}^2$.

Eksempel 6

Dette eksempel ble utført i det vesentlige på samme måte som eksempel 1, men for det foreliggende eksempel inneholdt den vandige

natriumvannglassoppløsning 12 g pulverformig kaolinfyllstoff pr. liter (dette tilsvarer 10% av mengden av det i solen tilstedeværende siliciumdioxid). De endelige kuleformige siliciumdioxidpartikler hadde en motstandsdyktighet overfor vann på 91% og en knusefasthet i upakket tilstand på 15 kg/cm².

Eksempel 7

En andel av siliciumdioxidpartiklene med et vanninnhold på 90 vekt% og fremstilt ifølge sammenligningseksempel A ble oppvarmet i 4 timer ved 120°C under selvinnstillende trykk i en autoklav. Etter denne behandling var hydrogelpartiklenes vanninnhold 60 vekt%. Hydrogelpartiklene ble derefter behandlet med en vandig oppløsning av ammoniumnitrat, tørket og kalsinert på samme måte som hydrogelpartiklene i sammenligningseksempel B. De således erholdte kuleformige siliciumdioxidpartikler hadde en motstandsdyktighet overfor vann på 98% og en knusefasthet i upakket tilstand på over 16,7 kg/cm².

Sammenligningseksempel C

Dette eksempel ble utført i det vesentlige på samme måte som eksempel 1, men for det foreliggende eksempel inneholdt den vandige natriumvannglassoppløsning 72 g pulverformig kaolinfyllstoff pr. liter (dette tilsvarer 60% av mengden av siliciumdioxid som er tilstede i solen). De endelige kuleformige siliciumdioxidpartikler hadde en motstandsdyktighet overfor vann på 85% og en knusefasthet i upakket tilstand på 10 kg/cm².

Sammenligningseksempel D

En andel av siliciumdioxidhydrogelpartiklene med et vanninnhold på 90 vekt% og fremstilt ifølge sammenligningseksempel A ble dekket i 16 timer ved værelsetemperatur med en vandig oppløsning inneholdende 25 vekt% ammoniak. Etter denne behandling var hydrogelpartiklenes vanninnhold 30 vekt%. Hydrogelpartiklene ble derefter behandlet med en vandig oppløsning av ammoniumnitrat, tørket og kalsinert på samme måte som hydrogelpartiklene i sammenligningseksempel B. De således erholdte kuleformige siliciumdioxidpartikler hadde en motstandsdyktighet overfor vann på 45% og en knusefasthet i upakket tilstand på 5 kg/cm².

Sammenligningseksempel E

En andel av siliciumdioxypartiklene med et vanninnhold på 90 vekt% og fremstilt ifølge sammenligningseksempel A ble oppvarmet i 0,5 time ved 120°C under selvinnstillende trykk i en autoklav. Etter denne behandling var hydrogelpartiklenes vanninnhold 72 vekt%. Hydrogelpartiklene ble derefter behandlet med en vandig oppløsning av ammoniumnitrat, tørket og kalsinert på samme måte som hydrogelpartiklene i sammenligningseksempel B. De således erholdte kuleformige siliciumdioxypartikler hadde en motstanddyktighet overfor vann på 50% og en knusefasthet i upakket tilstand på 8 kg/cm².

139678

12

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av kuleformige siliciumdioxidpartikler med høy motstandsdyktighet overfor vann og høy knusefasthet i upakket tilstand, omfattende de følgende trinn:

- a) det fremstilles en siliciumdioxidhydrosol ved å blande en vandig oppløsning av alkalimetallsilikat som eventuelt inneholder et fyllstoff, med en vandig oppløsning av en syre som eventuelt inneholder et fyllstoff,
- b) hydrosolen som eventuelt inneholder fyllstoff i en mengde ikke over 25% av mengden av tilstedeværende siliciumdioxid, omdannes til små dråper,
- c) de små dråper geleres i en væske som ikke er blandbar med vann,
- d) hydrogelpartiklenes alkalimetallinnhold reduseres i et vandig medium til under 1 vekt%, beregnet på det tørre materiale, og
- e) de kuleformige siliciumdioxidpartikler tørkes og kalsineres, k a r a k t e r i s e r t v e d at mellom trinnene c) og d) fjernes minst 25% av mengden av det i hydrogelpartiklene tilstedeværende vann ved fordampning.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst 50% av mengden av det i hydrogelpartiklene tilstedeværende vann fjernes ved fordampning.