

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 33/113 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410049275.0

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1301903C

[22] 申请日 2004.6.9

[21] 申请号 200410049275.0

[30] 优先权

[32] 2003.6.10 [33] DE [31] 10326049.8

[73] 专利权人 德古萨股份公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫市

[72] 发明人 赫尔穆特·曼戈尔德

马蒂亚斯·罗赫尼亚

[56] 参考文献

CN 1221393A 1999.6.30

EP 0855368A 1998.7.29

审查员 索大鹏

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

火焰水解法制备的二氧化硅、其制备方法及其用途

[57] 摘要

火焰水解法制备的二氧化硅粉末，其具有 $10 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积，至少 3000 mPas 的增稠作用和低于 $40 \mu\text{m}$ 的粒度值。它是通过二氧化硅母体以蒸汽形式在含自由氧的气体、可燃气体和蒸汽存在下反应制得， λ 值和 γ 值为 $1 \sim 2$ ， β 值为 $2.2 \sim 3.2$ 。该粉末可以用来制备分散体。

1. 火焰水解法制备的二氧化硅粉末, 其具有 $10\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积, 其特征在于所述二氧化硅粉末具有至少 3000 mPas 的增稠作用和低于 $40\text{ }\mu\text{m}$ 的粒度值。

2. 权利要求 1 的火焰水解法制备的二氧化硅粉末, 其特征在于所述 BET 比表面积为 $50\sim 450\text{ m}^2/\text{g}$ 。

3. 权利要求 1 或 2 的火焰水解法制备的二氧化硅粉末的制备方法, 其特征在于至少一种二氧化硅母体以蒸气形式在含氧的气体、可燃气体和蒸汽存在下燃烧, 所述蒸汽通过配置在燃烧器中心的管引进预混合气体混合物中, 该混合物含有蒸气形式的二氧化硅母体、含氧的气体和可燃气体, 并且反应混合物在附有冷却火焰管的燃烧室中反应, λ 值为 $1\sim 2$, γ 值为 $1\sim 2$, β 值为 $2.2\sim 3.2$ 。

4. 权利要求 3 的方法, 其特征在于使用四氯化硅、有机氯硅化合物和/或有机硅烷作为二氧化硅母体。

5. 权利要求 3 或 4 的方法, 其特征在于另外加入空气和/或氢气到燃烧室中。

6. 权利要求 1 或 2 的火焰水解法制备的二氧化硅粉末在制备分散体, 作为橡胶、硅橡胶和塑料制品的填料, 用于调整涂料和油漆的流变性能, 作为催化剂的载体方面的应用。

火焰水解法制备的二氧化硅、其制备方法及其用途

技术领域

本发明涉及通过火焰水解法制备的二氧化硅粉末、其制备方法及其用途。

背景技术

利用火焰水解制备二氧化硅的方法众所周知。例如，二氧化硅母体的蒸汽、可燃气体和含氧气体的混合物，在冷却的燃烧室中燃烧。这一般使用卤化硅、有机氯硅烷或者它们的混合物。在此方法中，燃烧器的氢氧焰提供能量以及二氧化硅母体水解所要求的水的量。通过改变二氧化硅母体的浓度、火焰温度、可燃气体/空气比率、以及在火焰和燃烧室里的停留时间，就可以很大程度地影响二氧化硅的粒子大小、粒子大小分布、比表面积和表面性能。

燃烧前二氧化硅母体、可燃气体、含氧气体和蒸汽的混合可参见 DE-A-2909815。但是，这个方法不适于大规模工业使用，因为一部分有机氯硅烷被引入的蒸汽过早地水解成二氧化硅，这样会很快堵塞燃烧室的进料管。而且，DE-A-2909815 没有给出关于蒸汽的加入量对二氧化硅的物理-化学性能影响程度的信息。

从 DE-A-2904199 可以得知，在卤化硅或有机氯硅烷的火焰水解过程中，除可燃气体与氧反应形成的蒸汽之外，还另外将蒸汽引入燃烧器或火焰中，优选量为每公斤起始化合物加入 0.1~1 千克水。这应该理解为至少二氧化硅母体完全水解所需要的化学计量的水量由氧和可燃气体的反应提供，并且除此之外，体系还需另外引入蒸汽。

依照 DE-A-2904199，蒸汽可以以与 a)可燃气体或 b)含氧气体的

混合物的形式引入。此外，还可以以 c) 在燃烧前与反应物混合的形式加入或 d) 直接引入火焰。变量 a)-c) 存在的缺点在于二氧化硅母体过早的水解导致二氧化硅烧结沉积物的形成。这样的方法使用起来不经济。变量 d) 避免了这个缺点并且使生产具有可变的 BET 比表面积和增稠作用的二氧化硅粉末成为可能。

当使用发烟的二氧化硅粉末作为增稠剂和触变剂时，增稠作用就会扮演重要的角色。这些粉末加入到液体介质的能力对这些应用也很重要。虽然 DE-A-2904199 中公开了具有高增稠作用的二氧化硅粉末，但是在配合能力方面没有涉及。如果能够很容易的引进二氧化硅粉末，那么高增稠作用才会有利地用于应用中。

发明内容

本发明的目标是提供一种二氧化硅粉末，其具有高的增稠作用和好的配合能力。本发明的目标是进一步提供二氧化硅粉末的制备方法。

本发明提供了火焰水解法制得的 BET 比表面积为 $10\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅粉末，其特征在于它具有至少 3000mPas 的增稠作用和低于 $40\mu\text{m}$ 的粒度值 (grindometer value)。

用二氧化硅粉末在聚酯中的分散体来测定增稠作用 (以 mPas 表示)。本发明的二氧化硅粉末的增稠作用至少为 3000mPas 。优选的实施方案中，增稠作用可以为 $3000\sim 5000\text{mPas}$ ，特别优选为 $3200\sim 4500\text{mPas}$ 。

粒度值是填料和颜料颗粒精细度的度量标准。它用粒度仪来测量。被测试的材料放置在一个切进金属板的楔形凹槽中的最深的水平面上，以此作为零点，并且用打磨的刮刀沿它的整个长度方向拖曳。以粒状材料在平滑的表面显示的作为抓痕的点表征研磨的精细度，用 μm 表示。这就是粒度值。它是粉末分散性的度量标准。粒度值越低，

分散性越好。本发明的二氧化硅粉末的粒度值低于 $40\mu\text{m}$ 。优选值低于 $35\mu\text{m}$ ，特别优选值低于 $30\mu\text{m}$ 。

本发明的二氧化硅粉末的 BET 比表面积优选为 $50\sim 450\text{m}^2/\text{g}$ 。特别优选 BET 比表面积为 $200\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。

对本发明的二氧化硅粉末来说，增稠作用和粒度值都在给定界限内是必要的。只有在这些界限内的二氧化硅粉末才具有高的增稠作用，同时具有好的配合能力（分散性）。

本发明进一步提供用于制备本发明的二氧化硅粉末的方法，其特征为至少一种二氧化硅的母体以蒸汽形式在含自由氧的气体、可燃气体和蒸汽存在下燃烧，蒸汽通过配置在燃烧器中心的管引进预混合气体混合物中，该混合物由至少一种以蒸汽形式存在的二氧化硅的母体、含氧并能释放的气体 and 可燃气体组成，并且反应混合物在附有冷却火焰管的燃烧室中反应， λ 值为 $1\sim 2$ ， γ 值为 $1\sim 2$ ， β 值为 $2.2\sim 3.2$ 。

λ 、 γ 和 β 值定义如下：

λ =引入燃烧器的氧气/氧气化学计量所需量

γ =引入燃烧器的氢气/氢气化学计量所需量

当使用其他气体时，这些值可改变。关于 λ 和 γ 值的更详细描述参见 EP-A-855368。

β 值定义如下：

β =过量的水/形成的二氧化硅

“过量”意味着水的比例超过二氧化硅母体水解的化学计量所需水的比例。

β 值可用以下实例进一步解释： 5.2kg/h (0.0306kmol/h) 的四氯化硅与 $2.32\text{m}^3/\text{h}$ (0.104kmol/h) 的氢气和 $7.3\text{m}^3/\text{h}$ (0.068kmol/h) 的空气一起燃烧，但是没有额外蒸汽。四氯化硅水解化学计量所需的水量为 $2 \times 0.0306\text{kmol/h} = 0.0612\text{kmol/h}$ 。氢气和氧气反应产生 0.104kmol/h 的水。水过量为 $(0.104-0.0612)\text{kmol/h} = 0.0428\text{kmol/h}$ 。

从而 β 值为 $\beta = 0.0428/0.0306 = 1.39$ 。

如果额外加入 500g/h (0.0278kmol/h) 的蒸汽, 这样产生的水, 以及来自氢气与氧气反应的水, 共为 0.1318kmol/h, 因此水过量为 $(0.1318-0.0612) \text{ kmol/h} = 0.0706\text{kmol/h}$ 。这样由此计算 β 值为 $0.0706/0.0306 = 2.31$ 。

附图说明

图 1 为 4.00kg/h 四氯化硅在 2.10kg/h 氢气存在下燃烧, 其 λ 值为 1.16 的例子中 γ 和水加入量之间的关系图。

图 2 为本发明方法的设备和流程的图解。

图 3-1 为实施例 A 和 B 的二氧化硅粉末的增稠作用 (以 mPas 表示) 与 β 值的函数关系, 恒定 γ 值在 A 中为 1.99、B 中为 1.43。

图 3-2 为相关的粒度值 (以 μm 表示) 与 β 值的关系图。

具体实施方式

图 1 为 4.00kg/h 四氯化硅在 2.10kg/h 氢气存在下燃烧, 其 λ 值为 1.16 的例子中 γ 和水加入量之间的关系。两条直线之间的范围代表得到的本发明的二氧化硅粉末的范围。可以看出, 在高的 γ 值 (最大为 2) 下必须加入少量的水, 在低的 γ 值 (最小为 1) 下必须加入大量的水, 才能保持这个范围。在底部直线下面和顶部直线上面的位置, 得不到本发明的二氧化硅粉末。

氢气、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、天然气可以用作可燃气体, 特别优选为氢气。空气或者富氧空气优选用作含氧气体。

适宜的二氧化硅母体可以为: 卤化硅、有机氯硅化合物、有机硅烷化合物。特别使用 SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, HSiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$, 通式为 $\text{R}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiSiR}_m\text{Cl}_{3-m}$ 的二硅烷, 其中 $\text{R}=\text{CH}_3$, $n+m=2, 3, 4, 5$ 和 6,

以及上述化合物的混合物。

有机氯硅化合物是由硅与有机卤化物反应制得(Mueller-Rochow 合成)。馏出部分包含不同量的上述有机卤硅化合物和有机硅化合物,也可任选包含一定比例的 C_1 - C_{12} 烃。这些烃的比例相对于馏出部分最高达 10wt.%。这个比例通常在 0.01~5 wt.%之间, C_6 烃的比例通常是主要的,例如顺式-和反式-2-己烯、顺式-和反式-3-甲基-2-戊烯、2,3-二甲基-2-丁烯、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷。

Mueller-Rochow 合成的馏出部分可用于本发明的方法中。可优选使用烃含量高达 5wt.%的混合物。特别优选使用含有四氯化硅的混合物。

此外,空气和/或氢气可以额外引入燃烧室。这些措施能够用来改变温度和停留时间。

图 2 为本发明方法的设备和流程的图解。用于实现该方法的设备由三个主要部分:燃烧器(1)、燃烧室(2)和火焰管(3)组成。燃烧器包括配置在中心的管(1A),用于输入蒸汽。围绕此中心配置管的同心管是套管(1B),用于引入二氧化硅母体、可燃气体和含氧气体。另外一个管 1C 在 1B 管周围,用于任选引入额外的可燃气体。入口喷嘴 1D 用于任选引入空气。在位置 3A 引入冷却水。位置 4 是一个孔。

本发明进一步提供依照本发明的火焰水解法制备的二氧化硅粉末的用途,用于制备分散体,用作橡胶、硅橡胶和塑料制品的填料,用于调整涂料和油漆的流变性能,作为催化剂的载体。

实施例:

增稠作用按下列方法测定:在温度为 22℃下,将 7.5 克二氧化硅粉末加入到 142.5 克粘度为 $1300 \pm 100 \text{ mPas}$ 的不饱和聚酯树脂的苯乙烯溶液中,然后用溶解器以 3000 转/分钟分散。例如 Ludopal® P6, BASF 适宜用作不饱和聚酯树脂。60 克的此分散体和另外 90 克不饱

和聚酯树脂一起加入到苯乙烯中，重复分散过程。在 25℃下用旋转粘度计以 2.7 转/秒的剪切速率测量分散体以 mPas 为单位的粘度值，以此来描述增稠作用。

BET 比表面积按 DIN 66131 测定。

实施例 A1:

将 4.00 kg/h 蒸汽形式的 SiCl_4 、2.10 m³/h 的氢气和 7.00 m³/h 空气的混合物点火，并且从燃烧器的出口燃烧进入燃烧室，然后进入冷却的火焰管。形成的二氧化硅粉末与气体分离并且脱酸。二氧化硅粉末的物理化学特性的数据列于表 1。

实施例 A2-A8 和 B1-B7 按实施例 A1 进行，但是要加入水。水通过配置在中心的管加入，中心管由用于反应物四氯化硅、氢和空气的进料包覆。得到二氧化硅粉末所需的量及其物理化学性能的数据列于表 1。

图 3-1 为实施例 A 和 B 的二氧化硅粉末的增稠作用（以 mPas 表示）与 β 值的函数关系，恒定 γ 值在 A 中为 1.99、B 中为 1.43。

图 3-2 为相关的粒度值（以 μm 表示）与 β 值的函数关系。

图 3-1 中在 β 值为 2.2 和 3.2 之间的箱形范围及 3000mPas 的增稠作用表示本发明的范围。同样，图 3-2 中 β 值 2.2 和 3.2 之间的箱形范围及低于 40 μm 的粒度值为本发明的范围。

实施例 C1 和 C2 中，使用混合物作为二氧化硅的母体。C1 中使用 SiCl_4 (90wt.%)、 MeSiCl_3 (9.8wt.%)和烃(约 0.2wt.%)的混合物，C2 中使用 MeSiCl_3 (85wt.%)、 Me_2SiCl_2 (4.7wt.%)、 MeSiHCl_2 (5.3wt.%)和烃(约 5wt.%)的混合物。利用这些母体的混合物也可以制得本发明的二氧化硅粉末。

表 1 二氧化硅粉末的所需量和物理-化学数据

实施例	加入的水 g/h	SiCl ₄ kg/h	氢气 m ³ /h	空气 m ³ /h	γ	λ	β	BET m ² /g	增稠 mPas	粒度值 μm
A1*	0	4.00	2.10	7.00	1.99	1.79	1.98	218	2640	46.4
A2	90	4.00	2.10	6.85	1.99	1.73	2.19	255	4075	25.0
A3	150	4.00	2.10	6.75	1.99	1.69	2.33	281	4240	26.2
A4	223	4.00	2.10	6.65	1.99	1.65	2.51	317	4435	30.0
A5	380	4.00	2.10	6.30	1.99	1.51	2.88	385	4430	35.0
A6	500	4.00	2.10	6.15	1.99	1.45	3.16	386	4260	38.9
A7*	800	4.00	2.10	5.70	1.99	1.28	3.87	418	2550	48.5
A8*	955	4.00	2.10	5.30	1.99	1.11	4.23	411	2430	56.7
B1*	600	5.18	1.95	5.40	1.43	1.16	1.95	308	2780	44.2
B2*	700	5.18	1.95	5.40	1.43	1.16	2.13	322	2823	41.3
B3	800	5.18	1.95	5.40	1.43	1.16	2.31	336	3289	26.0
B4	900	5.18	1.95	5.40	1.43	1.16	2.49	351	3370	25.0
B5	1000	5.18	1.95	5.40	1.43	1.16	2.68	364	3355	32.0
B6	1100	5.18	1.95	5.40	1.43	1.16	2.86	376	3300	38.0
B7*	1200	5.18	1.95	5.40	1.43	1.16	3.54	378	2760	46.7
C1	250	4.00 ^{a)}	1.95	6.70	1.97	1.26	2.48	310	3300	32.0
C2	800	5.18 ^{b)}	0.55	12.50	1.96	1.05	2.70	282	3050	37.0

*) 参考例: a) 混合物组成: SiCl₄ (90 wt.%), MeSiCl₃ (9.8 wt.%) 和烃(约 0.2 wt.%); b) 混合物组成: MeSiCl₃ (85 wt.%), Me₂SiCl₂ (4.7 wt.%), MeSiHCl₂ (5.3 wt.%) 和烃(约 5 wt.%)

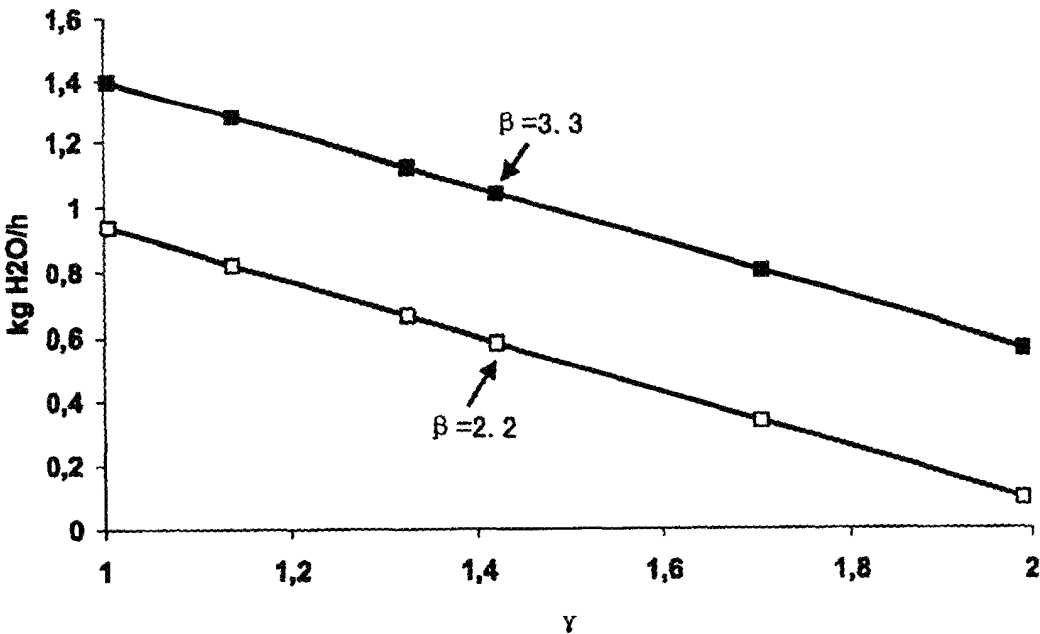


图1

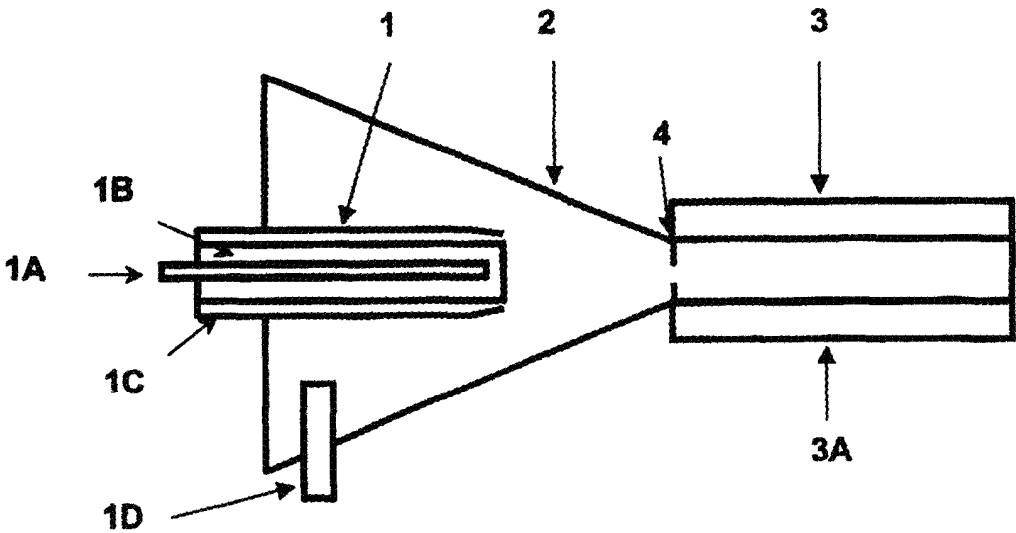


图2

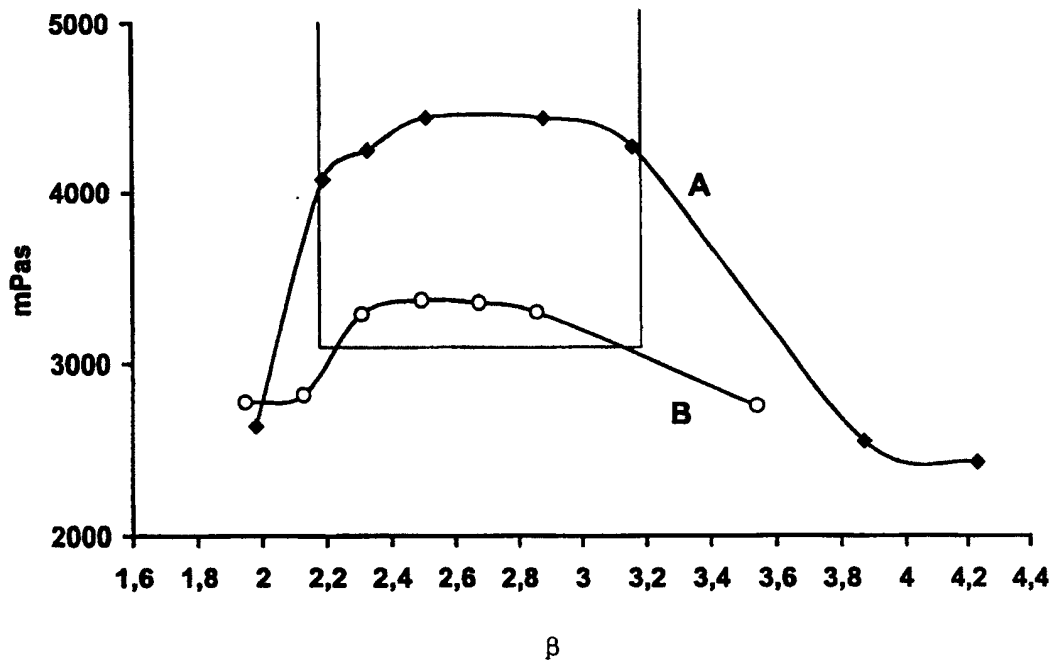


图3-1

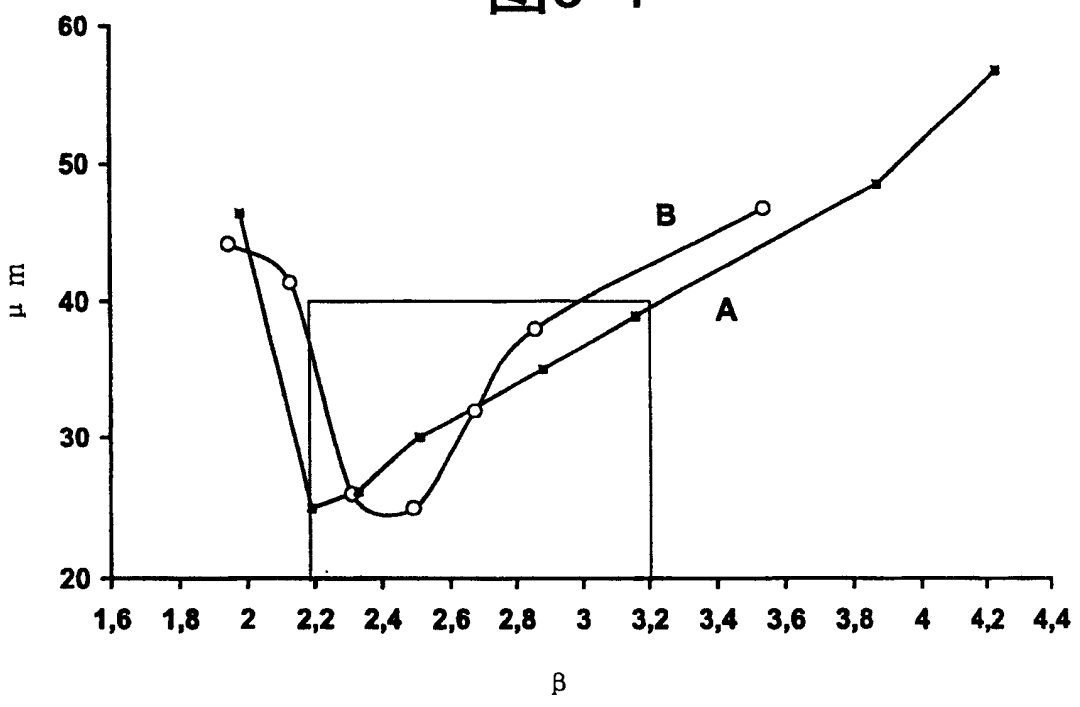


图3-2