



قوه قضائیه

سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

گواهی نامه ثبت اختراع



۰۱۰۶۵۲ الف/۸۹

مشخصات مالک: پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ، نشانی: کیلومتر ۱۷ اتوبان تهران-کرج، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، کد پستی: ۱۴۹۷۷۱۳۱۱۵، تابعیت جمهوری اسلامی ایران

مشخصات مخترع: نعیمه بحری لاله، آمنه رهبر کلنگستانی، مرضیه حق وردی، مهدی نکومنش حقیقی، مجید کریمی

مشخصات کامل مخترعین ظهر گواهی ثبت ...

عنوان اختراع: تولید سیلیکاژل به روش سل-ژل از سدیم سیلیکات

طبقه بندی بین المللی: C01B 33/18; C01B 33/157; C01B 33/14

حق تقدم:

شماره و تاریخ اظهار نامه اصلی:

محل ثبت:

شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۳/۱۱/۲۷ - ۸۵۰۶۱

شماره و تاریخ ثبت اظهار نامه: ۱۳۹۳/۰۴/۰۳ - ۱۳۹۳۵۰۱۴۰۰۰۳۰۰۳۳۵۵

مدت حمایت: ۲۰ سال از تاریخ ۱۳۹۳/۰۴/۰۳ تا ۱۴۱۳/۰۴/۰۳

مهر داد الیاسی

اداره کل مالکیت صنعتی

رئیس اداره ثبت اختراعات

امضاء:

تایخ ۹۴۶۸۶

مدت حمایت اختراع ۲۰ سال از تاریخ تسلیم اظهار نامه می باشد منوط به اینکه اقساط سالیانه اختراع در مواعد مقرر توسط متقاضی پرداخت شود

* تمام گواهی نامه: توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نقشه

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات، مراتب شرح مندرج در گواهی نامه می باشد.

۳۰/۳/۸۹

۵۵۰۰
ریال

❖ ادعای اختراع

(۱) در این اختراع سیلیکاژل هایی با توزیع قطر حفرات باریک (بازه تغییرات قطر حفره در آنها از ۱۵ الی ۶۰ نانومتر)، مساحت سطحی با بازه تغییرات $200\text{ m}^2/\text{gr}$ الی $1000\text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفره $0.8\text{ cm}^3/\text{gr}$ الی $2\text{ cm}^3/\text{gr}$ تولید شده است.

(۲) در این اختراع سیلیکاژل ها توسط فرایند خنثی سازیمحلول آبی سدیم سیلیکات ($x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$) در دماها و PH نهایی متفاوت با یک اسید قوی (اسید سولفوریک) در شرایط استوکیومتری تولید می شوند.

(۳) ۴۰ درصد از اسید ادعای ۲ می تواند در بازه زمانی ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه اضافه شود.

(۴) ۶۰ درصد باقی مانده از اسید ادعای ۲ تا رسیدن به PH مورد نظر می تواند در مدت زمانی بین ۲۰ تا ۹۰ دقیقه اضافه می شود.

(۵) در ادعای ۲ اسید قوی (اسید سولفوریک) می تواند توسط محلول آبی سدیم سیلیکات خنثی شود.

(۶) سدیم سیلیکات ادعای ۲ می تواند دارای دانسیته $\rho = 1.2\text{ gr}/\text{cm}^3$ الی $\rho = 1.5\text{ gr}/\text{cm}^3$ حاوی 28.7% SiO_2 و 8.9% Na_2O باشد.

(۷) اسید سولفوریک ادعای ۲ می تواند دارای دانسیته $\rho = 1.1\text{ gr}/\text{cm}^3$ الی $\rho = 1.5\text{ gr}/\text{cm}^3$ باشد.

(۸) PH نهایی ادعای ۲ از ۳ تا ۹ متغیر است. تغییر در PH، تغییرات زیادی در ویژگی های سیلیکاژل نهایی به وجود می آورد.

(۹) دمای فرایند ادعای ۲ از ۲ تا ۲۵ درجه سانتیگراد قابل تغییر است. با افزایش دمای واکنش حجم حفره و مساحت سطح ماده تولیدی کاهش می یابد.

(۱۰) مدت زمان اضافه کردن اسید سولفوریک در ادعای ۲ از ۱۰۰ تا ۱۸۰ دقیقه متغیر است. کنترل زمان اضافه کردن اسید سولفوریک به سدیم سیلیکات می تواند میزان مساحت سطح و حجم حفرات را کنترل کند.

(۱۱) محلول دوغابی ادعای ۲ تحت عملیات حرارتی قرار می گیرد.

(۱۲) در جریان عملیات حرارتی، PH محلول ادعای ۱۱ در بازه ۳ الی ۹ می تواند ثابت نگه داشته شود.

(۱۳) دمای اعمال شده در ادعای ۱۱ بین ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد قابل تغییر است.

۱۴) مدت زمان گرمادهی در ادعای ۱۱، تاثیر زیادی در افزایش قطر حفرات و همچنین دستیابی به یک توزیع باریک حول میانگین قطر حفرات دارد. این زمان گرمادهی از ۸ تا ۱۶ ساعت متغیر است.

۱۵) ماده تولیدی ادعای ۱۱ با آب بدون یونیا با استفاده از نمک های دارای خاصیت جانشینی با عنصر سدیم شستشو داده می شود.

۱۶) نمک های ادعای ۱۵ می تواند آلومینیوم کلراید یا آمونیوم نیترات باشد.

۱۷) کشش سطحی ماده تولیدی ادعای ۱۵ توسط عوامل فعال سطحی کاهش می یابد.

۱۸) عوامل فعال سطحی در ادعای ۱۷ می تواند اتیل الکل یا استون باشد.

❖ عنوان اختراع

تولید سیلیکاژل ها با خواص فیزیکی متفاوت مورد استفاده در صنایع مختلف

❖ خلاصه اختراع

سیلیکاژل ها به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد تولیدی به دست بشر، در حال حاضر به عنوان ماده ای استراتژیک، در صنایع نظامی، صنایع هوا- فضا، صنایع نفت، صنایع گاز، صنایع پتروشیمی و صنایع دارویی کاربردی بسیار فراوان دارند. در این اختراع با استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت سیلیکاژل هایی با توزیع قطر حفرات باریک (بازه تغییرات قطر حفره در آنها از ۱۵ الی ۶۰ نانومتر)، مساحت سطحی با بازه تغییرات $200\text{ m}^2/\text{gr}$ الی $1000\text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفره $0.8\text{ cm}^3/\text{gr}$ الی $2\text{ cm}^3/\text{gr}$ ، در مقیاس نیمه صنعتی تولید شده است. دستیابی به مکانیسم های کنترل خواص فیزیکی سیلیکاها، امکان تولید چنین سیلیکاها با متفاوت را فراهم آورده است. دمای انجام واکنش، PH پایانی محلول، مدت زمان پیر شدن با گرما، مدت زمان اضافه کردن عامل اسیدی و غلظت آن نقشی مهم در سینتیک و ترمودینامیک واکنش های موجود و نهایتاً خواص فیزیکی متفاوت سیلیکاها بازی می کنند.

❖ زمینه فنی اختراع مربوط

این اختراع در ارتباط با تولید سیلیکاژل هایی با توزیع قطر حفرات بسیار باریک (بازه تغییرات قطر حفره در آنها از ۱۵ الی ۶۰ نانومتر)، مساحت سطحی با بازه تغییرات $200\text{ m}^2/\text{gr}$ الی $1000\text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفره $0.8\text{ cm}^3/\text{gr}$ الی $2\text{ cm}^3/\text{gr}$ است که می توانند تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد پایدار باشند. این محصولات در قسمت های وسیعی از صنایع مختلف به عنوان مواد جاذب، پرکننده، پایه و محمل کاتالیست، عوامل تقویت کننده و عایق های صوتی و حرارتی کاربرد دارند.

عبارت ژل در این ترکیبات نشان دهنده سیستم های نیمه صلب کلوییدی است که در آنها بستر مایع (آب یا الکل) توسط ذرات سل جذب می شود. بنابراین چگونگی و شرایط تشکیل ژل و همچنین خارج کردن مواد مایع از ژل های متخلخل تاثیر به سزایی در خواص فیزیکی محصول نهایی خواهد داشت. سیلیکا ژل ها با اندازه ذرات کوچک (با اندازه قطری در حدود ۵۰ میکرون) و توزیع اندازه ذرات باریک برای استفاده در راکتورهایی با جریان گردشی (Fluidized Bed Reactor) بسیار مطلوب است. با توجه به این ویژگی، سیلیکاژل های تولید شده توسط این ادعا دارای این قابلیت عمده هستند که در کاتالیست های تولید پلی الفین به عنوان پایه کاتالیست، عوامل تقویت کننده و همچنین به عنوان مواد جاذب مورد استفاده قرار گیرند.

❖ مشکل فنی و بیان اهداف اختراع

یکی از مهمترین موادی که در حال حاضر عنوان ماده ای استراتژیک، در صنایع نظامی، صنایع هوا- فضا، صنایع نفت، صنایع گاز، صنایع پتروشیمی و صنایع دارویی کاربرد دارد، سیلیکاژل با ویژگی های خاص است. تولید این مواد در مقیاس صنعتی با قیمت ارزان و ویژگی های منحصر به فرد بسیار مشکل است. این مشکل ناشی از نبود دانش فنی برای تولید این مواد با ویژگی های خاص است، بنابراین دستیابی به دانش تولید سیلیکاژل ها با خواص فیزیکی متفاوت، می تواند پیشرفتی شگرف در صنایع ذکر شده ایجاد کند. از اختراع پیش رو می توان در تولید کاتالیست های تولید پلی الفین (به عنوان پایه کاتالیست)، عوامل تقویت کننده پلیمرهای مصرفی در صنایع نظامی و فضایی، جاذب و جداکننده در صنایع نفت و گاز و همچنین به عنوان مواد اولیه در صنایع دارویی استفاده کرد.

در این اختراع: (۱) تمامی عوامل کنترل کننده ی خواص فیزیکی سیلیکاژل ها تعیین شد، (۲) سیلیکاژل هایی با خواص کاملاً کنترل شده، با توزیع قطر حفرات بسیار باریک (بازه تغییرات قطر حفره در آنها از ۱۵ الی ۶۰ نانومتر)، مساحت سطحی با بازه تغییرات $200\text{ m}^2/\text{gr}$ الی $1000\text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفره $0.8\text{ cm}^3/\text{gr}$ الی $2\text{ cm}^3/\text{gr}$ است، در مقیاس صنعتی و با مواد اولیه بسیار ارزان قیمت تولید شد، (۳) سیلیکاژل با ویژگی های فیزیکی از قبل تعیین شده (اندازه مساحت سطح، اندازه حجم حفرات و اندازه و چگونگی توزیع اندازه ذرات)، که می تواند توسط هر کارفرمایی سفارش داده شود، تولید شود.

❖ شرح وضعیت دانش فنی پیشین

تولید سیلیکاژل ها از مواد ارزان قیمت (سدیم سیلیکات) که به طور عمده از طریق فرایند سل ژل به دست می آیند، برای اولین بار در سال ۱۹۱۵ توسط پاتریک سنتز شد. و به طور عمده در جریان جنگ جهانی اول مورد استفاده قرار گرفت. از سال ۱۹۷۰، با توجه به کاربردهای وسیع این مواد، تا به امروز حجم بسیار وسیعی از مقالات و پتنت ها در این زمینه ارائه شده است. نمودار ۱ این موضوع را نشان میدهد. همانگونه که در نمودار مشخص است، فقط در سال ۲۰۰۹، بیش از ۲۵۰۰ پتنت در این زمینه به چاپ رسیده است. این تعداد پتنت در یک سال بیانگر پیشرفت های بسیار زیاد در این زمینه و همچنین اهمیت استراتژیک این مواد است. در اکثر این مقالات و پتنت ها، تمرکز اصلی بر تولید از سیلیکاژل های خاص با کاربرد محدود و خواص فیزیکی معین است، ضمن اینکه قیمت مواد اولیه و مقرون به صرفه بودن آنها لحاظ نشده است.

در ثبت اختراع US 5270027 A، فرایندی برای تولید سیلیکاژل های مورد استفاده به عنوان محمل کاتالیست و تقویت کننده با حجم حفرات بالاتر از $2\text{ cm}^3/\text{gr}$ و میانگین قطر حفرات بالاتر از ۱۰ نانومتر گزارش شده است. در این روش از ترکیبات آلی و آلکوکسل ها برای تولید سیلیکا استفاده شده است. بنابراین کنترل خواص فیزیکی سیلیکا در فرایند ساده تر شده ولی به علت

استفاده از مواد اولیه گرانیقیمت دارای سود اقتصادی نیست. پتنت US 5270027 A هیچ اشاره ای به چگونگی توزیع اندازه قطر حفرات که نقشی مهمی در ساخت کاتالیست ها و ویژگی آنها دارد، نکرده است.

در ثبت اختراع US 3819811 A، فرایندی برای تولید سیلیکاژل هایی با مساحت سطحی با بازه تغییرات $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ الی $500 \text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفره $2 \text{ cm}^3/\text{gr}$ الی $3.5 \text{ cm}^3/\text{gr}$ و با توزیع قطر حفرات باریک (بازه تغییرات قطر حفره در آنها از ۳۰ الی ۶۰ نانومتر)، مطرح شده است. فرایند مطرح شده پتنت US 3819811 A نمی تواند سیلیکاهایی با مساحت سطحی بالاتر از $700 \text{ m}^2/\text{gr}$ که حجم حفره ای در حدود $1 \text{ cm}^3/\text{gr}$ داشته باشد، تولید کند.

در ثبت اختراع WO 2011161412 A1، به طور اختصاصی روشی برای تولید سیلیکاهایی مطرح شده که می توانند به عنوان پایه کاتالیست مورد استفاده قرار گیرند. در این کار سیلیکاهایی با حجم حفره ای بالاتر از $1.5 \text{ cm}^3/\text{gr}$ و مساحت سطحی بالاتر از $600 \text{ m}^2/\text{gr}$ مطرح شده است. در کار نیز اشاره ای به اندازه ی قطر حفرات و چگونگی کنترل توزیع آنها، که نقشی مهم در خواص سیلیکا به عنوان پایه ی کاتالیست دارند، نشده است.

در ثبت اختراع US 6090439A، مکانیسم های کنترل خواص فیزیکی سیلیکاها مطرح شده است. در این کار با کنترل سرعت هیدرولیز (با تغییر ماهیت و غلظت اسید مصرفی) روش هایی برای کنترل خواصی مانند مساحت سطح و حجم حفره سیلیکا ارائه می شود. در این کار از مواد اولیه ای از خانواده $R_n\text{Si}X_{4-n}$ (که R می تواند گروه هایی مانند متیل یا اتیل باشد) استفاده شده است که به هیچ وجه نمی تواند در مقیاس صنعتی مقرون به صرفه باشد. ضمن اینکه در این مکانیسم ها اشاره ای به اندازه قطر حفرات و چگونگی کنترل توزیع آنها نشده است.

در اختراع مورد ادعای حاضر با استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت، مکانیسم های کنترل خواص فیزیکی سیلیکاها تعیین شده و باتوجه به این دانش، سیلیکاژل هایی با توزیع قطر حفرات باریک (بازه تغییرات قطر حفره در آنها از ۱۵ الی ۶۰ نانومتر)، مساحت سطحی با بازه تغییرات $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ الی $1000 \text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفره $0.8 \text{ cm}^3/\text{gr}$ الی $2 \text{ cm}^3/\text{gr}$ که می توانند تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد پایدار باشند، در مقیاس صنعتی تولید شده است.

❖ ارائه راه حل برای مشکل فنی موجود همراه با شرح دقیق و کافی و یکپارچه اختراع

روند کلی فرایند تولید این محصولات به صورت خلاصه در ادامه قابل مشاهده است:

(۱) سیلیکاژل توسط فرایند خنثی سازی محلول آبی سدیم سیلیکات ($x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$) با یک اسید قوی در شرایط

استوکیومتری، تحت هم خوردن مناسباً توجه به شرایط زیر تولید می شود:

- ۱-۱) با توجه به محاسبات استوکیومتری، ابتدا ۴۰ درصد از ماده مورد نیاز برای خنثی سازی (با توجه به نوع فرایند این ماده می تواند سدیم سیلیکات و یا سولفوریک اسید باشد) در بازه زمانی ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه اضافه شده و باقی مانده مواد تا رسیدن به PH مورد نظر در مدت زمانی بین ۲۰ تا ۹۰ دقیقه اضافه می شود.
- ۱-۲) دمای فرایند در طول مدت خنثی سازی تا تهیه ژل در بازه دمایی ۰ تا ۲۵ درجه سانتیگراد ثابت می ماند.
- ۱-۳) PH نهایی فرایند از ۳ تا ۹ متغیر است. تغییر در PH، تغییرات زیادی در ویژگی های سیلیکاژل به وجود می آورد
- ۲) محلول دوغابی سیلیکاهیدروژل بر اساس شرایط زیر، تحت عملیات حرارتی قرار می گیرد:
- ۲-۱) PH محلول در بازه ۳ الی ۹ در جریان عملیات حرارتی ثابت نگه داشته می شود.
- ۲-۲) دمای اعمال شده برای انجام عملیات حرارتی بین ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد قابل تغییر است.
- ۲-۳) عملیات حرارتی در بازه ۲ تا ۱۰ ساعت قابل اجراست به گونه ای که در پایان عملیات حرارتی ژل حاصل حاوی کمتر از ۱۰ درصد مایع باشد.
- ۳) شستشوی ماده تولیدی با آب بدون یونیا با استفاده از نمک های دارای خاصیت جانشینی با عنصر سدیم (مانند آلومینیوم کلراید و آمونیوم نیترات)، به گونه ای که در انتهای فرایند شستشو مقدار سدیم موجود در ترکیب کمتر از ۲۰ PPM باشد.
- ۴) کاهش اندازه ذرات ژل شسته شده در مرحله قبل، توسط همزن هایی با خاصیت برشی بالا، برای تهیه ذراتی کوچکتر از ۲۰۰ میکرون و قرارگیری در بازه بین ۳۰ تا ۱۵۰ میکرون .
- ۵) جایگزین کردن مولکولهای آب موجود در ژل، توسط عوامل فعال سطحی (سورفکتانت ها) مانند الکل، استون و دیگر حلال های آلی برای کاهش کشش سطحی.
- ۶) خشک کردن ژل ها در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد.

❖ توضیح حداقل یک روش اجرایی برای به کارگیری اختراع؛

در این قسمت با ذکر مثال های مختلف، تاثیر تغییرات مختلف در به دست آمدن سیلیکاژل هایی با شرایط ذکر شده در این اختراع، به صورت دقیق توضیح داده می شود.

ویژگی های مواد متخلخل، یعنی مساحت سطح ویژه، حجم حفره، میانگین قطر حفرات و توزیع اندازه حفرات در این مثال ها توسط همدهای جذب سطحی (معادلات BET و BJH) اندازه گیری شده است.

مثال شماره I در این مجموعه از مثالها شرایط بهینه برای تولید سیلیکاژل را نشان می دهد، در مثال های بعدی با تغییر در شرایط آزمایش، نقش هر یک از شرایط در تعیین خواص ماده تولیدی، بررسی می شود.

مثال I:

- ابتدا مقدار ۲۵۰۰ میلی لیتر سدیم سیلیکات با $\rho = 1.2 \text{ gr/cm}^3$ که دارای SiO_2 ۲۸.۷٪ و Na_2O ۸.۹٪ را داخل راکتوری ۱۰ لیتری ریخته و تحت همخوردن، دما به ۱۰ درجه سانتیگراد رسانده می شود.
 - در این حالت ابتدا ۶۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک با $\rho = 1.1 \text{ gr/cm}^3$ در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه به مواد اضافه می شود. اضافه کردن سولفوریک اسید به مواد تا رسیدن به $\text{PH}=3$ ادامه می یابد. مدت زمان لازم برای اضافه کردن سولفوریک اسید تا رسیدن به $\text{PH}=3$ ۸۰ دقیقه زمان نیاز دارد. سپس در این حالت با اضافه کردن مجدد سدیم سیلیکات، PH نهایی ژل به عدد ۶ می رسد.
 - این مخلوط دوغابی به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط باقی می ماند، تا در اصطلاح بدون حرارت پیر شود.
 - بعد از طی این زمان، دمای مخلوط در مدت زمان ۱ ساعت به دمای ۸۵ درجه رسانده شده و به مدت ۱۲ ساعت در این دما باقی می ماند تا مقدار فاز مایع موجود در آن به کمتر از ۱۰٪ برسد.
 - مخلوط حاصل پس از انتقال از راکتور به ظرف شستشو، به مدت ۱۲ ساعت در آب دی یونیزه قرار گرفته و در نهایت برای کم کردن میزان نمک های سدیم تا زیر ۲۰ PPM با آب دی یونیزه شسته می شود.
 - مخلوط تولید شده در داخل استون قرار گرفته و با استون شستشو داده می شود تا ضمن کاهش کشش سطحی به میزان زیادی مولکول های استون جایگزین مولکولهای آب شوند. سپس این استون از محیط خارج میشود.
 - برای رسیدن به توزیع اندازه ذرات مناسب، مخلوط توسط میکسرهایی با قدرت برشی بالا هموژنیزه میشود.
 - ماده تولیدی نهایی در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک می شود.
- خواص فیزیکی سیلیکاژل تولیدی در جدول ۱ مورد بررسی قرار گرفته است.

مثال II:

برای بررسی تاثیر عوامل مختلف بر روی ویژگی های فیزیکی سیلیکاژل، ابتدا تاثیر سرعت اضافه کردن سولفوریک اسید به سدیم سیلیکات بررسی می شود. در این مثال تمامی شرایط ذکر شده در مثال اول ثابت مانده و فقط سرعت اضافه کردن ۴۰٪ درصد اولیه از اسید اندکی کاهش می یابد. در این حالت مشاهده می شود که حجم حفرات و مساحت سطح سیلیکاژل تحت تاثیر این

تغییر، افزایش می یابد. با افزایش بیشتر زمان مدت زمان اضافه کردن ۴۰٪ درصد اولیه اسید، مشاهده می شود که مساحت سطح و حجم حفرات کاهش می یابد. بنابراین نتیجه گیری می شود که با کنترل زمان اضافه کردن اسید سو لفوریک به سدیم سیلیکات می توان میزان مساحت سطح و حجم حفرات را کنترل کرد.

خواص فیزیکی سیلیکاژل های تولیدی با کنترل بر زمان اضافه کردن سولفوریک اسید در جدول ۲ مقایسه شده است.

مثال III:

در این مثال برای بررسی تاثیر دمای انجام واکنش، تمامی فاکتورهای ذکر شده در مثال اول ثابت، و فقط دمای واکنش تغییر می کند. در این حالت مشاهده می شود که با افزایش دمای واکنش حجم حفره و مساحت سطح ماده تولیدی کاهش می یابد. بنابراین با کنترل دمای واکنش می توان به حجم حفره و مساحت سطح دلخواه، با توجه به نوع کاربرد ماده دسترسی پیدا کرد. خواص فیزیکی سیلیکاژل های تولیدی با کنترل دمای انجام واکنش، در جدول ۳ مقایسه شده است.

مثال IV:

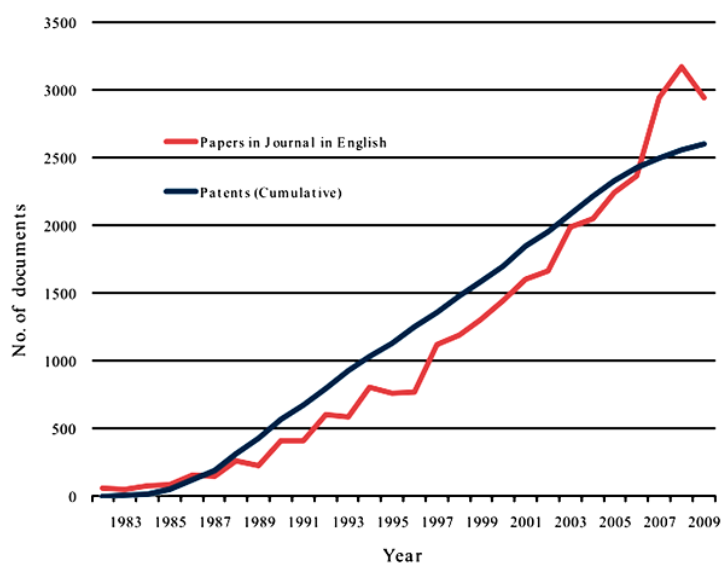
یکی از مهمترین عوامل در تعیین ویژگی های سیلیکاژل، PH پایانی محلول است. به این منظور، نمونه های مختلفی با PH نهایی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی این نتایج مشخص شد که با افزایش PH نهایی تا عدد ۹، حجم حفرات سیلیکاژل های تولیدی به میزان زیادی کاهش می یابد. بنابراین با کنترل PH نهایی محلول می توان اندازه حجم حفرات را کنترل کرد. حجم حفرات تاثیر زیادی در تغییر ویژگی های سیلیکاژل بازی می کنند. جدول ۴ تغییر حجم حفرات سیلیکاژل ها با تغییر PH نهایی نشان می دهد.

مثال V:

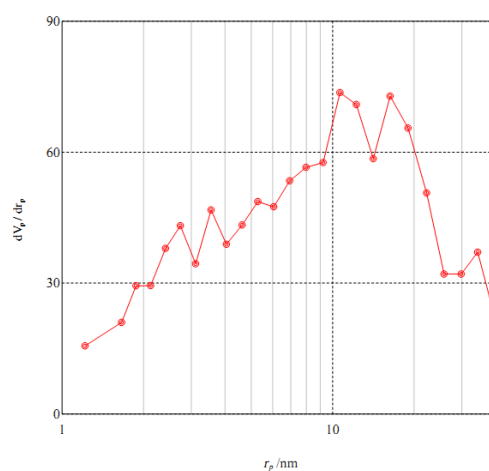
قطر حفرات و چگونگی توزیع آنها از فاکتورهای مهم در تعیین خواص سیلیکاژل ها است. برای دستیابی به معیاری برای کنترل این خواص فیزیکی مهم، عوامل مختلفی بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده می توان اظهار کرد که با افزایش مساحت سطح ویژه در سیلیکاژلها، میانگین قطر حفرات کاهش می یابد. بنابراین به طور کلی، عوامل موثر در افزایش مساحت سطح منجر به کاهش قطر حفرات خواهند شد. به طور ویژه، مدت زمان گرمادهی به محلول دوغابی، تاثیر زیادی در افزایش میانگین قطر حفرات و همچنین دستیابی به یک توزیع باریک حول میانگین قطر حفرات دارد. به این معنا که هرچه زمان ماند سیستم در دمای ۸۵ درجه بیشتر شود، میانگین قطر حفرات افزایش خواهد یافت و توزیع آنها باریک تر می شود. جدول ۵ تاثیر مدت زمان پیر شدن بر

روی خواص سیلیکا را نشان می دهد و نمودارهای ۲، ۳ و ۴ نشان دهنده تاثیر مدت زمان پیرشدن بر روی چگونگی توزیع قطر حفرات سیلیکا است.

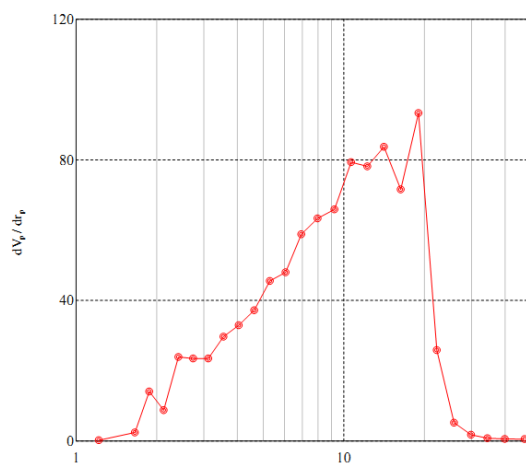
❖ توضیح اشکال، نقشه ها، نمودارها



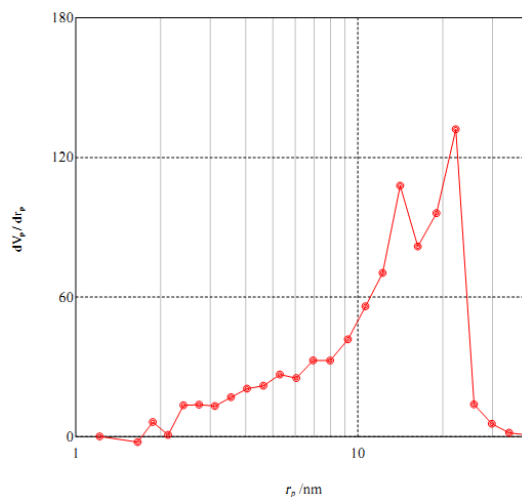
نمودار ۱: بررسی تعداد مقالات و پتنت های ارائه شده در بین سالهای ۱۹۸۳ الی ۲۰۰۹ که روندی صعودی و رو به رشد را نشان می دهد.



نمودار ۲: چگونگی توزیع قطر حفرات: نمودار نشان می دهد که نمونه اول که زمان پیر شدن آن ۸ ساعت بوده، دارای توزیعی پهن حول نقطه ماکزیمم است. همچنین ماکزیمم قطر حفرات دارای دو قله است. در این حالت میانگین قطر حفرات پایین است.



نمودار ۳: چگونگی توزیع قطر حفرات: نمودار نشان می دهد که نمونه دوم که زمان پیر شدن آن ۱۲ ساعت بوده، دارای توزیعی نسبتاً باریک تر از نمونه اول در حول نقطه ماکزیمم است. در این حالت میانگین قطر حفرات افزایش یافته است.



نمودار ۴: چگونگی توزیع قطر حفرات: این نمودار توزیع قطر حفرات برای نمونه ای با ۱۶ ساعت زمان پیر شدن را نشان می دهد. با توجه به نمودار در این حالت بیشتر میانگین قطر حفرات به دست می آید و نمودار توزیع اندکی باریک تر می شود.

میانگین قطر حفرات nm	حجم حفرات cm ³ /g	مساحت سطح ویژه m ² /g
۲۰.۷۴	۱.۵	۲۸۵

جدول ۱: در این جدول خواص فیزیکی سیلیکاژل تولیدی در مثال (I) که شرایط بهینه در ساخت را نشان می دهد.

زمان اضافه کردن سولفوریک اسید Min	مساحت سطح ویژه m ² /g	حجم حفرات cm ³ /g
۱۰۰	۲۸۵	۱.۵
۱۳۰	۴۵۳.۴	۱.۷۳
۱۸۰	۲۵۷.۹	۱.۲۷

جدول ۲: زمان اضافه کردن سولفوریک اسید می تواند بر روی خواص فیزیکی سیلیکاژل ها تاثیر گذار باشد. براساس این جدول نتیجه گیری می شود که با کنترل زمان اضافه کردن اسید سولفوریک به سدیم سیلیکات می توان میزان مساحت سطح و حجم حفرات را تنظیم کرد.

دمای انجام واکنش °C	مساحت سطح ویژه m^2/g	حجم حفرات cm^3/g
۲	۳۵۷	۱.۹۵
۱۰	۲۸۵	۱.۵
دمای محیط	۱۹۴.۵	۱.۲۸

جدول ۳: این جدول وابستگی خواص فیزیکی سیلیکاژل به دمای انجام واکنش را نشان می دهد. در این حالت مشاهده می شود که با افزایش دمای واکنش حجم حفره و مساحت سطح ماده تولیدی کاهش می یابد. بنابراین با کنترل دمای واکنش می توان به حجم حفره و مساحت سطح دلخواه، با توجه به نوع کاربرد ماده دسترسی پیدا کرد.

PH پایانی محلول	حجم حفرات cm^3/g	مساحت سطح m^2/g
۳	۲.۰۷	۴۵۳.۴
۶	۱.۵	۲۸۵
۹	۱.۱۳	۱۷۲.۵

جدول ۴: تغییر حجم حفرات سیلیکاژل ها با تغییر PH نهایی: همانگون که جدول ۴ نشان می دهد، با افزایش PH نهایی تا عدد ۹، حجم حفرات سیلیکاژل به میزان زیادی کاهش می یابد. بنابراین با کنترل PH نهایی محلول می توان اندازه حجم حفرات را کنترل کرد.

مدت زمان پیر شدن با گرما (ساعت)	حجم حفرات cm^3/g	مساحت سطح m^2/g	میانگین قطر حفرات nm
۸	۱.۷	۴۳۳	۱۹.۱
۱۲	۱.۵	۲۸۵	۲۰.۷۴
۱۶	۱.۶	۲۶۳.۸	۲۵.۵۴

جدول ۵: تاثیر مدت زمان پیر شدن بر روی خواص سیلیکا. مدت زمان گرمادهی به محلول دوغابی، در افزایش میانگین قطر حفرات تاثیرگذار است. هرچه زمان ماند سیستم در دمای ۸۵ درجه بیشتر شود، میانگین قطر حفرات افزایش خواهد یافت.

❖ کاربرد صنعتی اختراع

این اختراع در ارتباط با تولید سیلیکاژل هایی با توزیع قطر حفرات باریک (بازه تغییرات قطر حفره در آنها از ۱۵ الی ۶۰ نانومتر)، مساحت سطحی با بازه تغییرات $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ الی $1000 \text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفره $0.8 \text{ cm}^3/\text{gr}$ الی $2 \text{ cm}^3/\text{gr}$ است. این محصولات در قسمت های وسیعی از صنایع مختلف به عنوان مواد جاذب، پرکننده، پایه و محمل کاتالیست، عوامل تقویت کننده و عایق های صوتی و حرارتی کاربرد دارند.

با توجه به کاربرد وسیع سیلیکاژل ها در صنایع مختلف، لزوم تولید صنعتی این ماده بسیار حایز اهمیت است. این کاربرد وسیع ناشی از تفاوت در خواص فیزیکی این محصول است. دستیابی به عواملی که در حین ساخت سیلیکاژل می تواند در تعیین خواص فیزیکی آن موثر باشد، گامی بلند در ساخت انواع سیلیکاژل ها با کاربردهای مختلف خواهد بود. در این اختراع با انجام بیش از دویست آزمایش مختلف، تمامی عوامل مختلف و موثر بر خواص سیلیکاژل شناسایی شده و به این طریق توانایی ساخت نیمه صنعتی و صنعتی این محصول برای کاربرد در صنایع مختلف ایجاد شده است. تولید این مواد، که از درجه خلوص بالا برخوردار هستند، توسط مواد اولیه ارزان قیمت راهی تازه برای تولید کاتالیست های پلی الفین و عوامل تقویت کننده پلیمرهای مصرفی در صنایع نظامی باز خواهد کرد و خودکفایی در صنایع استراتژیک را به همراه خواهد داشت.

❖ ادعای اختراع

(۱) در این اختراع سیلیکاژل هایی با توزیع قطر حفرات باریک (بازه تغییرات قطر حفره در آنها از ۱۵ الی ۶۰ نانومتر)، مساحت سطحی با بازه تغییرات $200\text{ m}^2/\text{gr}$ الی $1000\text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفره $0.8\text{ cm}^3/\text{gr}$ الی $2\text{ cm}^3/\text{gr}$ تولید شده است.

(۲) در این اختراع سیلیکاژل ها توسط فرایند خنثی سازیمحلول آبی سدیم سیلیکات ($x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$) در دماها و PH نهایی متفاوت با یک اسید قوی (اسید سولفوریک) در شرایط استوکیومتری تولید می شوند.

(۳) ۴۰ درصد از اسید ادعای ۲ می تواند در بازه زمانی ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه اضافه شود.

(۴) ۶۰ درصد باقی مانده از اسید ادعای ۲ تا رسیدن به PH مورد نظر می تواند در مدت زمانی بین ۲۰ تا ۹۰ دقیقه اضافه می شود.

(۵) در ادعای ۲ اسید قوی (اسید سولفوریک) می تواند توسط محلول آبی سدیم سیلیکات خنثی شود.

(۶) سدیم سیلیکات ادعای ۲ می تواند دارای دانسیته $\rho = 1.2\text{ gr}/\text{cm}^3$ الی $\rho = 1.5\text{ gr}/\text{cm}^3$ حاوی SiO_2 ۲۸.۷٪ و Na_2O ۸.۹٪ باشد.

(۷) اسید سولفوریک ادعای ۲ می تواند دارای دانسیته $\rho = 1.1\text{ gr}/\text{cm}^3$ الی $\rho = 1.5\text{ gr}/\text{cm}^3$ باشد.

(۸) PH نهایی ادعای ۲ از ۳ تا ۹ متغیر است. تغییر در PH، تغییرات زیادی در ویژگی های سیلیکاژل نهایی به وجود می آورد.

(۹) دمای فرایند ادعای ۲ از ۲ تا ۲۵ درجه سانتیگراد قابل تغییر است. با افزایش دمای واکنش حجم حفره و مساحت سطح ماده تولیدی کاهش می یابد.

(۱۰) مدت زمان اضافه کردن اسید سولفوریک در ادعای ۲ از ۱۰۰ تا ۱۸۰ دقیقه متغیر است. کنترل زمان اضافه کردن اسید سولفوریک به سدیم سیلیکات می تواند میزان مساحت سطح و حجم حفرات را کنترل کند.

(۱۱) محلول دوغایی ادعای ۲ تحت عملیات حرارتی قرار می گیرد.

(۱۲) در جریان عملیات حرارتی، PH محلول ادعای ۱۱ در بازه ۳ الی ۹ می تواند ثابت نگه داشته شود.

(۱۳) دمای اعمال شده در ادعای ۱۱ بین ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد قابل تغییر است.

۱۴) مدت زمان گرمادهی در ادعای ۱۱، تاثیر زیادی در افزایش قطر حفرات و همچنین دستیابی به یک توزیع باریک حول میانگین قطر حفرات دارد. این زمان گرمادهی از ۸ تا ۱۶ ساعت متغیر است.

۱۵) ماده تولیدی ادعای ۱۱ با آب بدون یونیا با استفاده از نمک های دارای خاصیت جانشینی با عنصر سدیم شستشو داده می شود.

۱۶) نمک های ادعای ۱۵ می تواند آلومینیوم کلراید یا آمونیوم نترات باشد.

۱۷) کشش سطحی ماده تولیدی ادعای ۱۵ توسط عوامل فعال سطحی کاهش می یابد.

۱۸) عوامل فعال سطحی در ادعای ۱۷ می تواند اتیل الکل یا استون باشد.