

(19)



(10) **LT IP1489 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **IP1489**

(51) Int. Cl. (2006): **A61K 31/66**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 25**

A61K 31/661

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 06 26**

A61K 47/10

A61P 17/00

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

A61P 31/00

A61P 37/00

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: **39 12 504.1, 1989 04 17, DE**
4743627, 1990 04 16, SU

(71) Pareiškėjas:

Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt (Main) 1, DE

(72) Išradėjas:

Klaus DELLER, DE

Martin FOERSTER, DE

Helmfried KRAUSE, DE

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

—

(54) Pavadinimas:

Presuoti gaminiai iš pirogeniniu metodu gauto silicio dioksido, jų gavimo būdas ir panaudojimas

(57) Referatas:

—

LT IP1489 A

PRESUOTI GAMINIAI IŠ PIROGENINIŲ METODU GAUTO SILICIO DIOKSIDO,
JŲ GAMINIMO BŪDAS IR PRITAIKYMAI

A p r a š y m a s

Šis išradimas priskiriamas presuotiems gaminiams iš pirogeniniu metodu gauto silicio dioksido, jų gaminimo būdai, o taip pat jų panaudojimui katalizatorių nešėjais arba pačiais katalizatoriais.

Pirogeniniu metodu gautas silicio dioksidas pasižymi smulkiagrūde struktūra, ir tuo pačiu dideliu santykinu paviršiumi, ypatingu švarumu, sferine dalelių forma, be porų. Dėl šių priežasčių vis labiau domimasi galimybėmis panaudoti gautus pirogeniniu metodu oksidus katalizatorių nešėjais (D. Koth, H. Ferch, Chem. Inv. Techn., 52, 628(1980)).

Kadangi pirogeniniu metodu gauti oksidai pasižymi smulkiagrūde struktūra, katalizatorių nešėjų formavimas iš šių oksidų sukelia tam tikrų sunkumų.

Iš VFR paraiškos Nr. 31 32 674 yra žinomas presuotų gaminių iš pirogeniniu metodu gautų oksidų gaminimo būdas, kai rišančiaja medžiaga naudojamas silicio rūgšties zolis.

Iš VFR paraiškos Nr. 34 06 185 žinomas kitas presuotų gaminių gaminimo būdas. Šiuo atveju rišanti medžiaga - fritos glazūros milteliai; glicerinas naudojamas kaip priemonė slidumui padidinti.

VFR patente Nr. 21 00 778 aprašytas granuliato iš silicio dioksido, gauto pirogeniniu metodu, panaudojimas kaip katalizatorių nešėjo, pavyzdžiui, gaminant vinilacetato monomerus.

Charakteringas žinomų gaminimo būdų trūkumas yra tas, kad šiais būdais gautų presuotų gaminių savybės nėra optimalios. Pavyzdžiui, jie neatsparūs laužimui. Atsparumas yra būtinas tam tikrų katalitinių reakcijų atveju, pavyzdžiui, gaminant vinilacetatą iš etileno, acto rūgšties ir deguonies arba hidratacijos būdu paverčiant etileną į etanolį.

Šio išradimo tikslas - sukurti presuotus gaminius iš gauto pirogeniniu metodu silicio dioksido, pasižyminčius šiomis fizikinėmis - cheminėmis savybėmis:

išorinis diametras	2 - 15 mm;
paviršius pagal BET	50 - 400 m ² /g;
porų tūris	0,6 - 1,3 ml/g;
atsparumas laužimui	50 - 150 N;
porų pasiskirstymas	nėra porų mažesnių kaip 5 nm diametro, tėra mezo- ir makroporos
sudėtis	daugiau 99 svorio % silicio dioksido
atsparumas trinčiai	nuostoliai mažesni kaip 1 %;
biraus produkto tankis	400 - 500 g/l;

61

Kitas išradimo uždavinys - presuotų gaminių iš piregeniniu metodu gauto silicio dioksido, pasižyminčių šiomis fizikinėmis cheminėmis savybėmis:

išorinis diametras	2 - 15 mm;
paviršius pagal BET	50 - 400 ² m /g;
porų tūris	0,6 - 1,3 ml/g;
atsparumas laužimui .	50 - 150 N;
porų pasiskirstymas	nėra porų mažesnių kaip 5 nm diame- tro, tėra mezo- ir makropores;
sudėtis	daugiau kaip 99 sverio % silicio dioksido;
atsparumas trinčiai	nuostoliai mažesni kaip 1 %
biraus produkto tankis	400-500 g/l,

gaminimo būdas, besiskiriantis tuo, kad piregeniniu būdu gautas silicio dioksidas homogenizuojamas su vandeniu, šlapalu, metilceliulioze, aliuminio stearatu, grafitu, džiovinamas 80 - 120 °C temperatūroje, susmulkinamas į miltelius, iš kurių presuojamas gaminy, ir kaitinamas 0,5 - 8 valandas 400 - 1200 °C temperatūroje.

Metodo pagal išradimą realizavimui tinka įvairūs maišytuvai ir malūnėliai, kurių pagalba galima pasiekti gerą mišinio homogeniškumą, pavyzdžiui, maišytuvai su mentelėmis, maišytuvai sudarantys sūkurius, išcentrinės maišyklės arba maišytuvai, naudojantys oro srautus. Šiam tikslui ypač tinka maišytuvai sutankinantys apdo- rojamą medžiagą, pavyzdžiui, čilietiški malūnai, maišytuvai su grandikliais, bugniniai - rutuliniai malūnai. Po mišinio homogeni- zavimo jį galima pakaitinti 80 - 120 °C temperatūroje. Tuo būdu gaunami birūs milteliai. Presuotus gaminius galima gaminti štampa- vimo presais, ekscentriniais presais, presais gaminio išspaudimui ir kompaktoriais.

Prieš presavimą pagal išradimą galima naudoti šios sudėties mišinį:

50 - 90 svorio % silicio dioksido, pageidautina 60 - 80 svorio %,

0,1 - 20 svorio % aliuminio stearate, pageidautina 10 svorio % ir

arba

0,1 - 20 svorio % magnio stearate, pageidautina 1 - 10 svorio %,

0,1 - 20 svorio % grafito, pageidautina 1 - 5 svorio %,

5 - 48 svorio % komponentės porų sudarymui, pavyzdžiui, šlapale,

metilceliuliozės, pageidautina 10 - 40 svorio %.

Presuotiems gaminiams galima suteikti įvairią formą, pavyzdžiui, cilindro, rutulio arba žiedo, kurių išorinis diametras 2 - 15 mm.

Presuoti gaminiai iki 8 valandų kaitinami 400 - 1200 °C temperatūroje. Varijuojant mišinio sudėtį ir presavimo slėgį galima keisti tam tikrose ribose tiek presuotų gaminių atsparumą laužimui bei santykinį paviršių, tiek ir porų tūrį.

Presuotus gaminius pagal išradimą galima naudoti kaip katalizatorius arba katalizatorių nešėjus. Antru atveju katalizatoriai įmaišomi gaminant presuotus gaminius, arba jau paruošti gaminiai impregnuojami katalitiškai aktyvių medžiagų tirpalais. Tam tikrais atvejais gaminiai gali būti aktyvuojami vėliau naudojant kitus technologinius procesus.

Presuotus gaminius iš piregeniniu metodu gauto silicio dioksido ypač sėkmingai galima naudoti kaip katalizatorių nešėją sintetinant vinilacto monomerą iš etileno, acto rūgšties ir deguonies, o taip pat kaip katalizatorių etileno hidratacijoje.

Presuoti gaminiai pagal išradimą turi šiuos pranašumus:
jie yra labai švarūs,
jie yra pakankamai atsparūs trinčiai,

gaminių porų tūris yra didelis,

juose nėra porų mažesnių kaip 5 nm; tėra mezoporos ir makroporos.

Pavyzdžiai

Šiame pavyzdyje pirogeniniu būdu gauto silicio dioksido fizikinės - cheminės savybės buvo šios: (žr. lentelę originale 7 psl. 1 - aerosilas, 2 - paviršius pagal BET, 3 - pirminių dalelių vidutinis diametras, 4 - tankis po sutankinimo¹⁾, 5 - nuostoliai džiovinant²⁾ (2 val 105 °C temperatūroje), 6 - nuostoliai kaitinant²⁾ 5) (2 val 1000 °C temperatūroje), 7 - pH reikšmė³⁾ (4 % vandens dispersijoje), 8 - SiO₂⁶⁾, 9 - Al₂O₃⁶⁾, 10 - Fe₂O₃⁶⁾, 11 - TiO₂⁶⁾, 12 - HCl⁶⁾, 12 - likutis atsijojus (pagal Moskegą, 45 m).

1) pagal DIN 53 194 normas

2) pagal DIN 55 921 normas

3) pagal DIN 53 200 normas

4) pagal DIN 53 580 normas

5) skaičiuojama 2 val 105 °C temperatūroje džiovintai substancijai.

6) skaičiuojama 2 val 1000 °C temperatūroje kaitintai substancijai

8) HCl yra sudėtinė nuostolių kaitinant dalis.

Silicio dioksidas gaunamas sprogstamų dujų, susidedančių iš vandenilio ir deguonies, liepsnoje, įpūtus lakių silicio junginių. Paprastai naudojamas silicio tetrachloridas. Šis junginys hidrolizuojamas vandeniu, susidarančiu degant sprogstamoms dujoms, sudaro silicio dioksidą bei silicio rūgštį. Silicio dioksidas iš liepsnos zonos patenka į taip vadinama koaguliacinę zoną, kurioje vyksta pirminių dalelių aglomeracija ir aerosilo san kaupų susidarymas. Produktas šioje stadijoje turintis aerolio pavidalą atskiriamas oro sūkuriais nuo priemaišų, esančių dujų fazėje, ir apdorojamos karštu drėgnu oru. Tokiu būdu priemaišinės druskos rūgšties koncentraciją galima sumažinti iki 0,025 % ir mažiau. Kadangi biraus aerosilo

tankis po šio proceso tesiekia 16 g/l, atliekamas vakuminis sutankinimas. Tekiu būdu pasiekiamas 50 g/l ar dar didesnis tankis.

Dalelių dydžiai gali būti keičiami varijuojant reakcijos vykdymo sąlygas. Varijuojamais parametrais gali būti, pavyzdžiui, liepsnos temperatūra, vandenilio bei deguonies koncentracijų santykis, silicio tetrachlorido kiekis, dalelių buvimo liepsnoje trukmė, ir koaguliacijos kelio ilgis.

Paviršius pagal BET nustatomas pagal DIN 66 131 naudojant azotą.

Porų tūris nustatomas susumavus mikro-, mezo- ir makroporų tūrius.

Mikro- ir mezoporos nustatomos iš N_2 izotermos ir po to serkančios analizės pagal BET (de Boer, Barret, Seyner, Halenda).

Makroporos nustatomos išspaudžiant Hg.

Atsparumas trinčiai nustatomas Erwekes firmos testeriu TAR.

1 pavyzdys

62,5% aerosilo 200

5,8 % aliuminio stearato

9,5 % metilceliuliozės

3,7 % grafito

19 % šlapalo

mišinys sutankinamas įpylus vandens ir džiovinamas 100 °C temperatūroje. Po to jis smulkinamas tol, kol gaunami birūs milteliai. Tablečių gaminimo presu formuojami presuoti gaminiai.

Tik pagamintos tabletės džiovinamos 200 °C temperatūroje ir kaitinamos 4 val 1000°C temperatūroje.

Suformuoti tokiu būdu presuoti gaminiai pasižymi šiomis

65

fizikinėmis - cheminėmis savybėmis:

išorinis diametras	5 mm
paviršius pagal BET	148 m ² /g
porų tūris	0,73 ml/g
porų pasiskirstymas	nėra mažesnių kaip 5 nm diametro, tėra tik mezo- ir makroporos
atsparumas laužimui	12,2 N
atsparumas trinčiai	nuostoliai mažesni kaip 0,45 %
biraus produkto tankis	530 g/l
sudėtis	99,2 % SiO ₂

2 pavyzdys

62,5 % aerosilo 200
5,8 % magnio stearato
9,6 % metilcėliuliozės
22,1 % šlapalo

presuojama kaip ir 1 pavyzdyje.

Tik pagamintos tabletės džiovinamos 200 °C temperatūroje
ir kaitinamos 6 valandas 750 °C temperatūroje..

Suformuoti tokiu būdu presuoti gaminiai pasižymi šiomis
fizikinėmis - cheminėmis savybėmis:

išorinis diametras	6 mm
paviršius pagal BET	176 m ² /g
porų tūris	0,76 ml/g
porų pasiskirstymas	nėra mažesnių kaip 4 nm diametro porų, tėra tik mezo- ir makro- poros
atsparumas laužimui	54 N
atsparumas trinčiai	nuostoliai mažesni kaip 0,9 %
sudėtis	99,4 % SiO ₂
biraus produkto tankis	500 g/l

3 pavyzdys

62,5 % aerosilo 380

5,8 % magnio stearato

9,6 % metilceliuliozės

22,1 % šlapalo

mišinys sutankinamas įpylus vandens ir džiovinamas 24 valandas 100 °C temperatūroje. Po to jis smulkinamas tol, kol gaunami birūs milteliai, iš kurių ekscentrinio presu formuojami presuoti gaminiai.

Tik pagamintos tabletės džiovinamos 200 °C temperatūroje ir kaitinamos 8 val 700 °C temperatūroje.

Suformuoti šiuo būdu presuoti gaminiai pasižymi šiomis fizikinėmis - cheminėmis savybėmis:

išorinis diametras	5 mm
paviršius pagal BET	289 m ² /g
porų tūris	nėra porų mažesnių kaip 5 nm diametro, tėra tik mezo- ir makroporos (mikroporos pagal originalą)
atsparumas laužimui	105 N
atsparumas trinčiai	nuostoliai mažesni kaip 0,9 %
biraus produkto tankis	480 g/l
sudėtis	99,4 % SiO ₂

4 pavyzdys

62,5 % aerosilo 30

5,8 % magnio stearato

9,6 % metilceliuliozės

22,1 % šlapalo

presuojama kaip ir 3 pavyzdyje.

Tik pagamintos tabletės džiovinamos 250 °C temperatūroje ir kaitinamos 8 val. 900 °C temperatūroje.

Suformuoti šiuo būdu presuoti gaminiai pasižymi šiomis fizikinėmis cheminėmis savybėmis:

išorinis diametras	5 mm
paviršius pagal BET	78 m ² /g
porų tūris	nėra mažesnių kaip 5 nm diametro porų, tėra tik mezo- ir makroporos
atsparumas laužimui	55 N
atsparumas trinčiai	nuostoliai mažesni kaip 0,9 %
biraus produkto tankis	450 g/l
sudėtis	99,4 % SiO ₂

Presuoti gaminiai iš pirogeniniu metodu gauto silicio dioksido, jų gaminimo būdas ir pritaikymai.

I Š R A D I M O A P I B R Ė Ž T I S

1. Presuoti gaminiai iš pirogeniniu metodu gauto silicio dioksido, pasižymintys šiomis fizikinėmis - cheminėmis savybėmis:

išorinis diametras	2 - 15 mm
paviršius pagal BET	50 - 400 m ² /g
porų tūris	0,6 - 1,3 ml/g
porų pasiskirstymas	nėra mažesnių kaip 5 nm diametro porų
atsparumas laužimui	50 - 150 N
sudėtis	daugiau kaip 99 svorio % SiO ₂
atsparumas trinčiai	nuostoliai mažesni kaip 1 %
biraus produkto tankis	400 - 500 g/l.

2. Presuotų gaminių iš pirogeniniu metodu gauto silicio dioksido, pasižymintys šiomis fizikinėmis - cheminėmis savybėmis:

išorinis diametras	2 - 15 mm
paviršius pagal BET	50 - 400 m ² /g
porų tūris	0,6 - 1,3 ml/g
atsparumas laužimui	50 - 150 N
porų pasiskirstymas	nėra mažesnių kaip 5 nm diametro porų
sudėtis	daugiau kaip 99 svorio % SiO ₂
atsparumas trinčiai	nuostoliai mažesni kaip 1,0 %
biraus produkto tankis	400 - 550 g/l.

gaminimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirogeniniu metodu gautas silicio dioksidas homogenizuojamas įpylus vandens, šlapalo, metilceliuliozės ir/arba magnio stearato, grafito ir aliuminio stearato, gautoji masė džiovinama 80 - 120 °C tempera-

tūroje, smulkinama į miltelius, iš kurių presavimo būdu gaminami presuoti gaminiai, kurie 0,5 - 8 val kaitinami 400 - 1200 °C temperatūroje.

3. Gautųjų pagal 1 p. presuotų gaminių panaudojimas katalizatorių nešėjais arba katalizatoriais.