

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202000367 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.08.31

(51) Int. Cl. C01B 33/14 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.12.22

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МИКРОНИЗИРОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ

(31) EP20158688

(72) Изобретатель:

(32) 2020.02.21

Хербст Александер (CH)

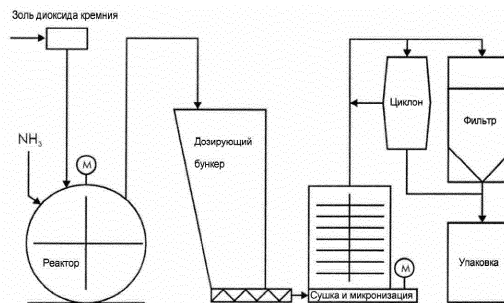
(33) EP

(74) Представитель:

(71) Заявитель:
СТАРК СВИСС АГ (CH)

Корнев К.А. (RU)

(57) Изобретение относится к способу производства микронизированного силикагеля, при этом способ включает загрузку стабильного силиказоля с содержанием диоксида кремния в пределах от 5 до 50% по массе, установление значения pH стабильного силиказоля в пределах значений от 1,7 до 4,0, используя ионообменник в, по меньшей мере, частично протонированной форме, нагревание силиказоля, прибавление текучей среды, содержащей летучую кислоту и/или летучее основание, к силиказолю и перемешивание до достижения одинакового значения pH во всём объёме реакции в течение менее 5 мин, при этом значение pH находится в пределах от 4,0 до 7,0, выдержку продукта; сушку продукта и микронизацию полученного таким образом силикагеля.



A1

202000367

202000367

A1

Способ производства микронизированного силикагеля

Как правило, силикагель описывают как неосаждаемую, связанную, жёсткую трёхмерную структуру примыкающих и взаимосвязанных частиц диоксида кремния. Микронизированные силикагели могут быть использованы в качестве адсорбентов различных газов или жидкостей, в качестве стабилизирующего либо осветляющего агента в пиве, вине, напитках либо съедобных маслах, в качестве матирующего агента и наполнителя в красках и покрытиях, в качестве абразивного материала в зубной пасте, в качестве компонента противувалирующих средств и в качестве средств против слипания в полимерных плёнках, в качестве функционального либо усиливающего наполнителя в пластиках, в качестве адсорбента при производстве бумаги, пластика или текстильных покрытий, в качестве носителя при производстве катализаторов, в качестве носителя для действующих веществ в косметической либо фармацевтической промышленности, а также в качестве агента против слёживания при производстве порошкообразных веществ.

Для производства наиболее часто используемых порошкообразных продуктов на основе аморфного диоксида кремния, которые производятся в количествах несколько 100 000 тонн в год, используется три различных типа процессов:

1. Пиротехническое производство диоксида кремния из тетрахлорсилана SiCl_4 , водорода и кислорода в кислородно-водородном пламени.

По существу, крупнотоннажный синтез диоксида кремния можно описать как продолжительный гидролиз тетрахлорида кремния (SiCl_4) в пламени при температуре около 1200 °C (EP 097378 A1, DE 195 30 339 A1). В описываемом случае SiCl_4 переходит в пар и затем самопроизвольно и количественно реагирует с промежуточно образующейся в пламени газа горячего дутья водой с образованием целевого диоксида кремния. Так как данный процесс проводится в пламени, диоксид кремния, получаемый при помощи подобных способов также называется пирогенным кремнезёмом.

При проведении реакции в пламени первоначально образуются высоковязкие частицы диоксида кремния диаметром в пределах от 5 до 50 нм. Поверхность этих частиц не микропористая, а гладкая. Эти первичные частицы в пламени плотно сплавляются в более крупные образования - так называемые агрегаты. Размеры этих частиц-агрегатов находятся в пределах от 100 до 500 нм. При охлаждении агрегаты образуют третичные структуры в форме чешуйчатых агломератов. Размер данных

чешуйчатых агломератов находится в пределах 1-100 микрон. Агрегаты характеризуются наличием пор, при этом большая доступная поверхность агрегатов и агломератов приводит к относительно высокому значению удельной площади поверхности БЭТ (до 600 м²/г). Следует отметить, что общая удельная площадь поверхности, также называемая удельная поверхность БЭТ, определяется в соответствии с методом, предложенным Брунауэром, Эмметом, Теллером, также называемом методом БЭТ.

2. Химическое осаждение силикатов щелочных металлов кислотами.

Крупнотоннажные процессы осаждения включают в себя частичную нейтрализацию раствора силикатов щелочных металлов, обычно, раствора силиката натрия, из которых диоксид кремния осаждается при перемешивании при повышенной температуре при добавлении кислот (в первую очередь, серной кислоты), посредством чего избегают образование геля. Коллоидные частицы диоксида кремния с низкой молекулярной массой вырастают до определённого размера. Образующиеся во время процесса нейтрализации электролиты способствуют коагуляции этих частиц в агломераты. Конечные структуры агломератов (коагулятов) флокулируют с образованием агрегатов и упрочняют (US Pat. No. 2 819 002, EP 0272380 A2).

Аморфные порошки осаждённого диоксида кремния отличаются от микронизированных силикагелей тем, что имеют более открытую структуру, и, следовательно, более низкую внутреннюю пористость. При определённых условиях высокий общий объём пор может быть придан осаждённому диоксиду кремния при помощи целенаправленной агломерации в чешуйчатые третичные структуры.

3. Превращение золь-гель силикатов щелочных металлов с кислотами в кислых силикагелях.

В промышленных крупнотоннажных способах преимущественно осуществляют два процесса золь-гель.

Силикагели могут быть приготовлены при низких значениях pH подкислением водного раствора растворимого силиката металла, обычно силиката натрия, кислотой. Подкисление обычно проводят обработкой раствора диоксида кремния сильной минеральной кислотой, такой как серная или хлористоводородная кислоты, до тех значений pH, при которых раствор диоксида кремния переходит в гель. Полученная таким образом трёхмерная структура геля включает в себя использованный растворитель. Затем силикагель отмывают от электролита при помощи время- и энергозатратных процессов промывки. При необходимости, регулировку пористой

структуры проводят позже при помощи выдержки, при последующей обработке гидрогеля (US Pat. No. 2 759 798, US 3501269 A).

Силикагели также могут быть приготовлены приведением водного раствора силиката натрия к низкому значению рН (около 2,2) при использовании ионообменника в протонированной форме, при этом диоксид кремния получается добавлением основания, чтобы достичь значений рН от 4 до 8, что инициирует формирование силикагеля. Конечная структура силикагеля практически полностью свободна от электролита и может быть сразу подвергнута тепловому старению, либо, при необходимости, дальнейшим обработкам для достижения подходящей пористости (DD 26 15 86 A1, DD 27 92 33 A1).

Для подобных способов конверсии золь-гель является типичной относительно низкая коллоидная стабильность промежуточно образующихся силиказолей. Такие силиказоли, которые неконтролируемо поликонденсируются в течение всего лишь нескольких часов, называются нестабильными силиказолями.

Недостаток внедрения нестабильного золя проистекает из нитевидной структуры диоксида кремния, которая приводит к пространственно затруднённой и, следовательно, неупорядоченной поликонденсации. Цепочки диоксида кремния беспорядочно соединяются, в результате чего требуемая пористая структура силикагеля такого рода может быть оптимизирована только на следующей стадии обработки.

Предложенный подход представляет переход из золя в гель, в котором в качестве исходного материала используют получаемый методом прямой стабилизации стабильный силиказоль. Переход золь-гель инициируется приведением его рН к значению в пределах от 4,0 до 7,0. Изменение значения рН достигается прибавлением летучей кислоты и летучего основания, что означает кислоту и основание, которые могут быть удалены из состава выпариванием. В предпочитаемом варианте этого процесса используются муравьиная кислота и карбонат аммония. Твёрдость полученного таким образом гидрогеля находится в пределах 20-520 Н/м². Более того, получаемый продукт является недостаточно гомогенным, и его твёрдость, измеренная в различных местах одной и той же партии, также значительно различается. Так как силикагели для промышленного применения должны характеризоваться высокой твёрдостью промежуточного гидрогеля и доступностью больших количеств материала, существует необходимость в улучшенных методах производства микронизированных силикагелей такого рода.

Следовательно, основной технической проблемой является обеспечение способов производства микронизированного силикагеля, характеризующегося твёрдостью его промежуточного гидрогеля свыше 600 Н/м^2 .

Данная техническая проблема решается инновациями, предложенными в описании и раскрытыми в формуле изобретения.

Таким образом, в первом аспекте настоящее изобретение относится к способу производства микронизированного силикагеля, который включает: (а) загрузку стабильного силиказоля с содержанием диоксида кремния в пределах от 5 % до 50 % по массе; (b) приведение значения рН стабильного силиказоля к значению в пределах от 1,7 до 4,0, используя ионнообменник в хотя бы частично, предпочтительно полностью протонированной форме; (с) нагревание силиказоля, полученного в (b); (d) прибавление текучей среды, содержащей летучую кислоту и летучее основание к силиказолю (с) и смешивание для достижения одинакового значения рН во всём объёме реакционной массы в течение менее чем пяти минут, при этом значение рН находится в пределах от 4,0 до 7,0; (е) выдержку продукта (d); (f) сушку продукта (е); и (g) микронизацию силикагеля, полученного таким образом.

Здесь, текучая среда предпочтительно определена либо как газ, либо как жидкость. Текучая среда, содержащая летучую кислоту и/или летучее основание, предпочтительно является летучей кислотой и/или летучим основанием.

Термин «микронизированный силикагель» относится к силикагелю, который был микронизирован, что означает, что его средний диаметр частиц был уменьшен до значений менее 1000 микрон, предпочтительно менее 500 микрон, более предпочтительно менее 100 микрон. Измерение распределения размера частиц проводят методом динамического рассеяния света. Он основан на наблюдении, что угол излучения лазера, преломленного частицей, соотносится с размером частицы. В сложном образце, содержащем частицы различных размеров, дифракция света приводит к типичной диаграмме рассеивания. При анализе данной диаграммы, может быть получено точное распределение размеров частиц образца. Здесь диаметр частицы дисперсной фазы относится к объёмному медианному диаметру частиц, также называемому d_{50} . Таким образом, если не оговорено иное, d_{50} предпочтительно относится к объёмному медианному диаметру частиц, измеряемому методом динамического рассеяния света (ДРС). Следует отметить, что специалист в данной области техники способен к определению объёмного медианного диаметра частиц на основании измерений ДРС.

Термин «предпочтительно» здесь используется, чтобы указать, что указанный признак не является неотъемлемым и может присутствовать либо не присутствовать, но что дополнительные полезные эффекты могут быть достигнуты, если он присутствует.

Коллоид - это состав, в котором одно вещество, имеющее частицы микроскопического размера, также называемое дисперсной фазой, распределено по всему объёму другого вещества, называемого дисперсионной средой. Частицы дисперсной фазы типично имеют диаметр в пределах от 1 до 1000 нм и могут быть измерены, например, при помощи динамического рассеяния света (ДРС). Типичным является то, что коллоиды характеризуются тем, что они не оседают, т.е., дисперсная фаза не отделяется от дисперсионной среды, либо для разделения требуется значительное количество времени, более чем 1 час, либо более, чем 1 день. Как дисперсная фаза, так и дисперсионная среда могут быть газом, жидкостью либо твёрдым веществом, за исключением того, что неизвестны коллоиды, в которых обе фазы являются газом.

Золь - это коллоид, в котором дисперсная фаза является твёрдым веществом, а дисперсионная среда является жидкостью при 25 °С и давлении 1 атм. Другими словами, золь состоит из очень маленьких твёрдых частиц в непрерывной жидкой среде. Диаметр частиц дисперсной фазы в золях типично находится в пределах от 1 до 100 нм, что может быть предпочтительно измерено методом динамического рассеяния света, также называемым ДРС. Здесь диаметром частиц дисперсной фазы называется объёмный медианный диаметр частиц, также называемый d_{50} . Так, если не оговорено иное, d_{50} предпочтительно относится к объёмному медианному диаметру частиц, измеренному методом ДРС. При определённых условиях золи характеризуются высокой стабильностью, что означает возможность того, что золи не оседают, т.е. дисперсная фаза не отделяется от дисперсионной среды за период времени по меньшей мере 6 месяцев.

Силиказоль - это золь, в котором дисперсная фаза содержит частицы диоксида кремния, а дисперсионная среда типично содержит воду. Другими словами, силиказоль - это коллоидная система, состоящая из тонко диспергированных, дискретных аморфных частиц диоксида кремния и растворителя. Растворителем обычно является водный раствор, содержащий соли и буферы.

Диоксид кремния - это оксид кремния, соответствующий общей химической формуле SiO_2 . Атомы кремния в различных формах диоксида кремния демонстрируют

тетраэдрическую координацию, при этом (в значительной степени) в кристаллической решётке каждый атом кремния окружён четырьмя атомами кислорода. Таким образом, общая химическая формула SiO_2 отражает стехиометрию диоксида кремния, но не его молекулярную структуру, которая не является отдельной молекулой, содержащей два атома кислорода и один атом кремния. Понимается, что диоксид кремния может образовывать большие кристаллические решётки, в которых атомы кислорода, окружающие определённый атом кремния, соединены с другими атомами кремния, при этом каждый атом кремния окружён последующими атомами кислорода, упорядоченными в тетраэдрическую структуру вокруг кремния. Эта способность диоксида кремния формировать большие структуры позволяют ему существовать в форме дискретных частиц различного размера либо полимерных структур. Следует отметить, что полимерная структура диоксида кремния нелинейная, но имеет поперечные связи, так как каждый атом кремния может служить точкой разветвления структуры. Таким образом, типичная полимерная структура диоксида кремния - это трёхмерная структура, в которой каждый атом кремния тетраэдрически окружён четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода окружён двумя атомами кремния.

В соответствии с определением международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), гель - это нетекучая коллоидная структура или полимерная структура, которая пропитана по всему своему объёму текучей средой. Другими словами, гели определяются как значительно разбавленные поперечно-связанные системы, которые не демонстрируют текучести. Гель, в котором текучая среда, также называемая агентом набухания, это вода, называется гидрогелем. Гель, в котором текучая среда это газ, называется ксерогелем. Коллоидная структура или полимерная структура является пористой, что означает, что она содержит пространства, сформированные между структурами, и эти пространства заполнены текучей средой. Таким образом, гель отличается от золя тем, что это двухфазовая система, при этом индивидуальная твёрдая фаза содержит коллоидную или полимерную структуру, а индивидуальная текучая фаза содержится в порах структуры геля, где твёрдая фаза не диспергирована в жидкой фазе.

Силикагель - это гель, в котором твёрдая фаза представлена диоксидом кремния, который образует полимерную структуру посредством ковалентных связей, как описано выше. Силикагель, в котором содержание воды изменяется от 50 % до

95 % по массе, предпочтительно в пределах от 65 % до 95 % по массе, называется силикатным гидрогелем.

При определённых условиях, золь может переходить в гель. В этом процессе, называемым переход золь-гель, в золе постепенно начинает формироваться структура геля, содержащая как жидкую фазу, так и твёрдую фазу. Этот процесс также называется гелеобразование.

Диаграмма на Фиг. 1 (воспроизведена из Iler R., «The Chemistry of silica», сентябрь 1979) показывает соотношение между стабильностью силиказоля и его значением pH. Золь считается стабильным, когда его пространственный состав не изменяется со временем, что означает, что частицы дисперсной фазы диоксида кремния не оседают либо не отделяются от водной среды. Стабильность силиказоля зависит от поверхностного заряда частицы, который зависит от ионов, которые адсорбированы на поверхности частиц золя. В свою очередь, поверхностный заряд определяет, существуют ли силы отталкивания между частицами, которые способствуют стабильности силиказоля. Как можно видеть по диаграмме на Фиг. 1, силиказоль стабилен в слабо основных условиях, при значениях pH в пределах от 7,5 до 10,7. При введении солей, таких как хлорид натрия, либо при изменении условий на кислые (pH ниже 7,0), стабильность силикагеля значительно уменьшается и наблюдается переход золя в гель.

Определение значения «в пределах от X до Y» следует понимать таким образом, что значение может принимать любое значение равное или большее X, но в то же время равное или меньшее Y. Другими словами, это значение не должно быть меньше X и не должно быть больше Y.

Приготовление стабильных силиказолей известно специалистам в данной области техники. В одном варианте способа приготовления в качестве исходной точки используется нестабильный силиказоль. В соответствии с определением, нестабильный силиказоль - это силиказоль, который не стабилен, что означает, что его состав может изменяться со временем в результате оседания частиц диспергированного диоксида кремния и их отделения от водной среды, либо посредством перехода золь-гель. Нестабильный силиказоль может быть превращён в стабильный силиказоль изменением его значения pH на значение в пределах от 7,5 до 10,7.

В другом варианте стабильный силиказоль может быть приготовлен напрямую исходя из водного раствора силиката натрия, также называемого растворимое стекло.

Этот способ заключается в добавлении раствора силиката к суспензии слабокислого катионообменника в H^+ -форме, при этом значение pH суспензии находится в пределах от 2,0 до 6,0. При этих условиях сначала образуется кремниевая кислота, которая затем превращается в частицы диспергированной фазы диоксида кремния в процессе, заключающемся в продолжительном переходе к слабо-щелочным значениям pH суспензии, более предпочтительно, чтобы значение pH суспензии находилось в пределах от 7,5 до 10,7. Этот способ производства позволяет получать стабильные силиказоли, обладающие особенно узким распределением размеров частиц и высоким содержанием диоксида кремния. Подобные стабильные силиказоли, полученные напрямую из силиката и без образования нестабильного золя на каком-либо этапе, называется прямо стабилизированным силиказолем.

Прямо стабилизированный силиказоль характеризуется высоким содержанием диоксида кремния. Предпочтительно, что прямо стабилизированный силиказоль содержит от 5 % до 50 % диоксида кремния. Более предпочтительно, что прямо стабилизированный силиказоль содержит от 15 % до 50 % диоксида кремния.

Ионообменник - это материал, способный к связыванию ионов и обмену ионов, связанных с ним с другим ион-содержащим раствором или составом. Примеры материалов, которые могут быть использованы как ионообменники, включают в себя, но не ограничиваются, ионообменные полимерные смолы, цеолиты, монтмориллонит, глину. В типичных способах промышленного назначения предпочтительно используют ионообменники, содержащие полимерные смолы. Ионообменники являются либо катионообменниками, под которыми понимают ионообменники, способные к обмену катионов, либо анионообменниками, под которыми понимают ионообменники, способные к обмену анионов. Определённые катионообменники способны к связыванию ионов H^+ и могут регулировать значение pH раствора или состава посредством обмена катионов, присутствующих в растворе или составе, с ионами H^+ , связанными с H^+ -обменником. Предпочтительно, в качестве H^+ -обменника используют ионообменник, обладающий функциональной группой сильной кислоты. Сильнокислотная функциональная группа может быть, но не ограничивается, сульфогруппой. Неограничивающим примером ионообменника, пригодного для применения в способе настоящего изобретения, является Lewatit MP S 108 H.

Ионы H^+ , относящиеся к данному изобретению, обычно соответствуют протонированной форме растворителя. В случае водных растворов, ионы H^+ существуют в форме катионов оксония H_3O^+ .

Для производства силикагеля в соответствии с настоящим изобретением используют стабильный силиказоль. Предпочтительно, стабильный силиказоль - это прямо стабилизированный силиказоль. Одной из возможностей производства силикагеля является использование стабильного силиказоля в качестве исходного материала. Стабильный силиказоль - это коллоидная система, состоящая из тонко измельчённых дискретных аморфных частиц SiO_2 и растворителя, которая не претерпевает изменений в степени дисперсности с течением времени - не наблюдается коагуляция коллоидных частиц. Коллоиды остаются равномерно распределены в дисперсионной среде, не наблюдается оседания частиц под действием гравитации. Частицы диоксида кремния стабильного золя предпочтительно сферические и в большинстве случаев характеризуются диаметром d_{50} в пределах от 3 до примерно 100 нм, определяемом методом ДРС.

Специалисту в данной области техники известно, что если значение рН стабильного силиказоля установлено в пределах значений от 3,5 до 7,0, и систему нагревают до температуры от 20 до 100 °С, будет происходить переход из золя в гель, также известный, как процесс гелеобразования, с образованием гидрогеля. Тем не менее, подобный гидрогель характеризуется недостаточной механической прочностью, что делает дальнейшую переработку чрезвычайно затруднительной. Гидрогель, характеризующийся твёрдостью ниже 520 Н/м^2 , измеренной при помощи метода, предварительно раскрытого в DE 102006022685B4, который приводит эффекту сжижения, не благоприятному для дальнейшей переработки. Любое механическое напряжение подобного гидрогеля приводит к его превращению в пастообразную массу, не подходящую для перемещения в пределах промышленного предприятия, что связано с образованием синерезисной воды. Здесь синерезисная вода определяется как вода, вытесненная из геля. Низкая механическая стабильность структуры гидрогеля приводит к сжатию структуры и последующему коллапсу пор силикагеля.

Будет отмечено, что продукт стадии (d), то есть продукт гелеобразования нагретого силиказоля, полученного на стадии (c), также называется гидрогелем.

Неожиданно было обнаружено, что в случае, когда летучая кислота и/или летучее основание равномерно распределены по всему объёму силиказоля в золе в течение короткого отрезка времени, предпочтительно в течение менее чем пяти минут, более предпочтительно в течение менее чем одной минуты, получаемые силикатные гидрогели характеризуются твёрдостью в пределах от 600 до 2000 Н/м^2 .

Предпочтительно, летучая кислота - это водный раствор муравьиной кислоты, а

летучее основание - это водный раствор гидрокарбоната аммония. Изменение в значении pH переводит стабильный силиказоль в его метастабильную форму, которая может претерпевать спонтанное гелеобразование в соответствующий силикатный гидрогель. Неожиданно было обнаружено, что масштаб времени процесса гелеобразования по порядку величины совпадает со временем диффузии муравьиной кислоты и карбоната аммония в силиказоль. При этом, когда образуется силикатный гидрогель, дальнейшая диффузия кислоты и основания, предпочтительно муравьиной кислоты и карбоната аммония, замедляется, и гелеобразование в следующих порциях силиказоля протекает в неоптимальных условиях, приводя к гидрогелю с более низкой твердостью.

Как продемонстрировано в примерах, незамедлительное перемешивание приводит к гидрогелям со значительно более высокой твердостью по сравнению с ситуацией, когда перемешиванию позволяют протекать медленнее, или когда оно не применяется и муравьиная кислота и гидрокарбонат аммония распределяются только посредством диффузии. При сравнении продуктов, описанных в ссыльном примере 2 и примере 2, можно видеть, что в последнем случае образуется продукт со значительно более высокой прочностью, если проводят незамедлительное перемешивание.

Для образования гидрогеля с твердостью в пределах от 600 до 2000 Н/м² должно быть обеспечено добавление и перемешивания раствора муравьиной кислоты и раствора карбоната аммония в силикатном золи таким образом, чтобы смешивание протекало быстрее процесса гелеобразования. Варианты осуществления изобретения предоставляют предпочтительное средство достижения равномерного pH во всем объеме силиказоля за короткое время таким образом, что процесс гелеобразования может быть инициирован в оптимальных условиях одновременно во всем объеме силиказоля.

Оптимальные условия инициирования процесса гелеобразования силиказоля определяются значением pH силиказоля. Предпочтительно, значение pH силиказоля устанавливают в пределах значений от 4,0 до 7,0 для того, чтобы инициировать гелеобразование. Более предпочтительно, значение pH силиказоля устанавливают в пределах значений от 5,0 до 6,0 для того, чтобы инициировать гелеобразование. Наиболее предпочтительно, значение pH силиказоля устанавливают в пределах значений от 5,3 до 5,7 для того, чтобы инициировать гелеобразование.

Считается, что значение pH по всему объему силиказоля одинаково, если оно не отклоняется во всем объеме силиказоля на более, чем 1,0 единицу pH от

определённого значения, при этом определённое значение предпочтительно является средним значением рН всего объёма силиказоля. Более предпочтительно, значение рН во всём объёме силиказоля считается одинаковым, если оно не отклоняется во всём объёме силиказоля на более, чем 0,5 единицы рН от определённого значения. Наиболее предпочтительно, значение рН во всём объёме силиказоля считается одинаковым, если оно не отклоняется во всём объёме силиказоля на более, чем 0,25 единицы рН от определённого значения. Следовательно, если в определённом осуществлении данного изобретения значение рН силиказоля установлено равным 5,5 и требуется, чтобы оно было одинаковым во всём объёме силиказоля, это будет означать, что в каждом месте силиказоля значение рН будет в пределах от 4,5 до 6,5, более предпочтительно это будет означать, что в каждом месте силиказоля значение рН будет в пределах от 5,0 до 6,0, наиболее предпочтительно это будет означать, что в каждом месте силиказоля значение рН будет в пределах от 5,25 до 5,75. Значение рН предпочтительно измерять при 25 °С.

Конечная структура силикатного гидрогеля почти совершенно свободна от электролитов и впоследствии её выдерживают. Если силикатный гидрогель загрязнён электролитами, другими словами, содержит электролиты либо не свободен от электролитов, эти электролиты следует отмыть водой. Здесь электролиты определяются как вещества, которые существуют в форме положительных и отрицательных ионов, отличающихся от H^+ (также понимаемому как H_3O^+) или OH^- , например, такие соли, как хлорид натрия $NaCl$. Летучие кислота и основание могут быть удалены из структуры гидрогеля посредством превращения их в газы, и, соответственно, не рассматриваются в качестве электролитов, которые могут загрязнять силикатный гидрогель, как раскрывается в описании. Следует отметить, что как муравьиная кислота, так и гидрокарбонат аммония, являются летучими и могут быть переведены в газообразное состояние.

Используемый в описании термин «летучий», как в случае летучей кислоты или летучего основания, предпочтительно относится к веществам или смесям веществ (таких как кислоты и/или основания), которые могут быть выпарены при температуре ниже 120 °С, предпочтительно, ниже 105 °С, и при давлении 1 атм, на по меньшей мере 95 масс.%, предпочтительно 99 масс.%, наиболее предпочтительно 99,5 масс.%. При этом, термин «испарение» включает, например, испарение веществ или смесей веществ (т.е., переход из жидкой фазы в газообразную), сублимацию веществ или смесей веществ (т.е., переход из твёрдой фазы в газообразную), разложение веществ

или смесей веществ и испарение продуктов разложения и/или разложение веществ или смесей веществ и сублимацию продуктов разложения.

Предпочтительно, раствор муравьиной кислоты и раствор карбоната аммония используют в качестве летучей кислоты и летучего основания, чтобы привести значение pH силиказоля к значению в пределах от 4,0 до 7,0. Тем не менее, этот выбор не является ограничивающим и любая кислота и/или любое основание, которое является летучим и подходит для приведения значения pH силиказоля к значению в пределах от 4,0 до 7,0 могут быть использованы в способе в соответствии с настоящим изобретением. Соответственно, летучая кислоты может быть выбрана из группы, содержащей водный раствор муравьиной кислоты, чистую муравьиную кислоту в жидком состоянии, чистую газообразную муравьиную кислоту, газообразную композицию, содержащую муравьиную кислоту, уксусную кислоту, пропионовую кислоту и масляную кислоту. Летучее основание может быть выбрано из группы, содержащей водный раствор гидрокарбоната аммония, чистый газообразный аммиак, газообразные композиции, содержащие аммиак, водный раствор аммиака, чистый жидкий или газообразный алкиламин, водный раствор алкиламина или газообразные композиции, содержащие алкиламин, N,N-диалкиламин или N,N,N-триалкиламин, в которых каждая алкильная группа независимо представляет собой метил, этил, пропил или бутил.

Продукт процесса гелеобразования выдерживают. Во время выдержки силикатный гидрогель подвергают тепловому старению. Целью теплового старения является дальнейшее упрочнение структуры гидрогеля, которое приводит к повышению твердости, а также к регулированию пористости гидрогеля. Под пористостью понимается объём пор, нормализованный на массу силикагеля, что выражается в $\text{см}^3/\text{г}$ и может быть получено из изотермы адсорбции азота методом, раскрытым в описании. Предпочтительно, время выдержки составляет от 1 минуты до 50 часов. Более предпочтительно, время выдержки составляет от 1 часа до 20 часов.

Полученный подобным образом силикатный гидрогель содержит значительное количество воды. В зависимости от использованного силиказоля, содержание воды в силикатном гидрогеле колеблется от 50 масс.% до 95 масс.%, предпочтительно, от 65% масс.% до 95 масс.%. В данном описании, содержание воды в силикагеле выражается в масс. %, что является отношением массы содержащейся воды к общей массе силикагеля, выраженным в процентах. Для того, чтобы обеспечить промышленное применение, избыток воды удаляют в процессе сушки. В данном изобретении можно

применять любой промышленно применимый способ сушки силикагеля. В качестве неограничивающего примера, для сушки полученного силикатного гидрогеля можно применять вакуумную барабанную сушилку.

Последней стадией производства микронизированного силикагеля является микронизация. Микронизация - это процесс измельчения материала так, что конечный объёмный медианный диаметр частиц d_{50} находится в пределах от 1 до сотен микрон, предпочтительно в пределах от 1 до 100 микрон, при измерении методом ДРС. Тип применяемой в настоящем изобретении мельницы не ограничен и можно использовать любую мельницу. В определённых осуществлениях данного изобретения может быть использована вихревая мельница.

В другом осуществлении, данное изобретение относится к производству микронизированного силикагеля, в котором летучая кислота - это водный раствор муравьиной кислоты, и в котором летучее основание - это водный раствор гидрокарбоната аммония.

В другом осуществлении изобретения, этот способ, хотя бы частично, осуществляют с применением реактора, состоящего из: корпуса реактора с полостью; как минимум одной мешалки внутри полости корпуса реактора, вращающейся относительно корпуса реактора вокруг оси вращения, при этом, по меньшей мере, одна мешалка содержит, по меньшей мере, одну перемешивающую насадку; при этом, по меньшей мере, одна мешалка и/или по меньшей мере одна перемешивающая насадка содержит, по меньшей мере, одно входное отверстие для добавления текучей среды в корпус реактора; и при этом, по меньшей мере, одно входное отверстие выполнено с возможностью сообщения по текучей среде с одной или более подачами текучей среды посредством, по меньшей мере, одного жидкостного соединения. Силиказоль загружают в полость корпуса реактора и текучую среду добавляют в корпус реактора через, по меньшей мере, одно входное отверстие. По меньшей мере одна мешалка вращается в течение хотя бы части стадии (d).

Реактор может иметь следующие особенности, как раскрыто в данном описании. Преимущества, связанные с использованием реактора, как описано, раскрыты ниже. Например, посредством реактора может быть обеспечено, что текучая среда, например, летучая кислота и/или основание, более гомогенно, равномерно и/или быстро добавляют к силиказолу, содержащемуся в полости реактора. Реактор может также сформировать независимое осуществление данного изобретения и может быть таким образом заявлен, вне зависимости от способа, здесь описанного.

В условиях промышленного применения должны быть предоставлены средства добавления летучей кислоты и/или летучего основания, предпочтительно водного раствора муравьиной кислоты и водного раствора гидрокарбоната аммония к силиказолу со стадии (с) и перемешивания для достижения одинакового значения рН во всём объёме реактора в течение менее чем пяти минут. В определённых осуществлениях данного изобретения может быть использован реактор, раскрытый в данном описании.

В другом осуществлении, настоящее изобретение относится к способу производства микронизированного силикагеля, где силиказоль, полученный на стадии (с), нагревают до температуры в пределах от 20 °С до 100 °С.

При приведении значения рН силиказоля к значениям в пределах от 1,7 до 4,0 образуется метастабильный силиказоль. Метастабильный силиказоль затем нагревают до температуры в пределах от 20 °С до 100 °С. Как было ранее продемонстрировано, гелеобразование нагретого метастабильного силиказоля может быть инициировано приведением его значений рН к значениям в пределах от 4,0 до 7,0. Предпочтительно, силиказоль, полученный на стадии (с), нагревают до температуры в пределах от 40 °С до 90 °С. Более предпочтительно, силиказоль на стадии (с) нагревают до температуры в пределах от 50 °С до 80 °С.

Другое осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где муравьиную кислоту применяют в концентрации в пределах от 0,1 масс.% до 10 масс.%, предпочтительно в пределах от 0,1 масс.% до 1 масс.% более предпочтительно в пределах от 0,1 % до 0,2 масс.%, основываясь на общей массе водного раствора муравьиной кислоты.

Концентрация муравьиной кислоты в водном растворе приводится в массовых %, также обозначаемых «масс./масс.» Для того, чтобы рассчитать таким образом определённую концентрацию раствора, общую растворённую массу муравьиной кислоты делят на общую массу водного раствора муравьиной кислоты и выражают в процентном отношении (%). Предпочтительно, муравьиную кислоту применяют в концентрации в пределах от 0,1 масс.% до 10 масс.%. Более предпочтительно, муравьиную кислоту применяют в концентрации в пределах от 0,1 масс.% до 1 масс.%. Наиболее предпочтительно, муравьиную кислоту применяют в концентрации в пределах от 0,1 % до 0,2 % (масс.)

Комбинацию муравьиной кислоты и гидрокарбоната аммония используют для того, чтобы привести значение рН метастабильного силиказоля к значению в пределах

от 4,0 до 7,0. Данное изобретение не ограничивается использованием только комбинации муравьиной кислоты и гидрокарбоната аммония. Тем не менее, для данного изобретения необходимо, чтобы комбинация компонентов могла позволить значению рН быть приведённым к значениям в пределах от 4,0 до 7,0, и что все компоненты летучие, что означает, что могут быть полностью удалены выпариванием, не оставляя остаточных электролитов в силикатном золе.

Муравьиную кислоту применяют для того, чтобы прекратить буферизирующее действие гидрокарбоната аммония, используемого для регулировки рН. С другой стороны, муравьиную кислоту также применяют для поддержания стабильности метастабильного силиказоля до тех пор, пока не инициируется процесс гелеобразования. Предпочтительно, муравьиная кислота и гидрокарбонат аммония могут быть добавлены одновременно, либо муравьиная кислота может быть добавлена сначала, с последующим добавлением гидрокарбоната аммония.

Ещё одно осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где гидрокарбонат аммония используют в концентрации в пределах от 1 масс.% до 21 масс.%, предпочтительно в пределах от 5 масс.% до 15 масс.%, наиболее предпочтительно в пределах от 8 масс.% до 12 масс.% на основании общей массы водного раствора карбоната аммония.

Концентрация гидрокарбоната аммония в водном растворе приводится в массовых %, также обозначаемых «масс./масс.» Для того, чтобы рассчитать таким образом определённую концентрацию раствора, общую растворённую массу гидрокарбоната аммония делят на общую массу водного раствора гидрокарбоната аммония и выражают в процентном отношении (%). Предпочтительно, гидрокарбонат аммония применяют в концентрации в пределах от 1 масс.% до 21 масс.% в его водном растворе. Более предпочтительно, гидрокарбонат аммония применяют в концентрации в пределах от 5 масс.% до 15 масс.% в его водном растворе. Наиболее предпочтительно, гидрокарбонат аммония применяют в концентрации в пределах от 8 масс.% до 12 масс.% в его водном растворе.

В зависимости от требований, предъявляемых к пористой структуре, можно применять три различных типа обработки. В определённых осуществлениях данного изобретения, тепловое старение проводится в атмосферных условиях. При тепловом старении при атмосферных условиях, получают силикагели с объёмом пор от 0,2 до 0,8 см³/г с применением способа, раскрытого в описании. В дальнейших осуществлениях данного изобретения проводят гидротермическое тепловое старение.

Посредством гидротермического теплового старения, которое может быть проведено при давлении водяного пара 3 бар (абс.), получают силикагели с объёмом пор от 0,7 до 1,5 см³/г. В других осуществлениях данного изобретения, проводят тепловое старение с обработкой газообразным аммиаком. При помощи обработки газообразным аммиаком достигают значения объёма пор от 1,0 до 2,8 см³/г, где объём пор может быть отрегулирован варьированием давления аммиака и длительности обработки.

Так, другое осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где стадия вызревания проводится на воздухе. Другими словами, данное осуществление изобретения относится к методу, в котором тепловое старение силикатного гидрогеля проводится в атмосферных условиях, в контакте с воздухом при обычном давлении.

Под воздухом подразумевается газообразная композиция, которая составляет атмосферу Земли. Обычно, сухой воздух состоит из около 21 % кислорода, около 78 % азота, около 1 % аргона и меньших количеств других газов, преимущественно диоксида углерода. В дополнение к указанным компонентам, воздух может содержать до 1 % водяных паров. Здесь состав воздуха определяется в объёмных %.

Подразумевается, что в данном документе воздух не ограничен приведённой композицией. Как известно специалисту в данной области техники, состав воздуха изменяется с высотой и географическим положением.

Тепловое старение при атмосферных условиях производят, подвергая полученный силикатный гидрогель воздействию атмосферного воздуха при давлении окружающей среды и температуре окружающей среды. Под давлением окружающей среды понимается значение давления в пределах от 0,95 до 1,05 атмосферы. Под температурой окружающей среды понимается температура в пределах от 4 °С до 36 °С, предпочтительно в пределах от 10 до 30 °С, наиболее предпочтительно в пределах от 18 °С до 26 °С. Следует понимать, что эти значения не являются ограничивающими. В соответствии с осуществлением изобретения, для теплового старения силикатный гидрогель подвергают воздействию воздуха атмосферы такого, каков он есть, без дальнейшей обработки.

Другое осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где стадию вызревания проводят на воздухе в течение времени в пределах от 0,1 часа до 50 часов.

Полученный силикатный гидрогель обычно вызревает на воздухе в течение времени в пределах от 1 часа до 50 часов. Предпочтительно, полученный силикатный

гидрогель вызревает на воздухе в течение времени в пределах от 0,5 часа до 25 часов. Более предпочтительно, полученный силикатный гидрогель вызревает на воздухе в течение времени в пределах от 1 часа до 15 часов. При вызревании на воздухе при атмосферном давлении, другими словами, при тепловом старении в атмосферных условиях, и последующей сушке и микронизации, могут быть получены силикагели с объёмом пор в пределах от 0,2 до 0,8 см³/г.

Другое осуществление данного изобретение относится к способу получения микронизированного силикагеля, в котором стадию (е) проводят в инертной атмосфере.

В качестве альтернативы, полученный силикагель может вызревать в атмосфере инертного газа. Атмосфера инертного газа определяется как композиция газов, содержащая более чем 90 % инертного газа. Инертные газы известны специалисту в данной области техники и включают азот и элементы 18 группы периодической таблицы элементов. Предпочтительно, в методе настоящего изобретения в качестве инертного газа используются азот, гелий или аргон.

Полученные силикагели могут вызревать на воздухе или в атмосфере инертного газа при давлении до 9 бар. Предпочтительно, полученные силикагели могут вызревать на воздухе или в атмосфере инертного газа при давлении до 2 бар.

Так, в другом осуществлении настоящее изобретение относится к способу производства микронизированного силикагеля, где стадию (с) осуществляют на воздухе или в инертной атмосфере и при давлении до 9 бар.

Другое осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где на стадии (е) продукт со стадии (d) обрабатывают паром. Под паром понимается водяной пар, другими словами, H₂O свыше точки кипения под имеющимся давлением. Пар может содержать до 20 % других газов, включая, но не ограничиваясь такими компонентами воздуха, как азот, кислород, диоксид углерода, аргон. Предпочтительно, пар подводят в условиях, при которых вода существует в своей парообразной форме. По этой причине, пар предпочтительно подводится под давлением 1 бар и температуре, превышающей 100 °С.

Обработка водяным паром может также называться гидротермальной обработкой. Понимается, что в подобных условиях молекулы воды более реакционноспособны, чем в жидком состоянии. В процессе обработки, молекулы воды в газообразной фазе заполняют поры силикатного гидрогеля и гидролизуют некоторые из связей Si-O. Таким образом, поры расширяются. Другими словами, поры становятся

больше. Этот процесс проявляет себя посредством возрастания пористости силикагеля. В условиях обработки, включающих обработку паром, другими словами, при гидротермическом тепловом старении, последующих сушке и микронизации, могут быть получены силикагели, обладающие объёмом пор в пределах от 0,7 до 1,5 см³/г.

Пористость полученных силикагелей определяют с применением адсорбирующих приборов, таких как Nova 3200 (производства Quantachrome, Odelzhausen). Измерения пористости включают в себя определение различных параметров, включая полную удельную площадь поверхности пор по БЭТ (Брунауэру, Эммету, Теллеру), также называемую площадью поверхности БЭТ, объём пор на единицу массы геля, также называемого объёмом пор, и/или средний размер пор, здесь понимаемый как средний диаметр пор. Эти параметры определяют в ходе измерений объёмной адсорбции. Их проводят с применением газообразного азота под относительным давлением в пределах от $p/p_0 = 0$ до $p/p_0 = 1$ бар при 77,2 К, где p и p_0 - равновесное и давления насыщения азотом при температуре адсорбции. С этой целью газообразный азот приводят в контакт с образцами силикагеля в контейнере для образцов. Температуру в контейнере для образцов поддерживают постоянной. Количество адсорбированного азота измеряются, когда устанавливается равновесие между абсорбатом (в данном случае - азотом) и адсорбентом (пористым силикагелем). При помощи получаемых изотерм адсорбции, определяют объём пор, диаметр пор и площадь поверхности БЭТ.

Общая удельная площадь поверхности, также называемая площадью поверхности БЭТ, определяется в соответствии с методом, предложенным Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ), также называемым методом БЭТ. Расчёты площади поверхности БЭТ проводятся линеаризацией данных адсорбции при помощи уравнения БЭТ, которое представляет адсорбированный объём как функцию относительного давления азота в пределах $p/p_0 = 0,05-0,3$, где p и p_0 - равновесное и давление насыщения азотом при температуре адсорбции. Теория БЭТ предполагает многослойную адсорбцию газа на поверхности. В соответствии с методом БЭТ, изотерма адсорбции может при определённых условиях быть изображена как линейная функция параметра p/p_0 в соответствии с формулой:

$$\frac{1}{v} \frac{p/p_0}{1 - p/p_0} = \frac{c-1}{v_m c} p/p_0 + \frac{1}{v_m c}$$

где v - количество абсорбированного газа, p и p_0 - равновесное и давление насыщения азотом при температуре адсорбции, v_m - количество газа, абсорбированного монослоем, c - константа БЭТ, определяемая по формуле:

$$c = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$

где E_1 - теплота адсорбции для первого слоя, E_L - теплота адсорбции для второго и последующих слоёв, которая равна теплоте испарения. При нанесении на график экспериментальных данных в соответствии с формулой можно определить оба параметра v_m и c , и использовать их для расчёта площади поверхности БЭТ (S_{BET}) в соответствии с формулой:

$$S_{BET} = \frac{v_m N s}{V a}$$

где N - число Авогадро, s - поперечное сечение адсорбции адсорбирующих образцов, V - молярный объём газа и a - масса твёрдого образца адсорбента (в данном случае - силикагеля).

Радиусы пор определяют по методу БДХ (Баррета-Джойнера-Халенды) и они могут быть вычислены из изотерм как адсорбции, так и десорбции, используя уравнение Кельвина. Уравнение Кельвина описывает влияние искривления поверхности мениска жидкость-пар от давления пара и соотносит диаметр пор с относительным давлением (p/p_0):

$$RT \ln (p/p_0) = - \frac{2\gamma V_L}{r_m}$$

где p - это давление пара над кривой поверхности мениска жидкость-пар с эффективным радиусом r_m , V_L - это молярный объём абсорбирующей жидкости, γ - поверхностное натяжение жидкости. p_0 - также давление насыщенного пара, которое соответствует давлению пара при $r_m = \infty$, R - это универсальная газовая постоянная и T - температура. Данный способ особенно подходит для мезопористых адсорбентов, таких как силикагели.

Общий объём пор P_V определяют напрямую из изотермы адсорбции азота при относительном давлении p/p_0 около 1. Общее абсорбированное количество газа может быть переведено в объём жидкости, соответствующий общему объёму пор P_V , используя формулу:

$$P_V = k \cdot V(N_2)$$

где k - это фактор пересчёта $1,5468 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, который установлен для плотности жидкого азота $808,6 \text{ кг/м}^3$ и $V(N_2)$ - общий абсорбированный объём азота.

На Фиг. 3 изображён объект определенной геометрии, предпочтительно применяемый для измерения твёрдости силикатного гидрогеля. Данный способ был ранее раскрыт в DE 102006022685 B4. Твёрдость гидрогеля определяют, применяя прибор для испытаний на растяжение Unimat 050 SV и многопараметрическую систему PHYSIMETER® 906 MC (производства Erichsen, Reiner), как было раскрыто ранее. В определённом осуществлении данного изобретения, 300 мл золя в химическом стакане вместимостью 600 мл (DIN 12331, ISO 3819) переводят в гидрогель добавлением гидрокарбоната аммония и муравьиной кислоты. Образец гидрогеля термостатируют при 70 °С. Измерение начинают через 30 минут после добавления карбоната аммония и муравьиной кислоты. Объект определённой геометрии с относительной скоростью подачи 20 мм/мин вдавливается в гидрогель по центру химического стакана. Глубина проникновения - 10 мм. Измерения сил проводят с интервалом в 1 секунду, и значения, измеренные в конце измерения, выражают в Н/м² и принимают за твёрдость геля.

Другое осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, в котором пар на стадии (e) подаётся при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 100 бар в течение времени в пределах от 1 часа до 50 часов.

В определённом осуществлении данного изобретения обработку паром проводят при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 100 бар. Предпочтительно, обработку паром производят при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 3 бар. Абсолютное давление определяется как давление относительно полного вакуума. Обработку паром производят в течение времени в пределах от 0,1 часа до 50 часов. Предпочтительно, обработку паром производят в течение времени в пределах от 1 до 20 часов.

Во время обработки паром происходит тепловое старение структуры диоксида кремния. Во время этого процесса водяной пар равномерно распределяется среди пор силикагеля и частично растворяет частицы диоксида кремния, что приводит к увеличению размеров пор. Увеличенные размеры пор могут быть измерены как увеличенный средний диаметр пор.

Дальнейшее осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где на стадии (e) продукт (d) обрабатывается газообразным аммиаком.

Специалисту в данной области техники известно, что силикагель (включая, но не ограничиваясь, силикатным гидрогелем) может быть подвергнут обработке водным раствором аммиака с целью увеличения среднего диаметра пор и общего объёма пор (DE 102006022685 B4). Также было продемонстрировано, что схожий эффект может быть получен фумигацией гидрогеля газообразным аммиаком. Следовательно, специалистам в данной области техники известно, что процесс теплового старения силикатного гидрогеля может быть проведён с применением газообразного аммиака. Газообразный аммиак диффундирует в гидрогель и растворяется в воде в порах внутри структуры диоксида кремния. Так, при обработке аммиаком, более мелкие частицы диоксида кремния перераспределяются посредством повторяющихся растворения и осаждения в энергетически более выгодные положения. Вследствие этого, пористость подобным образом обработанного силикатного гидрогеля изменяется таким образом, что общий объём пор, а также средний диаметр пор выше по сравнению с аналогичными параметрами для силикагеля перед обработкой. Более того, благодаря высокой скорости диффузии газообразного аммиака в структуре силикатного гидрогеля, значительно ускоряется процесс теплового старения.

Время обработки может быть оптимизировано варьированием давления аммиака.

Полученный на стадии (e) силикатный гидрогель может быть обработан газообразным аммиаком в течение времени в пределах от 0,1 часа до 50 часов. Предпочтительно, полученный силикатный гидрогель может быть обработан газообразным аммиаком в течение времени в пределах от 1 часа до 20 часов. Полученный силикатный гидрогель может быть обработан газообразным аммиаком при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 100 бар. Предпочтительно, полученный на стадии (e) силикатный гидрогель может быть обработан газообразным аммиаком при давлении в пределах от 1 бар до 10 бар.

Следовательно, другое осуществление данного изобретения относится к методу производства микронизированного силикагеля, где обработка газообразным аммиаком производится при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 100 бар в течение времени от 0,1 часа до 50 часов.

Следующее осуществление данного изобретения относится к методу производства микронизированного силикагеля, где обработку газообразным аммиаком производят при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 10 бар в течение времени в пределах от 1 часа до 20 часов.

Силикатный гидрогель, полученный в результате процесса гелеобразования на стадии (е) обычно обладает высоким содержанием воды. Силикатный гидрогель содержит главным образом воду и становится пригодным для промышленного применения только после сушки, когда избыток воды удаляют. При помощи сушки получают силикагель или силикатный гидрогель. В данном изобретении может использоваться любой из промышленно применимых методов сушки силикагеля. Здесь содержание воды в силикагеле выражается в масс. %, которые относятся к отношению массы содержащей воды к полной массе силикагеля, выраженному в процентном отношении. В конечном продукте, микронизированном силикагеле, содержание воды в пределах от 1 масс.% до 65 масс.%. Предпочтительно, содержание воды в производимом силикагеле находится в пределах от 1 масс.% до 20 масс.%, Более предпочтительно, производимый силикагель содержит воду в пределах от 1 масс.% до 8 масс.%.

Таким образом, ещё одно осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где содержание воды в производимом силикагеле в пределах от 1 масс.% до 65 масс.%.

Высушенный силикагель тонко измельчают на последней стадии способа настоящего изобретения при помощи мельницы.

Тип мельницы для данного изобретения не ограничен и может быть использован любой тип мельницы. В определённых осуществлениях данного изобретения может быть использована вихревая мельница. Посредством микронизации достигается объёмный медианный диаметр частиц d_{50} от 1 до 100 микрон. Более предпочтительно, посредством микронизации достигается объёмный медианный диаметр частиц от 1 до 20 микрон.

Предпочтительно, процессы сушки и измельчения (микронизации) получаемого силикатного гидрогеля объединяют и проводят в одном аппарате. Другими словами, после выдержки силикатный гидрогель подвергают одновременным сушке и микронизации в сушильно-помольной установке. Есть несколько преимуществ такого осуществления. Когда сушке подвергают более мелкие частицы, их доступная поверхность становится больше в ходе измельчения и в результате процесс сушки происходит быстрее. В то же время, более эффективное измельчение достигается для силикагеля, который был частично лишён влагосодержания.

Следовательно, другое осуществление данного изобретения относится к методу производства микронизированного силикагеля, где стадии (f) и (g) проводятся одновременно.

На Фиг. 4 изображён пример аппаратного оформления для осуществления данного способа, при этом оборудование включает установки для сушки и для измельчения. В данном осуществлении силиказоль превращается в силикатный гидрогель и вызревает внутри реактора (который более детально представлен на Фиг. 2). По завершении теплового старения гидрогеля его перемещают в дозирующий резервуар, который питает сушильно-помольную установку для одновременного проведения сушки и микронизации.

Силикагели, приготовленные в соответствии со способом данного изобретения могут быть измельчены таким образом, что достигается требуемый диаметр частиц. Высушенные силикагели измельчают, или, другими словами, микронизируют таким образом, чтобы средний полученный размер частиц находился в пределах от 1 микрона до 100 микрон. Предпочтительно, производимые силикагели имеют средний диаметр частиц в пределах от 1 микрона до 12 микрон.

Так, другое осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где образуется силикагель со средним диаметром частиц в пределах от 1 микрона до 100 микрон.

Раскрытый в описании способ позволяет производить силикагели, характеризующиеся высокой твёрдостью. Ранее описанные способы производства микронизированных силикагелей, в которых применяют перевод золя в гель, также называемый процессом золь-гель, не позволяют производить силикагели с твёрдостью 600 Н/м^2 . Следует отметить, что определяемую здесь твёрдость измеряют с применением прибора для испытаний на растяжение Unimat 050 SV и многопараметрической системы PHYSIMETER ® 906 MC (производства Erichsen, Reiner), как было указано ранее. Следует также отметить, что твёрдость силикатного гидрогеля измеряют до того, как этот силикатный гидрогель подвергают стадиям сушки и микронизации. Способ, раскрытый в настоящем изобретении, позволяет производить силикатные гидрогели с твёрдостью в пределах от 600 до 2000 Н/м^2 . Предпочтительно, способ данного изобретения позволяет производить силикатные гидрогели с твёрдостью в пределах от 600 до 1200 Н/м^2 .

Так, отдельное осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где твёрдость продукта на стадии (е) находится в пределах от 600 до 2000 Н/м².

Другое отдельное осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, где силикагель характеризуется средним радиусом пор от 1 до 100 нм.

Другое отдельное осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, в котором силикагель характеризуется объёмом пор 0,2 – 2,8 см³/г.

Другое отдельное осуществление данного изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля, в котором силикагель характеризуется площадью поверхности БЭТ от 20 до 1200 м²/г.

Другое осуществление изобретения относится к микронизированному силикагелю, полученному в соответствии с раскрытым в описании способом.

Другая преимущественная техническая задача относится к предоставлению реактора, который оптимизирован для производства микронизированного силикагеля с твёрдостью в пределах от 600 до 2000 Н/м².

В соответствии с другим осуществлением данного изобретения, упомянутая техническая задача решается предоставлением реактора, который способен к быстрому и/или гомогенному и/или равномерному добавлению летучей среды, содержащей летучую кислоту и/или основание к веществу (предпочтительно, силиказолу), содержащемуся в полости реактора. Термин «быстро» относится к шкале времени порядка 5 минут или меньше, предпочтительно, 1 минуты или меньше.

Другое осуществление изобретения относится к реактору, предпочтительно, реактору для производства микронизированного силикагеля. Реактор содержит корпус реактора с полостью и, по меньшей мере, одну мешалку внутри полости в корпусе реактора, способную вращаться относительно корпуса реактора вокруг оси вращения. По меньшей мере одна мешалка содержит, по меньшей мере, одну перемешивающую насадку. По меньшей мере одна мешалка и/или, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка содержит, по меньшей мере, одно входное отверстие для добавления летучей среды в корпус реактора. По меньшей мере одно входное отверстие выполнено с возможностью сообщения по текучей среде с одной или более подачами текучей среды посредством, по меньшей мере, одного жидкостного соединения.

Реактор может быть сконструирован для производства микронизированного силикагеля или промежуточного продукта для производства микронизированного силикагеля из силиказоля.

Термин «реактор» здесь относится к устройству, которое приспособлено для проведения биологической, химической и/или физической реакции. Реактор состоит из корпуса реактора с полостью. Корпус реактора может в значительной степени включать в себя полость. То есть, корпус реактора может содержать одно или больше отверстий, через которые вещества могут быть добавлены или выведены из полости и/или через которые человек может попасть в полость, например, для обслуживания реактора.

Мешалка может также называться осью или валом. Она сконструирована таким образом, что вращается вокруг оси вращения. Предпочтительно, мешалка вытянута вдоль оси вращения. Термин «перемешивающая насадка» относится к структуре, которая продолжает мешалку. Например, перемешивающие насадки могут располагаться радиально на мешалке и/или перпендикулярно мешалке и/или оси вращения. Если мешалка вращается, то, по крайней мере, одна перемешивающая насадка вращается вместе с мешалкой вокруг оси вращения. Перемешивающая насадка предпочтительно сконструирована для гомогенного и/или равномерного перемешивания веществ, например, силиказоля, содержащегося в полости корпуса реактора, когда, по меньшей мере, одна мешалка и, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка вращаются.

По меньшей мере, одно входное отверстие может относиться к отверстию, находящемуся на поверхности по меньшей мере одной мешалки и/или по меньшей мере одной перемешивающей насадки. Термин «жидкостное соединение» может относиться к линии подачи текучей среды или каналу, который может, например, находиться в, по меньшей мере, одной мешалке и/или, по меньшей мере, одной перемешивающей насадке, которая подсоединена, к по меньшей мере, одному входному отверстию с, по меньшей мере, одним подводом текучей среды. Жидкостное соединение может состоять из более, чем одной линии подачи летучей среды или каналов.

Например, подача текучей среды может состоять из центрального канала внутри, по меньшей мере, одной мешалки, при этом данный центральный канал ориентирован вдоль оси вращения, а последующие каналы ответвляются от упомянутого центрального канала. Эти последующие каналы могут ответвляться на

поверхность, по меньшей мере, одной мешалки и/или на поверхность, по меньшей мере, одной перемешивающей насадки.

Предпочтительно, каждая из, по меньшей мере, одной перемешивающих насадок содержит, по меньшей мере, одно входное отверстие, предпочтительно, по меньшей мере 2, по меньшей мере 3 или по меньшей мере 4 входных отверстий.

Жидкостное соединение может идти из внешней части полости реактора к, по меньшей мере, одному входному отверстию, находящемуся на, по меньшей мере, одной мешалке и/или, по меньшей мере, одной перемешивающей насадке в полости реактора.

Подача летучей среды может включать насос, сконструированный для введения текучей среды, например, летучей кислоты и/или основания, посредством жидкостного соединения через, по меньшей мере, одно входное отверстие в полость корпуса реактора. подача текучей среды может быть расположена вне полости реактора.

Неожиданно и неочевидно было обнаружено, что подобный реактор имеет строение, сходное со строением лопастной сушилки или лопастного смесителя. Однако, в отличие от лопастной сушилки или лопастного смесителя, в данном реакторе по крайней мере одна мешалка и/или по крайней мере одна перемешивающая насадка содержит хотя бы одно входное отверстие, как здесь описано. посредством, по меньшей мере, одного входного отверстия на, по меньшей мере, одной мешалке и/или, по меньшей мере, одной перемешивающей насадке, текучая среда, например, летучая кислота и/или основание, может быть гомогенно, равномерно и/или быстро добавлена к силиказолу, содержащемуся в полости.

В соответствии с другим осуществлением данного изобретения, жидкостное соединение подводится через канал, который проходит через мешалку, предпочтительно вдоль продольной оси мешалки, и, если хотя бы одно входное отверстие находится в перемешивающей насадке, то через перемешивающую насадку.

Таким образом, становится необязательным помещать дополнительные линии подачи текучей среды вдоль мешалки и/или перемешивающей насадки. Более того, подобное решение также позволяет направить жидкостное соединение снаружи полости в полость без необходимости обеспечивать отдельную линию через корпус реактора снаружи полости в полость.

В соответствии со следующим осуществлением, по меньшей мере, одна мешалка содержит, по меньшей мере, одну перемешивающую насадку на мешалку,

предпочтительно, по меньшей мере 2 и максимально 40, более предпочтительно между 4 и 24.

При таком подходе может быть достигнуто улучшенное, т.е. более гомогенное и/или равномерное, перемешивание вещества, например, силиказоля, в полости корпуса реактора.

В соответствии с другим осуществлением изобретения, корпус реактора имеет объём, по меньшей мере, 50 л, предпочтительно, по меньшей мере, 500 л, более предпочтительно, по меньшей мере, 1000 л.

В соответствии с другим осуществлением изобретения, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка имеет длину, по меньшей мере, 0,1 м, предпочтительно, по меньшей мере, 0,5 м.

При таком подходе может быть достигнуто улучшенное, т.е. более гомогенное и/или равномерное, перемешивание вещества, например, силиказоля, в полости корпуса реактора.

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, канал имеет поперечное сечение площадью, по меньшей мере, 3 мм^2 , предпочтительно, по меньшей мере, 20 мм^2 , более предпочтительно 50 мм^2 .

Площадь поперечного сечения может относиться к площади поперечного сечения, которое перпендикулярно длине канала. Предпочтительно, площадь поперечного сечения канала такова на протяжении по меньшей мере 90 % всей длины канала, предпочтительно по всей длине канала.

При таком подходе может быть гарантировано, что требуемое количество текучей среды добавляют в полость корпуса реактора в течение 5 минут, или менее, предпочтительно, в течение 1 минуты или менее.

В соответствии со следующим осуществлением, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка является лопастью в виде весла, снабжённой или не снабжённой спицами, лопастями, разделительными устройствами и стержнями. Предпочтительно, подача текучей среды происходит через эти весло, лопасти, разделительное устройство и/или стержень.

При таком подходе может быть достигнуто улучшенное, т.е., более гомогенное и/или равномерное перемешивание вещества, например, силиказоля, в полости корпуса реактора.

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, в корпусе реактора имеется входное отверстие для загрузки материала в корпус реактора.

Например, входное отверстие может быть выполнено для загрузки твёрдого материала, например, силиказоля, в корпус реактора и/или его полость. Более того, в корпусе реактора может иметься входное отверстие для добавления текучей среды в полость.

Предпочтительно, корпус реактора содержит выходное отверстие для разгрузки силикатного гидрогеля или промежуточного продукта производства микронизированного силикагеля.

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, в реакторе имеется элемент для установления требуемой температуры внутри полости корпуса реактора или температуры материала, подаваемого в полость корпуса реактора. Предпочтительно, данный элемент представляет собой систему парового обогрева, которая выполнена так, что водяной пар подают в полость корпуса реактора.

Предпочтительно, данный элемент выполнен так, чтобы можно было довести температуру материала, загруженного в полость, например, силиказоля, до заданной температуры между 20 °C и 100 °C, предпочтительно от 40 °C до 90 °C, ещё более предпочтительно от 50 °C до 80 °C.

При таком подходе, реактор выполнен таким образом, чтобы стимулировать переход силиказоля в силикатный гидрогель.

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, по меньшей мере, одно вводное отверстие содержит форсунку.

При таком подходе, текучая среда может быть более гомогенно и/или равномерно добавлена и/или введена в полость корпуса реактора. Таким образом, текучая среда может быть более гомогенно и/или равномерно добавлена к силиказолу внутри полости.

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, жидкостное соединение содержит, по меньшей мере, один активный или пассивный клапан для управления потоком, предотвращения обратного потока и/или закрытия отверстий.

При таком подходе, подачей текучей среды через жидкостное соединения в полость корпуса реактора можно эффективно управлять, что позволяет эффективно управлять реакцией внутри корпуса реактора.

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, корпус реактора и/или, по меньшей мере, одна мешалка выполнены из химически неактивного материала, предпочтительно, металла, ещё более предпочтительно, нержавеющей стали. Дополнительно, или в качестве альтернативы, реактор внутри покрыт

химически неактивным материалом, предпочтительно, резиной, пластиком, эмалью или композитами на их основе, например, внутренняя поверхность корпуса реактора и/или мешалки и/или перемешивающей насадки покрыты так, как указано.

При таком подходе негативное воздействие, например, текучей среды, т.е. летучей кислоты и/или основания, на корпус реактора может быть уменьшено или полностью предотвращено.

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, реактор содержит приводной механизм для вращения, по меньшей мере, одной мешалки.

Предпочтительно, приводной механизм выполнен так, чтобы вращать, по меньшей мере, одну мешалку при 1-200 об/мин, более предпочтительно, при 1-120 об/мин, ещё более предпочтительно при 1-60 об/мин.

При таком подходе может быть обеспечена гомогенная и/или равномерная подача текучей среды, т.е. летучей кислоты и/или основания, к силиказолу в течение короткого промежутка времени, предпочтительно, в течение 5 минут или менее, более предпочтительно в течение 1 минуты или менее.

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, текучая среда является летучей кислотой и/или летучим основанием, предпочтительно, водным раствором муравьиной кислоты и/или водным раствором гидрокарбоната аммония.

Следующее осуществление данного изобретения относится к применению описанного здесь реактора для производства силикагеля.

Следующее осуществление изобретения относится к способу производства микронизированного силикагеля в реакторе, здесь описанном, при этом способ включает следующие стадии:

- (a) загрузки силиказоля в полость корпуса реактора;
- (b) вращения, по меньшей мере, одной мешалки относительно корпуса реактора;
- (c) введения текучей среды, предпочтительно, летучей кислоты и/или летучего основания, более предпочтительно, водного раствора муравьиной кислоты и/или водного раствора гидрокарбоната аммония, в полость корпуса реактора.

Стадии (c) и (b) можно осуществлять, по меньшей мере, частично одновременно.

Другими словами, хотя бы одно продолжение стадий (c) и (b) производят в одно и то же время.

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, реактор содержит описанный здесь элемент, и способ далее включает в себя стадию (d) установления температуры силиказоля внутри полости реактора до заданной температуры в

пределах от 20 °С до 100 °С, предпочтительно от 40 °С до 90 °С, ещё более предпочтительно от 50 °С до 80 °С. Стадия (d) выполняется после стадии (a) перед стадией (c).

В соответствии со следующим осуществлением изобретения, от 1 % до 50 % по массе текучей среды добавляется в полость в течение 5 минут или менее, предпочтительно в течение 1 минуты или менее. В дополнение или в качестве альтернативы, мешалка вращается во всё время добавления текучей среды в полость.

Другими словами, мешалка вращается в течение большей части или в течение всего времени, когда текучую среду добавляют в полость.

Дальнейшие осуществления и/или примеры осуществлений данного изобретения раскрыты в следующих пронумерованных пунктах:

1. Способ производства микронизированного силикагеля, при этом способ включает:

(a) загрузку стабильного силиказоля с содержанием диоксида кремния в пределах от 5 % до 50 % по массе;

(b) установление значения рН стабильного силиказоля в пределах значений от 1,7 до 4,0, используя ионообменник в, по меньшей мере, частично протонированной форме;

(c) нагревание силиказоля, полученного на стадии (b);

(d) прибавление текучей среды, содержащей летучую кислоту и/или летучее основание к силиказолу, полученному на стадии (c) и перемешивание до достижения одинакового значения рН во всём реакционном объёме в течение менее чем пяти минут, при этом значение рН находится в пределах от 4,0 до 7,0;

(e) выдержку продукта, полученного на стадии (d);

(f) сушку продукта, полученного на стадии (e); и

(g) микронизацию полученного таким образом силикагеля.

2. Способ по пункту 1, в котором летучей кислотой является водный раствор муравьиной кислоты, и в котором летучим основанием является водный раствор гидрокарбоната аммония.

3. Способ в соответствии с пунктом 2, в котором способ осуществляют, по меньшей мере частично, применяя реактор, состоящий из:

корпуса реактора с полостью;

по меньшей мере, одной мешалки внутри полости корпуса реактора, выполненной с возможностью вращения относительно корпуса реактора вокруг оси вращения;

при этом, по меньшей мере, одна мешалка содержит, по меньшей мере, одну перемешивающую насадку;

при этом, по меньшей мере, одна мешалка и/или, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка содержит, по меньшей мере, одно входное отверстие для добавления текучей среды в корпус реактора;

при этом, по меньшей мере, одно входное отверстие соединено по потоку жидкости с одной или более подачами текучей среды при помощи, по меньшей мере, одного жидкостного соединения;

при этом силиказоль загружают в полость корпуса реактора; и

при этом текучую среду добавляют в корпус реактора при помощи, по меньшей мере, одного входного отверстия;

при этом по меньшей мере одна мешалка вращается по меньшей мере частично в течение стадии (d).

4. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 3, в котором силиказоль на стадии (c) нагревают до температуры в пределах от 20 °C до 100 °C; предпочтительно от 40 °C до 90 °C, ещё более предпочтительно от 50 °C до 80 °C.

5. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 4, в котором муравьиную кислоту применяют в концентрации в пределах от 0,1 масс.% до 10 масс.%, предпочтительно в пределах от 0,1 масс.% до 1 масс.%, наиболее предпочтительно в пределах от 0,1 масс.% до 0,2 масс.%, основываясь на общей массе водного раствора муравьиной кислоты.

6. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 5, в котором гидрокарбонат аммония используется в концентрации в пределах от 1 масс.% до 21 масс.%, предпочтительно в пределах от 5 масс.% до 15 масс.%, наиболее предпочтительно в пределах от 8 масс.% до 12 масс.%, основываясь на общей массе водного раствора гидрокарбоната аммония.

7. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 6, в котором стадию (e) осуществляют на воздухе.

8. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 6, в котором стадию (e) осуществляют в инертной атмосфере.

9. Способ в соответствии с пунктом 7 или 8, в котором стадию (е) осуществляют в течение времени в пределах от 0,1 часа до 50 часов.
10. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 6, в котором на стадии (е) продукт со стадии (d) обрабатывают паром.
11. Способ в соответствии с пунктом 10, в котором обработку паром производят при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 100 бар в течение времени в пределах от 0,1 часа до 50 часов.
12. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 6, в котором на стадии (е) продукт со стадии (d) обрабатывают газообразным аммиаком.
13. Способ в соответствии с пунктом 12, в котором обработку газообразным аммиаком производят при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 100 бар в течение времени в пределах от 0,1 часа до 50 часов.
14. Способ в соответствии с пунктом 12 или 13, в котором обработку газообразным аммиаком производят при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 10 бар в течение времени в пределах от 1 часа до 20 часов.
15. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 14, в котором стадии (f) и (g) осуществляют одновременно.
16. Способ по любому из пунктов с 1 по 15, в котором производимый силикагель содержит воду в пределах от 1 масс.% до 65 масс.%.
17. Способ по любому из пунктов с 1 по 16, в котором образуется силикагель со средним диаметром частиц в пределах от 1 микрон до 100 микрон.
18. Способ по любому из пунктов с 1 по 17, в котором твёрдость продукта на стадии (е) находится в пределах от 600 до 2000 Н/м².
19. Способ по любому из пунктов с 1 по 18, в котором силикагель характеризуется средним радиусом пор от 1 до 100 нм.
20. Способ по любому из пунктов с 1 по 19, в котором силикагель характеризуется объёмом пор 0,2 – 2,8 см³/г.
21. Способ по любому из пунктов с 1 по 20, в котором силикагель характеризуется площадью поверхности БЭТ от 20 до 1200 м²/г.
22. Микронизированный силикагель, полученный в соответствии со способом по любому из пунктов с 1 по 21.
23. Реактор (100) для производства микронизированного силикагеля, при этом реактор содержит:
корпус реактора (102) с полостью (104);

по меньшей мере, одну мешалку (106) внутри полости корпуса реактора, выполненную с возможностью вращения относительно корпуса реактора вокруг оси вращения;

при этом, по меньшей мере, одна мешалка содержит по меньшей мере одну перемешивающую насадку (108);

при этом, по меньшей мере, одна мешалка и/или, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка содержит, по меньшей мере, одно входное отверстие (110) для добавления текучей среды в корпус реактора;

при этом, по меньшей мере, одно входное отверстие соединено по потоку жидкости с одной или более подачей текучей среды (112) посредством, по меньшей мере, одного жидкостного соединения (114).

24. Реактор по пункту 23, отличающийся тем, что жидкостное соединение продолжается в канале (116, 118), который продолжается в мешалке, предпочтительно вдоль продольной оси мешалки, и, если в перемешивающей насадке присутствует, по меньшей мере, одно входное отверстие, то канал продолжается в перемешивающей насадке.

25. Реактор по пункту 23 или 24, отличающийся тем, что, по меньшей мере, одна мешалка содержит, по меньшей мере, одну перемешивающую насадку на мешалку, предпочтительно от 2 до 40, более предпочтительно от 4 до 24.

26. Реактор по любому из пунктов с 23 по 25, , отличающийся тем, что полость реактора имеет объём, по меньшей мере, 50 л, предпочтительно, по меньшей мере, 500 л, более предпочтительно, по меньшей мере, 1000 л.

27. Реактор по любому из пунктов с 23 по 26, отличающийся тем, что, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка имеет длину, по меньшей мере, 0,1 м, предпочтительно, по меньшей мере, 0,5 м.

28. Реактор по любому из пунктов с 23 по 27, когда зависит от пункта 24, отличающийся тем, что канал имеет площадь поперечного сечения, по меньшей мере, 3 мм^2 , предпочтительно, по меньшей мере, 20 мм^2 , более предпочтительно 50 мм^2 .

29. Реактор по любому из пунктов с 23 по 28, отличающийся тем, что, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка является лопастью в виде весла (108), снабжённой или не снабжённой спицами (120), лопастями, разделительными устройствами и стержнями, при этом предпочтительно, подача текучей среды проходит через эти весло, лопасти, разделительное устройство и/или стержень.

30. Реактор по любому из пунктов с 23 по 29, отличающийся тем, что в корпусе реактора имеется входное отверстие (122) для загрузки материала в корпус реактора.

31. Реактор по любому из пунктов с 23 по 30, отличающийся тем, что реактор снабжён элементом для установления температуры внутри полости корпуса реактора или материала, загруженного внутрь полости корпуса реактора, при этом, предпочтительно, этот элемент является системой парового обогрева, которая выполнена таким образом, что пар поступает внутрь полости корпуса реактора.

32. Реактор по любому из пунктов с 23 по 31, отличающийся тем, что, по меньшей мере, одно входное отверстие снабжено форсункой.

33. Реактор по любому из пунктов с 23 по 32, отличающийся тем, что жидкостное соединение содержит, по меньшей мере, один активный или пассивный клапан для управления потоком, предотвращения обратного потока и/или закрытия отверстий.

34. Реактор из любого из пунктов с 23 по 33, отличающийся тем, что корпус реактор и/или, по меньшей мере, одна мешалка и/или, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка выполнены из химически неактивного материала, предпочтительно металла, ещё более предпочтительно, нержавеющей стали; и/или при этом реактор внутри покрыт химически неактивным материалом, предпочтительно, резиной, пластиком, эмалью или композитом на их основе.

35. Реактор по любому из пунктов с 23 по 34, отличающийся тем, что, он также снабжён приводным механизмом (136) для вращения, по меньшей мере, одной мешалки, при этом, предпочтительно, приводной механизм выполнен так, что вращает, по меньшей мере, одну мешалку при 1-200 об/мин, более предпочтительно, при 1-120 об/мин, ещё более предпочтительно, при 1-60 об/мин.

36. Реактор по любому из пунктов с 23 по 35, отличающийся тем, что текучая среда является летучей кислотой и/или летучим основанием, предпочтительно, водным раствором муравьиной кислоты и/или водным раствором гидрокарбоната аммония.

37. Применение реактора в соответствии с любым из пунктов с 23 по 36 для производства микронизированного силикагеля.

38. Способ производства микронизированного силикагеля с применением реактора по любому из пунктов с 23 по 37, при этом способ содержит следующие стадии:

(a) загрузку силиказоля в полость корпуса реактора;

(b) вращение, по меньшей мере, одной мешалки относительно корпуса реактора;

(с) введение текучей среды, предпочтительно, летучей кислоты и/или летучего основания, более предпочтительно, водного раствора муравьиной кислоты и/или водного раствора гидрокарбоната аммония, в полость корпуса реактора, при этом стадии (с) и (b) осуществляют, по меньшей мере, частично одновременно.

39. Способ в соответствии с пунктом 38, отличающийся тем, что реактор содержит элемент в соответствии с пунктом 31, при этом способ также включает стадию:

(d) установления температуры силиказоля внутри полости реактора в пределах от 20 °С до 100 °С, предпочтительно от 40 °С до 90 °С, ещё более предпочтительно от 50 °С до 80 °С, при этом стадия (d) проводится после стадии (a) перед стадией (с).

40. Способ в соответствии с пунктом 38 или 39, отличающийся тем, что от 1 % до 50 % по массе текучей среды добавляются в полость в течение 5 минут или менее, предпочтительно в течение 1 минут или менее; и/или при этом мешалка вращается, пока в полость добавляется всё количество текучей среды.

Краткое описание фигур чертежей

На Фиг. 1 представлена корреляция между рН силиказоля и его стабильностью, так же, как и временем гелеобразования.

На Фиг. 2 изображён реактор в соответствии с примером осуществления изобретения.

На Фиг. 3 изображено устройство, используемое для измерения твёрдости силикатного гидрогеля.

На Фиг. 4 представлена компоновка способа производства микронизированного силикагеля данного изобретения, включая одновременные сушку и микронизацию силикагеля.

Для специалиста в данной области техники очевидны различные модификации и варианты изобретения в пределах объёма изобретения. Хотя данное изобретение было описано применительно к конкретным предпочтительным осуществлениям, следует понимать, что изобретение в то виде, как заявлено, не следует неоправданно ограничивать подобными специфическими осуществлениями. Действительно, предполагается, что различные модификации описанных способов осуществления изобретения, которые очевидны для специалиста в соответствующей области, относятся к данному изобретению.

Следующие примеры исключительно иллюстрируют настоящее изобретение и не должны толковаться как ограничивающие объём изобретения, которое в любом случае определяется прилагаемой формулой изобретения.

Примеры

Пример 1

Силиказоль (300 мл) с d_{50} 5 нм и содержанием диоксида кремния 15 % и значением рН 9,2 доводят до значения рН 2,0, используя протонированную форму сильнокислой катионной ионообменной смолы Lewatit MP S 108 Н. Значение рН определяют при помощи рН-метра. Затем силиказоль нагревают до 70 °С. Последующее добавление 0,3 мл 0,1 масс.% водного раствора муравьиной кислоты и 12,0 мл 10 масс.% водного раствора гидрокарбоната аммония с непосредственным перемешиванием в течение менее минуты приводит к установлению значения рН силиказоля до значения 5,5 и к инициированию быстрого процесса гелеобразования. Измеренная твёрдость полученного силикатного гидрогеля составляет 978,23 Н/м². Затем полученный силикагель разделяют на несколько образцов, к которым применяют различные протоколы старения.

Одну порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля выдерживают в течение трёх часов в атмосферных условиях, затем высушивают до остаточного содержания воды 3 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 4 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет 0,95 см³/г, измеренный средний радиус пор составляет 5,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется 625 м²/г.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля подвергают гидротермальному старению. Силикатный гидрогель выдерживают в течение 3 часов, обрабатывая паром под давлением 1,5 бар, затем высушивают до остаточного содержания воды 3 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 4 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет 1,55 см³/г, измеренный средний радиус пор составляет 6,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется 415 м²/г.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля обрабатывают газообразным аммиаком под давлением 5 бар в течение 10 часов. Затем гидрогель высушивают до остаточного содержания воды 2 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 8 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля.

Общий объём пор составляет $2,75 \text{ см}^3/\text{г}$, измеренный средний радиус пор составляет $14,4 \text{ нм}$, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется $341 \text{ м}^2/\text{г}$.

Пример 2

Силиказоль (300 мл) с $d_{50} 6 \text{ нм}$ и содержанием диоксида кремния 22 % и значением рН 9,3 доводят до значения рН 1,8, используя протонированную форму сильнокислой катионной ионообменной смолы Lewatit MP S 108 Н. Значение рН определяют при помощи рН-метра. Затем силиказоль нагревают до $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Последующее добавление $0,3 \text{ мл}$ $0,1 \text{ масс.}\%$ водного раствора муравьиной кислоты и $12,5 \text{ мл}$ $10 \text{ масс.}\%$ водного раствора гидрокарбоната аммония с непосредственным перемешиванием в течение менее минуты приводит к установлению значения рН силиказоля до значения 5,5 и к иницированию быстрого процесса гелеобразования. Измеренная твёрдость полученного силикатного гидрогеля составляет $815,11 \text{ Н/м}^2$.

Полученный таким образом силикатный гидрогель обрабатывают газообразным аммиаком под давлением 2 бар в течение 10 часов. Затем гидрогель высушивают до остаточного содержания воды 2 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 8 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет $1,85 \text{ см}^3/\text{г}$, измеренный средний радиус пор составляет $16,5 \text{ нм}$, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется $295 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ссылочный пример 2

Силиказоль (300 мл) с $d_{50} 6 \text{ нм}$ и содержанием диоксида кремния 22 % и значением рН 9,3 доводят до значения рН 1,8, используя протонированную форму сильнокислой катионной ионообменной смолы Lewatit MP S 108 Н. Значение рН определяют при помощи рН-метра. Затем силиказоль нагревают до $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Последующее добавление $0,3 \text{ мл}$ $0,1 \text{ масс.}\%$ водного раствора муравьиной кислоты и $12,5 \text{ мл}$ $10 \text{ масс.}\%$ водного раствора гидрокарбоната аммония приводит к установлению значения рН силиказоля 5,5 и к иницированию процесса гелеобразования. Измеренная твёрдость полученного силикатного гидрогеля составляет $476,29 \text{ Н/м}^2$.

Пример 3

Силиказоль (300 мл) с $d_{50} 7 \text{ нм}$ и содержанием диоксида кремния 30 % и значением рН 9,0 доводят до значения рН 2,4, используя протонированную форму

сильнокислой катионной ионообменной смолы Lewatit MP S 108 H. Значение pH определяют при помощи pH-метра. Затем силиказоль нагревают до 70 °С. Последующее добавление 0,3 мл 0,1 масс.% водного раствора муравьиной кислоты и 10,5 мл 10 масс.% водного раствора гидрокарбоната аммония с непосредственным перемешиванием в течение менее минуты приводит к установлению значения pH силиказоля 5,5 и к инициированию быстрого процесса гелеобразования. Измеренная твердость полученного силикатного гидрогеля составляет 722,24 Н/м². Затем полученный силикагель разделяют на несколько образцов к которым применяются различные протоколы старения.

Одну порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля выдерживают в течение трёх часов при контакте с воздухом при давлении 1 атм и температуре 25 °С, затем высушивают до остаточного содержания воды 10 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 15 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет 0,75 см³/г, измеренный средний радиус пор составляет 7,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется 445 м²/г.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля подвергают гидротермальному старению, т.е., силикатный гидрогель выдерживают в течение 3 часов, обрабатывая паром под давлением 1,5 бар, затем высушивают до остаточного содержания воды 10 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 15 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет 1,35 см³/г, измеренный средний радиус пор составляет 9,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется 326 м²/г.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля обрабатывают газообразным аммиаком под давлением 2 бар в течение 3 часов. Затем гидрогель высушивают до остаточного содержания воды 10 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 15 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет 2,05 см³/г, измеренный средний радиус пор составляет 14,0 мкм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется 295 м²/г.

Пример 4

Силиказоль (300 мл) с d_{50} 15 нм и содержанием диоксида кремния 40 % и значением pH 9,0 доводят до значения pH 1.7, используя протонированную форму сильнокислой катионной ионообменной смолы Lewatit MP S 108 H. Значение pH определяют при помощи pH-метра. Затем силиказоль нагревают до 70 °С.

Последующее добавление 0,32 мл 0,1 масс.% водного раствора муравьиной кислоты и 12,0 мл 10 масс.% водного раствора гидрокарбоната аммония с непосредственным перемешиванием в течение менее минуты приводит к установлению значения рН силиказоля 5,5 и к инициированию быстрого процесса гелеобразования. Измеренная твёрдость полученного силикатного гидрогеля составляет 682,31 Н/м². Затем полученный силикагель разделяют на несколько образцов к которым применяются различные протоколы старения.

Одну порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля выдерживают в течение трёх часов при контакте с воздухом при давлении 1 атм и температуре 25 °С, затем высушивают до остаточного содержания воды 3 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 4 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет 0,65 см³/г, измеренный средний радиус пор составляет 6,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется 188 м²/г.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля подвергают гидротермальному старению. Силикатный гидрогель выдерживают в течение 3 часов, обрабатывая паром под давлением 1,5 бар, затем высушивают до остаточного содержания воды 3 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 4 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет 0,95 см³/г, измеренный средний радиус пор составляет 10,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется 185 м²/г.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля обрабатывают газообразным аммиаком под давлением 2 бар в течение 3 часов. Затем гидрогель высушивают до остаточного содержания воды 10 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 15 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет 1,07 см³/г, измеренный средний радиус пор составляет 20,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется 121 м²/г.

Пример 5

Силиказоль (300 мл) с d_{50} 35 нм и содержанием диоксида кремния 50 % и значением рН 9,2 доводят до значения рН 2,0, используя протонированную форму сильнокислой катионной ионообменной смолы Lewatit MP S 108 Н. Значение рН определяют при помощи рН-метра. Затем силиказоль нагревают до 70 °С. Последующее добавление 0,3 мл 0,1 масс.% водного раствора муравьиной кислоты и 12,0 мл 10 масс.% водного раствора гидрокарбоната аммония с непосредственным

перемешиванием в течение менее чем минуты приводит к установлению значения рН силиказоля 5,5 и к инициированию быстрого процесса гелеобразования. Измеренная твёрдость полученного силикатного гидрогеля составляет $607,92 \text{ Н/м}^2$. Затем полученный силикагель разделяют на несколько образцов к которым применяются различные протоколы старения.

Одну порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля выдерживают в течение трёх часов при контакте с воздухом при давлении 1 атм и температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, затем высушивают до остаточного содержания воды 3 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 15 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$, измеренный средний радиус пор составляет 35,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется $129 \text{ м}^2/\text{г}$.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля подвергают гидротермальному старению. Силикатный гидрогель выдерживают в течение 3 часов, обрабатывая паром под давлением 1,5 бар, затем высушивают до остаточного содержания воды 10 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 15 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет $0,44 \text{ см}^3/\text{г}$, измеренный средний радиус пор составляет 43,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется $85 \text{ м}^2/\text{г}$.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля обрабатывают газообразным аммиаком под давлением 2 бар в течение 3 часов. Затем гидрогель высушивают до остаточного содержания воды 10 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 8 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет $0,59 \text{ см}^3/\text{г}$, измеренный средний радиус пор составляет 55,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется $29 \text{ м}^2/\text{г}$.

Пример 6

Силиказоль (1500 л) с d_{50} 5 нм и содержанием диоксида кремния 15 % и значением рН 9,1 доводят до значения рН 2,0, используя протонированную форму сильноокислой катионной ионообменной смолы Lewatit MP S 108 H. Значение рН определяют при помощи рН-метра. Затем силиказоль нагревают до $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Последующее добавление 1,5 л 0,1 масс.% водного раствора муравьиной кислоты и 58,5 л 10 масс.% водного раствора гидрокарбоната аммония с непосредственным перемешиванием в течение менее минуты приводит к установлению значения рН силиказоля 5,6 и к инициированию быстрого процесса гелеобразования. Измеренная

твёрдость полученного силикатного гидрогеля составляет $908,22 \text{ Н/м}^2$. Затем полученный силикагель разделяют на несколько образцов к которым применяются различные протоколы старения.

Одну порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля выдерживают в течение трёх часов в атмосферных условиях, затем высушивают до остаточного содержания воды 3 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 4 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет $0,90 \text{ см}^3/\text{г}$, измеренный средний радиус пор составляет 5,0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется $598 \text{ м}^2/\text{г}$.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля подвергают гидротермальному старению. Силикатный гидрогель выдерживают в течение 3 часов, обрабатывая паром под давлением 1.5 бар, затем высушивают до остаточного содержания воды 3 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 4 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет $1,47 \text{ см}^3/\text{г}$, измеренный средний радиус пор составляет 6.0 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется $396 \text{ м}^2/\text{г}$.

Другую порцию полученного таким образом силикатного гидрогеля обрабатывают газообразным аммиаком под давлением 5 бар в течение 10 часов. Затем гидрогель высушивают до остаточного содержания воды 2 % и микронизируют до среднего диаметра частиц 8 микрон. Оценивают пористость полученного силикагеля. Общий объём пор составляет $2,69 \text{ см}^3/\text{г}$, измеренный средний радиус пор составляет 15,4 нм, а удельная площадь поверхности БЭТ равняется $322 \text{ м}^2/\text{г}$.

На Фиг. 2 изображён реактор 100 в соответствии с примером осуществления изобретения. Реактор состоит из корпуса реактора 102, имеющего преимущественно цилиндрическую форму относительно оси корпуса реактора. В корпусе реактора 102 заключена полость реактора 104. Полости реактора 104 придана такая форма, чтобы было возможно загружать, например, силиказоль. Полость реактора 104 может иметь объём по меньшей мере 50 л, более предпочтительно по меньшей мере 500 л, ещё более предпочтительно по меньшей мере 1000 л.

Далее, реактор 100 содержит мешалку 106, имеющую, по меньшей мере, одну, например, 8. перемешивающих насадок 108, продолжающихся из мешалки 106. Мешалка 106 вращается вокруг оси вращения, которая в настоящем примере осуществления совпадает с осью корпуса реактора. В настоящем примере осуществления перемешивающие насадки 108 расположены перпендикулярно оси

вращения и имеют форму весла, содержащего спицы 120. Перемешивающая насадка 108 имеет длину, по меньшей мере, 0,1 м, более предпочтительно, по меньшей мере, 0,5 м.

Корпус реактора 102 и/или, по меньшей мере, одна мешалка и/или, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка изготовлена из химически неактивного материала, предпочтительно, металла, ещё более предпочтительно нержавеющей стали. В качестве альтернативы или в качестве дополнения, реактор 100, например, внутренняя поверхность корпуса реактора 102 и/или мешалка 106 и/или перемешивающая насадка 108 покрыты химически неактивным материалом, предпочтительно, резиной, пластиком, эмалью или композитами на их основе.

В настоящем примере осуществления, каждая из перемешивающих насадок 108 содержит по меньшей мере одно входное отверстие 110, соединённое по потоку жидкости с подачей текучей среды 112 посредством жидкостного соединения 114. Предпочтительно, каждое из входных отверстий 110 снабжено форсункой. Однако, как раскрывается в данном описании, входные отверстия могут также располагаться на мешалке 106. Подача текучей среды 112 содержит насос 128 для подачи текучей среды, например, летучей кислоты и/или основания, к подаче текучей среды 114. Жидкостное соединение 114 представлено центральным каналом 116 внутри мешалки 106. Для каждой из перемешивающих насадок 108, от центрального канала 116 ответвляются дальнейшие каналы 118.

Жидкостное соединение 114 может также содержать линию подачи 130, соединяющую канал 116 с насосом 128. Более того, жидкостное соединение 114 может также содержать линии подачи 132 для подачи текучих сред, отличающихся от текучих сред, подаваемых насосом 128 к входным отверстиям 110. Например, насос 128 может подавать бикарбонат аммония и/или муравьиную кислоту в то время, как по линии подачи 132 подаётся аммиак. В дополнение или в качестве альтернативы, корпус реактора 102 может содержать по меньшей мере одно отверстие для подачи текучей среды в полость. Центральный канал 116 и/или продолжение канала 118 могут иметь площадь сечения по меньшей мере 3 мм^2 , более предпочтительно по меньшей мере 20 мм^2 , ещё более предпочтительно 50 мм^2 .

Предпочтительно, жидкостное соединение 114 содержит, по меньшей мере, один активный или пассивный клапан для управления потоком, предотвращения обратного потока и/или закрытия отверстий.

Кроме того, корпус реактора 102 содержит входное отверстие 122 для загрузки, например, силиказоля в полость 104. Входное отверстие 122 соединено с линией подачи 124 и насосом 126 для подачи, например, силиказоля во входное отверстие 122 и в полость 104. Корпус реактора 102 также содержит выходное отверстие 138 для разгрузки микронизированного силикагеля или промежуточного продукта производства микронизированного силикагеля. Выходное отверстие 138 может содержать дисковый затвор, которым можно управлять пневматически, для управления разгрузкой.

Реактор 100 также содержит приводной механизм 136, выполненный для вращения мешалки 106 и перемешивающих насадок 108 вокруг оси вращения. Приводной механизм может быть выполнен таким образом, чтобы вращать, по меньшей мере, одну мешалку при 1-200 об/мин, более предпочтительно при 1-120 об/мин, ещё более предпочтительно при 1-60 об/мин.

Кроме того, реактор 100 содержит нагревательный элемент 134 для установления заданной температуры внутри полости 104 корпуса реактора 102 и/или температуры материала, например, силиказоля, внутри полости 104. Предпочтительно, нагревательный элемент 134 является паровой нагревательной системой, состоящей из подачи пара и входного отверстия для пара 134 в корпусе реактора.

Корпус реактора 102 также содержит люк 140, позволяющий работнику проникать внутрь корпуса реактора, например, для обслуживания.

Формула изобретения

1. Способ производства микронизированного силикагеля, при этом способ включает:

(a) загрузку стабильного силиказоля с содержанием диоксида кремния в пределах от 5 % до 50 % по массе;

(b) установление значения pH стабильного силиказоля в пределах значений от 1,7 до 4,0, используя ионообменник в, по меньшей мере, частично протонированной форме;

(c) нагревание силиказоля, полученного на стадии (b);

(d) прибавление текучей среды, содержащей летучую кислоту и/или летучее основание к силиказолю, полученному на стадии (c), и перемешивание до достижения одинакового значения pH во всём объёме реакции в течение менее чем пяти минут, при этом значение pH находится в пределах от 4,0 до 7,0;

(e) выдержку продукта, полученного на стадии (d);

(f) сушку продукта, полученного на стадии (e); и

(g) микронизацию полученного таким образом силикагеля.

2. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** летучей кислотой является водный раствор муравьиной кислоты, и в котором летучим основанием является водный раствор гидрокарбоната аммония.

3. Способ в соответствии с пунктом 2, **отличающийся тем, что** способ осуществляют, по меньшей мере, частично, с применением реактора, состоящего из:

корпуса реактора с полостью;

по меньшей мере, одной мешалки внутри полости корпуса реактора, вращающейся относительно корпуса реактора вокруг оси вращения;

при этом, по меньшей мере, одна мешалка содержит, по меньшей мере, одну перемешивающую насадку;

при этом, по меньшей мере, одна мешалка и/или, по меньшей мере, одна перемешивающая насадка содержит, по меньшей мере, одно входное отверстие для добавления текучей среды в корпус реактора;

при этом, по меньшей мере, одно входное отверстие, соединенное по потоку жидкости с одной или более подачами текучей среды при помощи по меньшей мере одного жидкостного соединения;

при этом силиказоль загружается в полость корпуса реактора; и

при этом текучая среда добавляется в корпус реактора при помощи, по меньшей мере, одного входного отверстия;

при этом, по меньшей мере, одна мешалка вращается по меньшей мере частично в течение стадии (d).

4. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 3, отличающийся тем, что силиказоль на стадии (c) нагревают до температуры в пределах от 20 °C до 100 °C; предпочтительно от 40 °C до 90 °C, ещё более предпочтительно от 50 °C до 80 °C.

5. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 4, отличающийся тем, что муравьиную кислоту применяют в концентрации в пределах от 0,1 масс.% до 10 масс.%, предпочтительно в пределах от 0,1 масс.% до 1 масс.%, наиболее предпочтительно в пределах от 0,1 масс.% до 0,2 масс.%, основываясь на общей массе водного раствора муравьиной кислоты.

6. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 5, отличающийся тем, что гидрокарбонат аммония используется в концентрации в пределах от 1 масс.% до 21 масс.%, предпочтительно в пределах от 5 масс.% до 15 масс.%, наиболее предпочтительно в пределах от 8 масс.% до 12 масс.%, основываясь на общей массе водного раствора гидрокарбоната аммония.

7. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 6, отличающийся тем, что стадию (e) осуществляют на воздухе, или в котором стадию (e) осуществляют в инертной атмосфере.

8. Способ в соответствии с пунктом 7 отличающийся тем, что стадию (e) осуществляют в течение времени в пределах от 0,1 часа до 50 часов.

9. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 6, отличающийся тем, что на стадии (e) продукт со стадии (d) обрабатывают паром.

10. Способ в соответствии с пунктом 9, отличающийся тем, что обработку паром производят при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 100 бар в течение времени в пределах от 0,1 часа до 50 часов.

11. Способ в соответствии с любым из пунктов с 1 по 6, отличающийся тем, что на стадии (e) продукт со стадии (d) обрабатывают газообразным аммиаком.

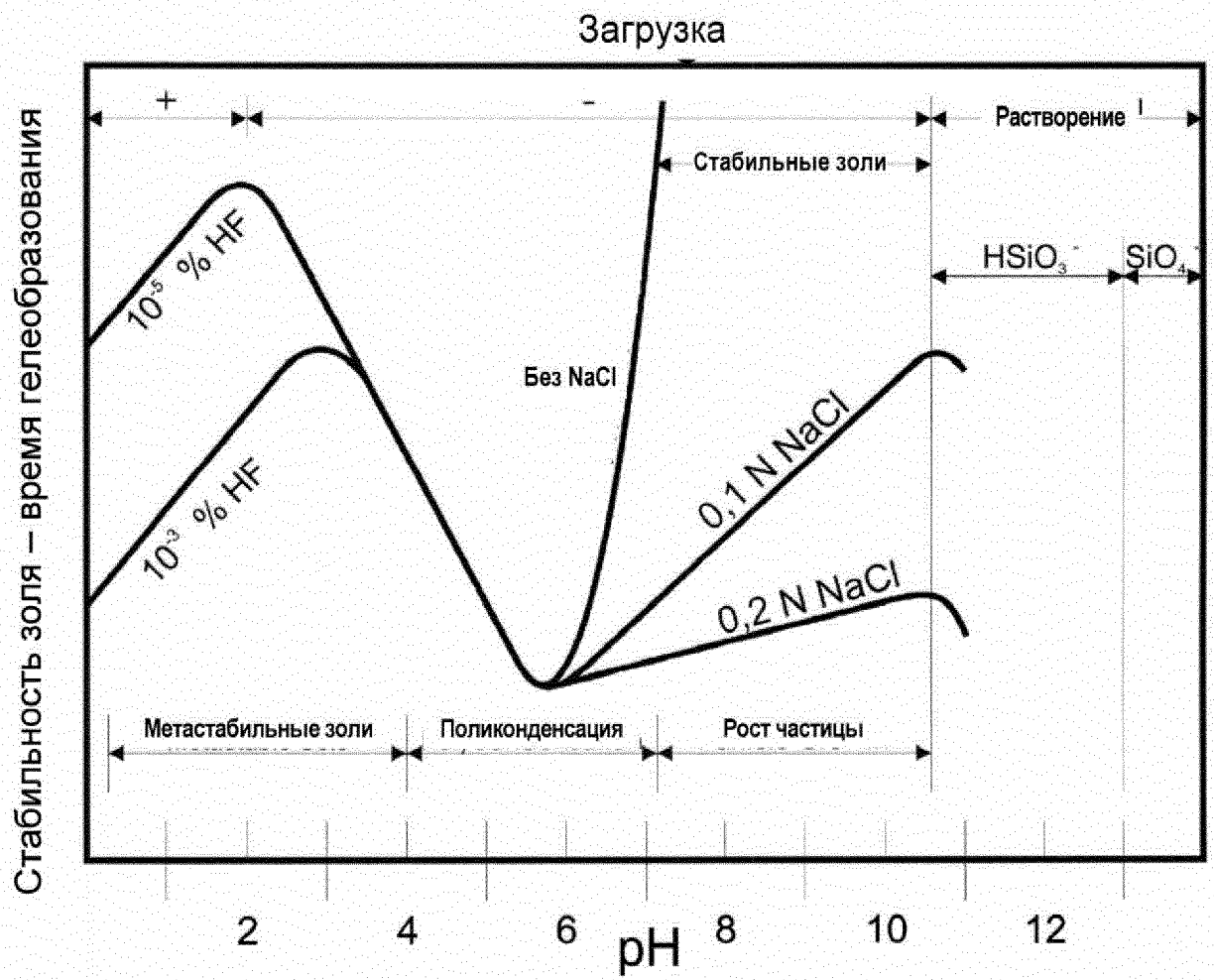
12. Способ в соответствии с пунктом 11, отличающийся тем, что обработку газообразным аммиаком производят при абсолютном давлении в пределах от 1 бар до 100 бар в течение времени в пределах от 0,1 часа до 50 часов, и в котором, предпочтительно, обработку газообразным аммиаком производят при абсолютном

давлении в пределах от 1 бар до 10 бар в течение времени в пределах от 1 часа до 20 часов.

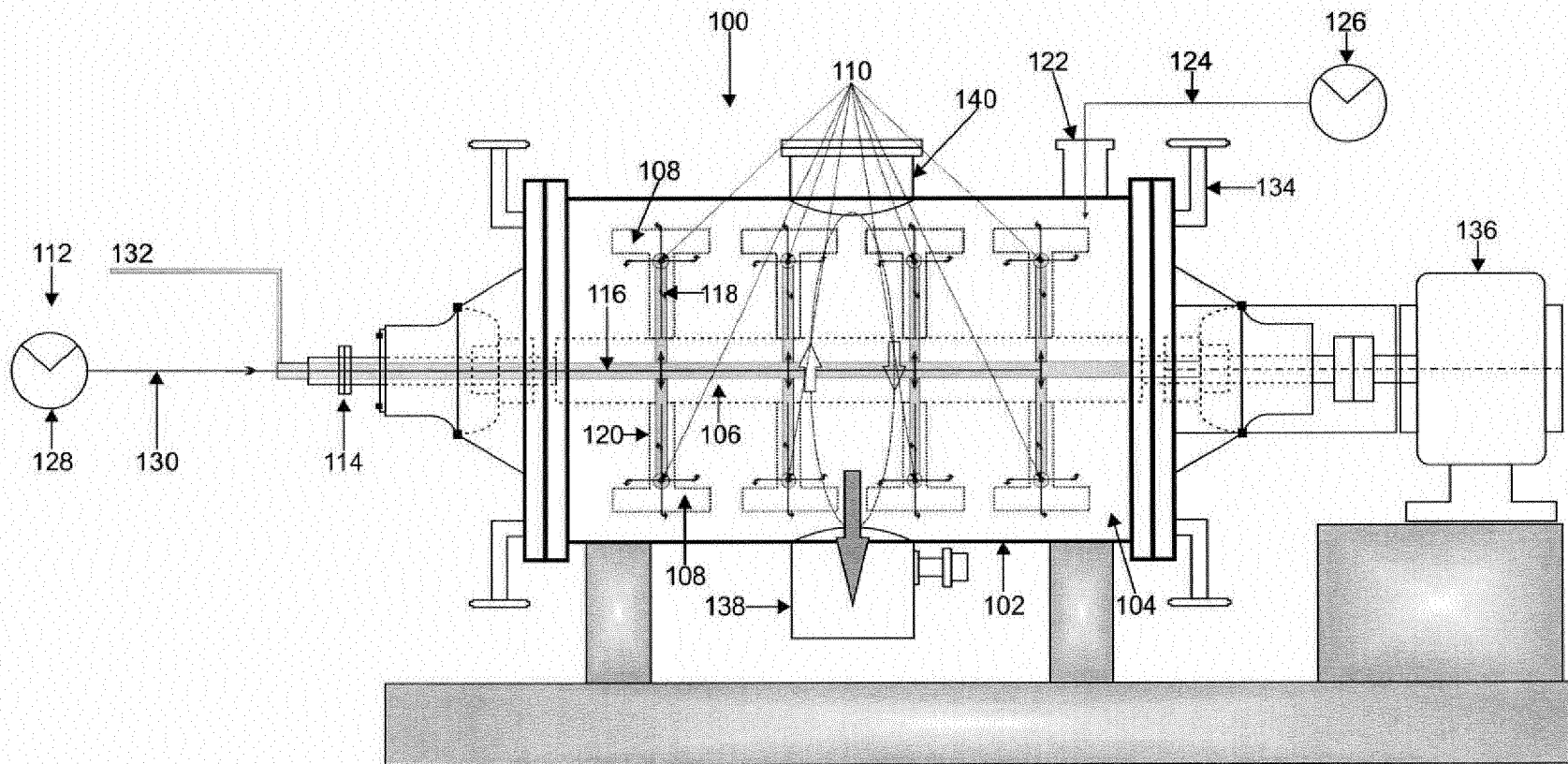
13. Способ в соответствии с любым из пунктов от 1 до 12, отличающийся тем, что стадии (f) и (g) осуществляют одновременно.

14. Способ из любого из пунктов с 1 по 13, отличающийся тем, что производимый силикагель содержит воду в пределах от 1 масс.% до 65 масс.%, и/или в котором образуется силикагель со средним диаметром частиц в пределах от 1 микрон до 100 микрон, и/или в котором твёрдость продукта на стадии (e) находится в пределах от 600 до 2000 Н/м², и/или в котором силикагель характеризуется средним радиусом пор от 1 до 100 нм, и/или в котором силикагель характеризуется объёмом пор 0,2 - 2,8 см³/г; и/или в котором силикагель характеризуется площадью поверхности БЭТ от 20 до 1200 м²/г.

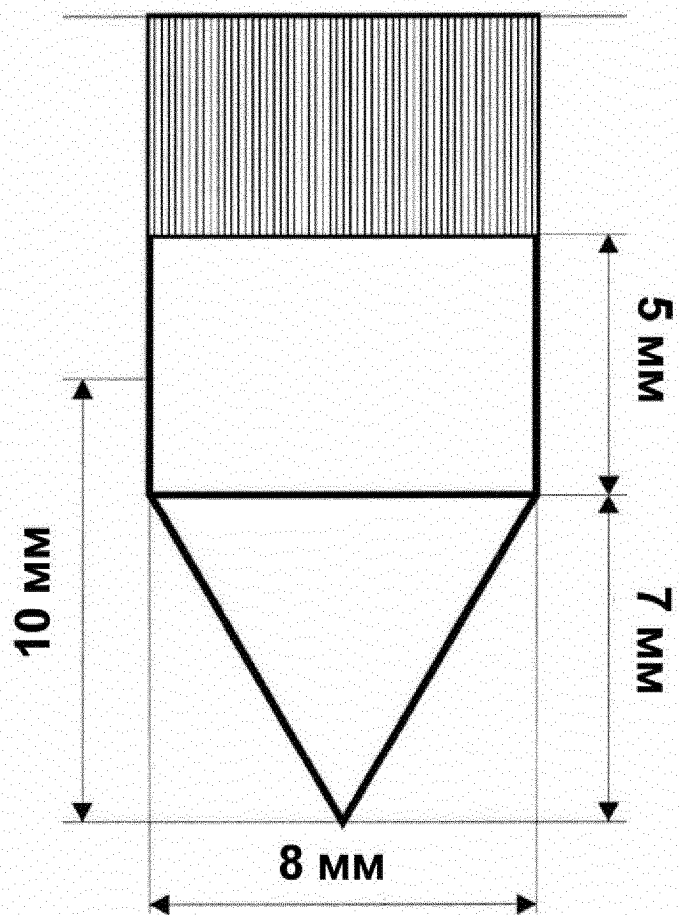
15. Микронизированный силикагель, полученный способом в соответствии с любым из пунктов с 1 по 14.



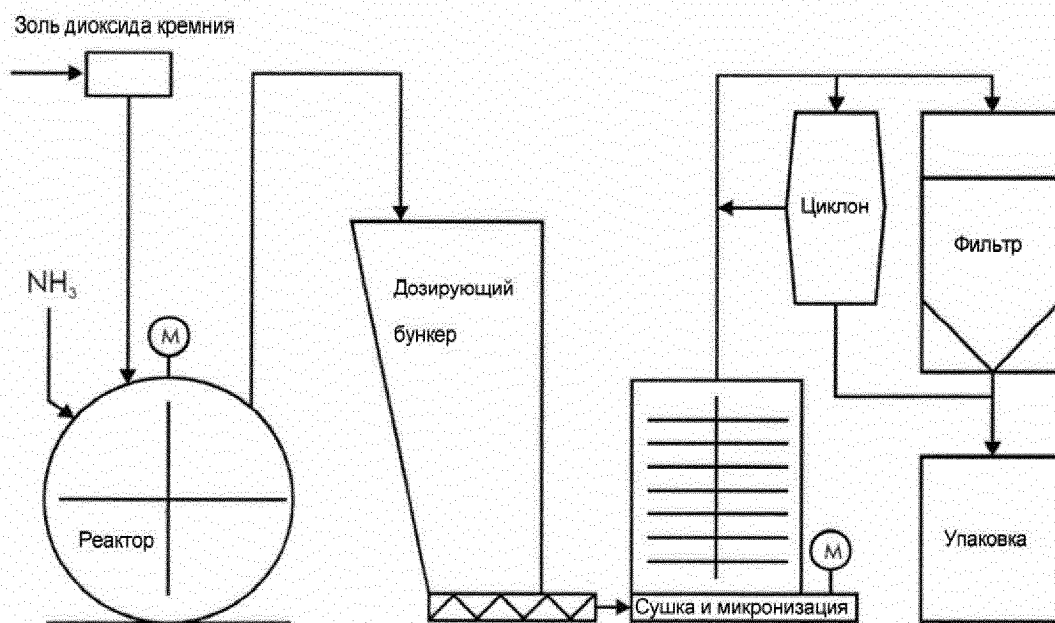
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202000367

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:
C01B 33/14 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C01B 33/00, 33/113, 33/12, 33/14, 33/146, 33/148, 33/152

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, Espacenet, Patentscope, USPTO, PUPTO, J-PlatPat, KIPRIS, SIPO, elibrary.ru, Embase, Reaxys, Google, Ян-

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	DE 102006022685 B4 (BAD KOESTRITZ CHEMIEWERK GMBH) 2011-04-14 пар. [0001]-[0002], [0022], [0038], [0040], [0056]-[0057], [0060]-[0061]	1-2, 4-15
Y		3
Y	CN 209237798 U (SHENZHEN TIANDING FINE CHEMICAL IND CO LTD) 2019-08-13 пар. [0009], Фиг. 1-3	3
A	UA 88233 C2 (EINE ILLARION ARNOLDOVYCH) 2009-09-25 реферат	1-15
A	CN 106994315 A (RUSHAN DAYANG SILICA GEL FACTORY) 2017-08-01 пар. [0028]-[0033]	1-15

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

«P» - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **20/08/2021**

Уполномоченное лицо:
Заместитель начальника Управления экспертизы
Начальник отдела химии и медицины



А.В. Чебан