



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109195908 A

(43)申请公布日 2019.01.11

(21)申请号 201780027625.9

(22)申请日 2017.04.28

(30)优先权数据

15/146,037 2016.05.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.11.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/030014 2017.04.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/192372 EN 2017.11.09

(71)申请人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 米歇尔·路易莎·奥斯特拉特

(74)专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理
事务所(普通合伙) 11435

代理人 胡少青 郭栋梁

(51)Int.Cl.

C01B 33/18(2006.01)

C01B 13/14(2006.01)

C01F 7/02(2006.01)

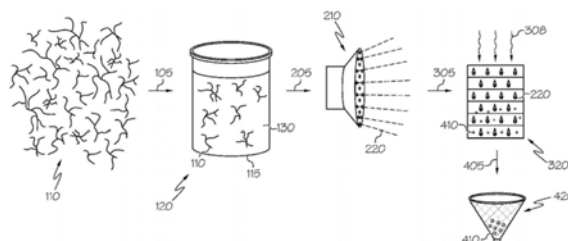
权利要求书2页 说明书15页 附图8页

(54)发明名称

用于加工发烟金属氧化物的方法

(57)摘要

提供了将发烟金属氧化物加工成为球形金属氧化物附聚物的新型方法。所述方法可允许将发烟金属氧化物颗粒(诸如发烟二氧化硅和发烟氧化铝颗粒)加工成为球形形态,以改进处理,同时保留期望的表面积。所述加工可包括提供发烟金属氧化物颗粒,将所述颗粒与液体载体合并以形成悬浮液,使所述悬浮的颗粒的溶液雾化,以及使所述经雾化的液滴经历足以从所述液滴除去所述液体载体的温度范围,以生产含有金属氧化物的附聚。



1. 一种将发烟二氧化硅加工成为二氧化硅附聚的方法,包括:

提供发烟二氧化硅颗粒,其中所述发烟二氧化硅颗粒具有大于约50平方米每克(m^2/g)的第一Brunauer Emmett Teller (BET) 表面积,并且特征为优势支化形态包含5纳米(nm)至50nm初级颗粒,其中平均堆密度小于64千克每立方米(kg/m^3);

将所述发烟二氧化硅颗粒与液体载体合并,以形成悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液,其中所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液包含约2重量百分数(wt%)至约8wt%的所述发烟二氧化硅颗粒;

使所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液雾化,以生产含有二氧化硅的液滴,其中至少大多数所述含有二氧化硅的液滴的特征为液滴直径为约250nm至约100微米(μm),并且发烟二氧化硅颗粒重量百分数为约2wt%至约8wt%;以及

使所述含有二氧化硅的液滴经历约50°C至约1500°C的温度达至少约0.5秒的时间段,以从所述含有二氧化硅的液滴基本上除去所述液体载体,以生产所述二氧化硅附聚,其中基本上所有生产的二氧化硅附聚呈现为所述第一BET表面积的至少约75%的第二BET表面积,并且优势球形形态的特征为平均堆密度大于64 kg/m^3 。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述方法还包括通过过滤或冷凝收集至少大多数所生产的二氧化硅附聚。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述雾化步骤包括气雾化、喷雾干燥、使用超声换能器,或它们的任何组合,以生产所述含有二氧化硅的液滴。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述雾化步骤包括在所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液中注射载气。

5. 如权利要求1所述的方法,其中选择所述液体载体,使得所生产的二氧化硅附聚具有与所提供的发烟二氧化硅颗粒基本上相同的化学组成,其中所述生产的二氧化硅附聚包含小于约2wt%的杂质。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述方法包括掺杂所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液,使得所生产的二氧化硅附聚不具有与所提供的发烟二氧化硅颗粒基本上相同的化学组成。

7. 如权利要求6所述的方法,其中所述掺杂步骤包括选择所述液体载体,向所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液引入载气,或二者,使得所生产的二氧化硅附聚不具有与所提供的发烟二氧化硅颗粒基本上相同的化学组成。

8. 如权利要求1所述的方法,其中基本上所有生产的二氧化硅附聚呈现为所述第一BET表面积的至少约90%的第二BET表面积。

9. 如权利要求1所述的方法,其中所述含有二氧化硅的液滴、所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液或二者包含约3wt%至约6wt%的发烟二氧化硅颗粒。

10. 如权利要求1所述的方法,其中所述经历步骤包括以约3升每分钟(L/min)至约50L/min的流速和约400°C至约1500°C的温度,使所述含有二氧化硅的液滴通过管式炉。

11. 如权利要求1所述的方法,其中所述方法基本上可逆,使得所述二氧化硅附聚可恢复成为悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液。

12. 如权利要求1所述的方法,还包括,

在所述液体载体中再分散所述二氧化硅附聚,以形成悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶

液,其中所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液包含约2wt%至约8wt%的发烟二氧化硅颗粒。

13.一种用于加工发烟金属氧化物的方法,包括:

提供发烟金属氧化物颗粒,其中所述发烟金属氧化物选自自由以下组成的组:SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、CeO₂、B₂O₃、ZrO₂、GeO₂、WO₃、Nb₂O₅,以及它们的组合,其中所述发烟金属氧化物颗粒具有大于约50m²/g的第一Brunauer Emmett Teller (BET) 表面积,并且优势支化形态包含5nm至50nm初级颗粒;

将所述发烟金属氧化物颗粒与液体载体合并,以形成悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液,其中所述悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液包含约2wt%至约8wt%的所述发烟金属氧化物颗粒;

使所述悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液雾化,以生产含有金属氧化物的液滴,其中至少大多数所述含有金属氧化物的液滴的特征为液滴直径为约250nm至约100μm,并且发烟金属氧化物颗粒重量百分数为约2wt%至约8wt%;以及

使所述含有金属氧化物的液滴经历约50℃至约1500℃的温度达至少约0.5秒的时间段,以从所述含有金属氧化物的液滴基本上除去所述液体载体,以生产金属氧化物附聚,其中基本上所有生产的金属氧化物附聚呈现优势球形形态和所述第一BET表面积的至少约75%的第二BET表面积。

14.如权利要求13所述的方法,其中所述发烟金属氧化物颗粒为发烟氧化铝(Al₂O₃)颗粒,并且所生产的金属氧化物附聚为氧化铝附聚。

15.如权利要求13所述的方法,其中所述发烟金属氧化物为包含至少两种选自自由SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、CeO₂、B₂O₃、ZrO₂、GeO₂、WO₃和Nb₂O₅组成的组的金属氧化物的混合氧化物。

16.一种将发烟二氧化硅加工成为二氧化硅附聚的方法,包括:

提供发烟二氧化硅颗粒,其中所述发烟二氧化硅颗粒具有约200m²/g至约600m²/g的第一Brunauer Emmett Teller (BET) 表面积,并且特征为优势支化形态包含5nm至50nm初级颗粒,其中平均堆密度小于64千克每立方米(kg/m³);

将所述发烟二氧化硅颗粒与液体载体合并,以形成悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液,其中所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液包含约2重量百分数(wt%)至约8wt%的所述发烟二氧化硅颗粒;

使所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液雾化,以生产含有二氧化硅的液滴,其中至少大多数所述含有二氧化硅的液滴的特征为液滴直径为约250nm至约100微米(μm),并且发烟二氧化硅颗粒重量百分数为约2wt%至约8wt%;以及

使所述含有二氧化硅的液滴经历约850℃至约1500℃的温度达至少约0.5秒的时间段,以从所述含有二氧化硅的液滴基本上除去所述液体载体,以生产所述二氧化硅附聚,其中基本上所有生产的二氧化硅附聚呈现为所述第一BET表面积的至少约85%的第二BET表面积,并且优势球形形态的特征为平均堆密度大于64kg/m³。

用于加工发烟金属氧化物的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年5月4日提交的、序列号为15/146,037的美国非临时申请的优先权,其通过引用全文结合到本文中来。

背景技术

[0003] 本公开的实施方式一般性涉及用于加工发烟金属氧化物的方法。更具体地,本公开的实施方式涉及用于将呈现占优势地支化形态的发烟金属氧化物加工成为呈现占优势地球形形态的金属氧化物附聚的方法。

发明内容

[0004] 本申请人已认识到,发烟金属氧化物,诸如“发烟二氧化硅”(发烟二氧化硅, SiO_2)和“发烟氧化铝”(发烟氧化铝, Al_2O_3),可用于宽泛的应用,包括用作粘合剂、药物和食品添加剂、美化和皮肤护理产品、油墨调色剂和涂料。在一些实施方式中,发烟金属氧化物为具有高表面积 of 细的白色粉末,当分散在液体或聚合物中时变为无色。它们可非常通用,呈现高纯度,并且可为组合物提供额外的益处,包括,但不限于,增稠性质、抗下垂增强、抗划痕和耐磨、抗腐蚀、抗结块性质、提高的可流动性和提高的吸附。然而,本申请人还已经认识到,在一些实施方式中,发烟金属氧化物可呈现非常高的分形维数和占优势地支化形态,其可能在处理、分配、储存和输送发烟氧化物中产生困难。此外,由于它们倾向于变为空气传播并且可能破裂成为纳米级初级颗粒,发烟金属氧化物可造成严重的吸入风险。因此,本申请人已经认识到持续需要降低吸入风险和发烟金属氧化物的处理困难,而不会牺牲高表面积和其他期望的性质。

[0005] 根据本公开的一种实施方式,提供了一种将发烟二氧化硅加工成为二氧化硅附聚的方法。所述方法可包括提供发烟二氧化硅颗粒,将所述颗粒与液体载体合并以形成悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液,使所述溶液雾化,以及使所述经雾化的液滴经历一温度范围,以除去所述液体载体,并生产所述二氧化硅附聚。所提供的发烟二氧化硅可具有大于约50平方米每克(m^2/g)的BrunauerEmmett Teller (BET) 表面积,包含5纳米(nm)至50nm初级颗粒的优势支化形态,以及小于64千克每立方米(kg/m^3)的平均堆密度。所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液可包含约2重量百分数(wt%)至约8wt%的所述发烟二氧化硅颗粒。类似地,至少大多数所述含有二氧化硅的液滴可具有约250nm至约100微米(μm)的液滴直径,以及发烟二氧化硅颗粒重量百分数为约2wt%至约8wt%。所述液滴可经历约50°C至约1500°C的温度达至少约0.5秒的时间段,以生产二氧化硅附聚。基本上所有生产的二氧化硅附聚可呈现为所述发烟二氧化硅颗粒的所述BET表面积的至少约75%的第二BET表面积,并且可具有优势球形形态,其特征为平均堆密度大于 $64\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0006] 根据本公开的另一实施方式,提供了用于将发烟金属氧化物加工成为金属氧化物附聚的方法。所述方法可包括提供发烟金属氧化物颗粒,将所述颗粒与液体载体合并,以形成悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液,使所述溶液雾化,以及使所述经雾化的液滴经历一

温度范围,以除去所述液体载体,并生产所述金属氧化物附聚。所提供的发烟金属氧化物颗粒可具有大于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积,以及包含 5nm 至 50nm 初级颗粒的优势支化形态。所述悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液可包含约 $2\text{wt}\%$ 至约 $8\text{wt}\%$ 的所述发烟金属氧化物颗粒。类似地,至少大多数所述含有金属氧化物的液滴可具有约 250nm 至约 $100\mu\text{m}$ 的液滴直径,以及发烟金属氧化物颗粒重量百分数为约 $2\text{wt}\%$ 至约 $8\text{wt}\%$ 。所述液滴可经历约 50°C 至约 1500°C 的温度达至少约 0.5 秒的时间段,以生产金属氧化物附聚。基本上所有生产的金属氧化物附聚可呈现为所述发烟金属氧化物颗粒的所述BET表面积的至少约 75% 的第二BET表面积,并且可具有优势球形形态。

[0007] 虽然初步参考一些具体的加工组件构造,本文描述了本公开的观念,但是预期宽泛的加工组件构造将适用于本文公开的加工方法。

附图说明

[0008] 当结合以下附图阅读时,可最好地理解本公开的具体实施方式的以下详细描述,其中同样的结构用同样的参考数字指示,并且其中:

[0009] 图1为根据本文显示和描述的实施方式,用于加工发烟金属氧化物的方法的示意图;

[0010] 图2为根据本文显示和描述的实施方式,含有金属氧化物的液滴的放大的示意图;

[0011] 图3为根据本文显示和描述的实施方式,用于加工发烟金属氧化物的方法的放大的示意图;

[0012] 图4A为根据本文显示和描述的实施方式,含有金属氧化物的液滴的放大的示意图;

[0013] 图4B为含有金属氧化物的液滴的放大的示意图;

[0014] 图4C为含有金属氧化物的液滴的放大的示意图;

[0015] 图5A为含有二氧化硅的液滴的放大的示意图;

[0016] 图5B为含有二氧化硅的液滴的放大的示意图;

[0017] 图5C为根据本文显示和描述的实施方式,含有二氧化硅的液滴的放大的示意图;

[0018] 图6A为通过扫描电子显微镜看到的发烟二氧化硅颗粒的图像;

[0019] 图6B为通过扫描电子显微镜看到的发烟二氧化硅颗粒的图像;

[0020] 图6C为根据本文显示和描述的实施方式,通过扫描电子显微镜看到的二氧化硅附聚的图像;

[0021] 图6D为根据本文显示和描述的实施方式,通过扫描电子显微镜看到的二氧化硅附聚的另一图像;

[0022] 图6E为根据本文显示和描述的实施方式,通过扫描电子显微镜看到的二氧化硅附聚的图像;以及

[0023] 图6F为根据本文显示和描述的实施方式,通过扫描电子显微镜看到的二氧化硅附聚的另一图像。

具体实施方式

[0024] 实施方式的以下描述是示例性和说明性质的,并且不以任何方式旨在限制其应用

或用途。现在将详细参考用于生产金属氧化物附聚的实施方式和方法,其实例在附图中说明。如以上提及的,随时可能,在整个附图中,相同的参考数字将用于指相同或同样的零件。现在将参考附图来描述具体实施方式。

[0025] 图1为根据本公开的实施方式,用于加工发烟金属氧化物的方法的示意图。本文使用的“发烟”指在涉及包含至少一种金属或准金属的挥发性组合物(诸如氢和氧的火焰中)的水解的高温、汽相过程中产生的一个或多个颗粒。例如,发烟二氧化硅可通过热解过程产生,诸如在约1800℃温度下四氯化硅的汽相水解或热解,以生产发烟二氧化硅颗粒,其可包含众多纳米尺寸的初级颗粒,其可聚集和附聚,以形成具有链状结构的较大的簇。发烟金属氧化物颗粒110的商品实例可包括,但不限于,CAB-O-SIL TS-610和ULTRABON 4740发烟二氧化硅(可得自Cabot公司,美国马萨诸塞州波士顿)和AEROSIL发烟二氧化硅和AEROXIDE Alu发烟氧化铝(可得自Evonik公司,德国埃森)。

[0026] 图1描述了方法的示意图,该方法包括提供发烟金属氧化物颗粒110,其可经历合并步骤105,以将发烟金属氧化物颗粒110与液体载体130混合,以形成悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120。在一些实施方式中,发烟金属氧化物颗粒110可包含二氧化硅(SiO_2 ,“二氧化硅”)、氧化铝(Al_2O_3 ,“氧化铝”)、二氧化钛(TiO_2)、二氧化铈(CeO_2)、三氧化二硼(B_2O_3)、二氧化锆(ZrO_2)、二氧化锗(GeO_2)、三氧化钨(WO_3)、五氧化二铌(Nb_2O_5),或它们的组合。或者,可使用其他金属或双金属氧化物。

[0027] 发烟金属氧化物颗粒110可具有大于约50平方米每克(m^2/g)的Brunauer Emmett Teller (BET) 表面积。本文使用的“BET表面积”指金属氧化物颗粒的平均表面积,根据ASTM D-6556,通过BET (Brunauer Emmett Teller (布鲁纳·埃米特·泰勒)) 氮吸收方法测量。在一些实施方式中,发烟金属氧化物颗粒110可具有大于约100 m^2/g 的BET表面积,或大于约150 m^2/g ,或200 m^2/g ,或250 m^2/g 。例如,发烟金属氧化物颗粒110可具有约50 m^2/g 至约650 m^2/g ,或约200 m^2/g 至约600 m^2/g ,或约250 m^2/g 至约650 m^2/g ,或约350 m^2/g 至约650 m^2/g 的BET表面积。在一些实施方式中,发烟金属氧化物颗粒110可具有约50 m^2/g 至约600 m^2/g ,或约50 m^2/g 至约500 m^2/g ,或约50 m^2/g 至约400 m^2/g 的BET表面积。在一些实施方式中,发烟金属氧化物颗粒110具有约150 m^2/g 至约450 m^2/g ,或约250 m^2/g 至约450 m^2/g ,或约200 m^2/g 至约500 m^2/g ,或约350 m^2/g 至约600 m^2/g ,或约300 m^2/g 至约500 m^2/g 的BET表面积。具有高BET表面积可为商业上期望的。此外,具有高BET表面积的发烟金属氧化物颗粒110可允许所生产的金属氧化物附聚410保持发烟金属氧化物颗粒110的高表面积。

[0028] 在一个或多个实施方式中,发烟金属氧化物颗粒110的特征可为优势支化形态,其包含约5纳米(nm)至约50nm初级颗粒。本文使用的“优势支化形态”指其中颗粒的支化的、细分的部分组成颗粒的大多数尺寸表面极端的颗粒。在一些实施方式中,发烟金属氧化物颗粒110可具有约10nm至约50nm,或约15nm至约50nm,或约25nm至约50nm,或约35nm至约50nm,或约10nm至约40nm,或约10nm至约30nm,或约10nm至约20nm,或约25nm至约45nm的初级颗粒。初级颗粒的尺寸可以是重要的,以允许发烟金属氧化物颗粒110足够地被支化,以呈现高BET表面积。平均初级颗粒尺寸应足够高,以允许提高的BET表面积(诸如超过约5nm),但是不应太高(诸如超过约50nm),太高的BET表面积使得发烟金属氧化物颗粒110呈现更多的直链形态而不是支化的。

[0029] 仍参考图1,所提供的发烟金属氧化物颗粒110可经历合并步骤105,在合并步骤中

它们与液体载体130合并,以形成悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120。本文使用的“悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液”指发烟金属氧化物颗粒的悬浮液,其中发烟金属氧化物颗粒110在整个溶液中分散。在一些实施方式中,悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120可为胶态悬浮液,意味着发烟金属氧化物颗粒110可能不能基本上沉降于溶液的底部,但是可保持悬浮液,其中发烟金属氧化物颗粒110在整个溶液中分散。在其他实施方式中,发烟金属氧化物颗粒110可沉降于液体载体130的底部,并且可需要能量(诸如搅拌或超声处理),以在液体载体130中再悬浮发烟金属氧化物颗粒110,以再生悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120。

[0030] 液体载体130可为适于与发烟金属氧化物颗粒110组合以支撑悬浮液的任何液体。在一些实施方式中,液体载体130可为有机或无机溶剂。例如,液体载体130可包含 H_2O ,并且,在一些实施方式中,液体载体130可为水。或者,液体载体130可包含超临界二氧化碳(“scCO₂”)或醇。应理解的是,虽然溶剂称为“液体”载体130,在一些实施方式中,溶剂可包含不具有截然不同的液相或气相的超临界流体。本文使用的“超临界”指在其临界点之上的压力和温度下的物质,使得不存在截然不同的相,并且物质可呈现气体的扩散,同时溶解材料,例如液体。在一些实施方式中,有机溶剂可能不能期望作为液体载体130,由于可能形成挥发性有机化合物(VOCs),其可能是健康有害的。在一些实施方式中,超纯水(包括但不限于蒸馏水或去离子水)可用作液体载体130,以生产具有基本上不变化学组成的所得到的金属氧化物附聚410。超纯水可不与发烟金属氧化物颗粒110反应,并且可蒸发,而不会在所生产的金属氧化物附聚410上留下残余物。可选择液体载体130,使得所生产的金属氧化物附聚410呈现高纯度,使得它们具有与所提供的发烟金属氧化物颗粒110基本上相同的化学组成。在一些实施方式中,所生产的金属氧化物附聚410可包含小于约2wt%的杂质。在其他实施方式中,金属氧化物附聚410可包含小于5wt%杂质,或小于3wt%杂质,或小于1wt%杂质,或小于0.5wt%杂质。

[0031] 在一些实施方式中,所述方法可包括掺杂悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120,使得所生产的金属氧化物附聚410不具有与所提供的发烟金属氧化物颗粒110基本上相同的化学组成。在一些实施方式中,掺杂步骤可包括选择液体载体130,使得所生产的金属氧化物附聚410不具有与所提供的发烟金属氧化物颗粒110基本上相同的化学组成,而是通过引入一种或多种物质而改变。例如,悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120可掺杂有掺杂剂。本文使用的“掺杂剂”指在物质中或之上插入的元素或分子,以改变该物质的化学、电或光学性质。在一些实施方式中,掺杂可导致所生产的金属氧化物附聚410不具有与所提供的发烟金属氧化物颗粒110基本上相同的化学组成。在一些实施方式中,掺杂剂可包含以非常低量插入的痕量杂质,以改变所生产的金属氧化物附聚410的化学、电或光学性质。液体载体130可包含一种或多种掺杂剂,诸如两种或更多种、或三种或更多种掺杂剂。在一些实施方式中,掺杂步骤可包括向悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120引入载气,使得所生产的金属氧化物附聚410不具有与所提供的发烟金属氧化物颗粒110基本上相同的化学组成。在一些实施方式中,可向悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120引入一种或多种载气,以掺杂所生产的金属氧化物附聚410。所述气体可包括,但不限于,氮气、硅烷、光气,或它们的组合。固体掺杂剂可包括,例如,半导体量子点或其他胶态纳米颗粒。液体掺杂剂可包括溶解的金属盐,诸如 $AgNO_3$ 、 $NaCl$ 或 $Al(NO_3)_3$ 。

[0032] 仍参考图1,显示悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120封闭在容器115中。不需要容器115,但是可促进发烟金属氧化物颗粒110和液体载体130的合并。如果所述方法以较小规模进行,则容器115可为烧杯或烧瓶,或者如果所述方法以较大的工业规模进行,则容器115可为桶、鼓式容器、大桶或反应器。

[0033] 悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120可包含约2wt%至约8wt%的发烟金属氧化物颗粒110。在一些实施方式中,悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120可包含约4wt%至约8wt%,或约3wt%至约8wt%,或约2wt%至约7wt%,或约3wt%至约6wt%,或约4wt%至约7wt%,或约5wt%至约7wt%的悬浮在液体载体130中的发烟金属氧化物颗粒110。悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120可包含约6wt%的发烟金属氧化物颗粒110,或可包含约1.5wt%,或约2wt%,或约3wt%,或约5wt%,或约7wt%,或约10wt%,或约12wt%的发烟金属氧化物颗粒110。

[0034] 如在图1中显示的,所述方法可包括使悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120雾化,以生产含有金属氧化物的液滴220。在雾化步骤205过程中,雾化器210可使悬浮的发烟金属氧化物颗粒120雾化,以生产含有金属氧化物的液滴220。在一些实施方式中,雾化器210可为气雾化器、喷雾干燥器、喷雾喷嘴、超声换能器、喷雾器、气溶胶喷雾机或其他雾化手段。雾化步骤205可包括气雾化、喷雾干燥、使用超声换能器或它们的任何组合,以生产含有金属氧化物的液滴220。在生产期望的含有金属氧化物的液滴220尺寸中,所用的雾化器210的类型可以是重要的。在一些实施方式中,雾化可包括在悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120中注射载气。在一些实施方式中,载气可选自由氮气、氩气、空气、氦气或它们的组合组成的组。在一些实施方式中,载气可为一种或多种惰性气体或多种气体的组合。在一些实施方式中,载气可含有一种或多种反应性气体。

[0035] 在一些实施方式中,经雾化的含有金属氧化物的液滴220的特征可为约250nm至约100微米(μm)的液滴直径。在其他实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可具有约250nm至约50 μm ,或约250nm至约10 μm ,或约250nm至约1 μm ,或约250nm至约500nm的液滴直径。在一个或多个实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可具有约300nm至约50 μm ,或约500nm至约50 μm ,或约1 μm 至约50 μm ,或约5 μm 至约50 μm ,或约15 μm 至约50 μm 的液滴直径。含有金属氧化物的液滴220可具有约300nm至约5 μm ,或约500nm至约5 μm ,或约1 μm 至约25 μm ,或约250nm至约500nm,或约250nm至约750nm的液滴直径。液滴尺寸对发烟金属氧化物颗粒110的重排可以是重要的。可需要含有金属氧化物的液滴220足够大,以允许发烟金属氧化物颗粒110重排,但是不能太大,使得发烟金属氧化物颗粒110彼此间隔太远,这样可需要大量的能量来移动或重排发烟金属氧化物颗粒110。

[0036] 在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220的特征可为发烟金属氧化物颗粒110重量百分数为约2wt%至约8wt%。发烟金属氧化物颗粒110可或者包含约4wt%至约8wt%,或约3wt%至约8wt%,或约2wt%至约7wt%,或约3wt%至约7wt%,或约4wt%至约7wt%,或约5wt%至约7wt%发烟金属氧化物颗粒110。例如,含有金属氧化物的液滴220可包含约6wt%发烟金属氧化物颗粒110,或可包含约2wt%,或约3wt%,或约6wt%,或约7wt%,或约10wt%,或约12wt%发烟金属氧化物颗粒110。在含有金属氧化物的液滴220中发烟金属氧化物颗粒110的量对于生产金属氧化物附聚410可以是重要的,由于需要提高量的能量来重排发烟金属氧化物颗粒110,太多的发烟金属氧化物颗粒110可能不能适当地重

排成为球形形态。同样,太少的发烟金属氧化物颗粒110可能不足以重排成为球形形态,因此可保持支化,并且与起始发烟金属氧化物颗粒110基本上未变化。

[0037] 再次参考图1,含有金属氧化物的液滴220可经历约50℃至约1500℃的温度达至少约0.5秒的时间段,以从含有金属氧化物的液滴220基本除去液体载体130,以生产金属氧化物附聚410。在一些实施方式中,所述经历可为其中除去液体载体130的干燥步骤305。在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可在约50℃至约1400℃,或约50℃至约1200℃,或约50℃至约1000℃的温度下经历热量308。在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可在至少约800℃,至少约850℃,至少约900℃,至少约1000℃,或至少约1200℃的温度下经历热量308。在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可经历约800℃至约1500℃,或约850℃至约1500℃,或约850℃至约1200℃,或约650℃至约1400℃,或约450℃至约1400℃,或约250℃至约1400℃,或约150℃至约1400℃的温度。其中含有金属氧化物的液滴220经历的温度范围可以是新的,由于通常,发烟金属氧化物颗粒110不在高温下加工,由于它们可结晶或烧结,产生通常不可逆的结晶化合物,由于结晶结构高度有序的性质而可能不能呈现提高的BET表面积或更加球形地烧结的颗粒的降低的表面积。不束缚于理论,本发明的方法可包括在极高温下干燥含有金属氧化物的液滴220而没有结晶的风险,归因于独特的雾化步骤,含有金属氧化物的液滴220尺寸,在每一个含有金属氧化物的液滴220中发烟金属氧化物颗粒110的浓度,以及用于从含有金属氧化物的液滴220干燥液体载体130的时间和温度的量。在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可经历所述温度达至少约0.5秒,1秒,或至少约2秒,或至少约3秒,或至少约5秒,或至少约30秒,或至少约1分钟的时间段。在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可经历所述温度达至少约2分钟,或至少约3分钟,或至少约5分钟的时间段。需要的时间的量可取决于所用的温度和生产的液滴的尺寸。在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可经历所述温度达至少约0.5秒的时间段,以允许发烟金属氧化物颗粒110在含有金属氧化物的液滴220内部重排,如果施用热量308小于0.5秒,诸如快速加热,则可能不发生重排。

[0038] 不束缚于理论,在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可包含发烟金属氧化物颗粒110,当经历前面提及的温度范围时,其可在含有金属氧化物的液滴220内部重排。一旦干燥液体载体130,可形成金属氧化物附聚410,其形态可占优势地为球形。本文使用的“优势球形形态”指不含大于约5nm的支化部分并且在大多数颗粒的尺寸表面极端呈现圆形形状的颗粒。

[0039] 在一些实施方式中,基本上所有生产的金属氧化物附聚410可呈现优势球形形态,以及BET表面积,其为发烟金属氧化物颗粒110的BET表面积的至少约75%。在一些实施方式中,金属氧化物附聚410可呈现为发烟金属氧化物颗粒110的BET表面积的至少约80%,或至少约85%,或至少约90%,或至少约95%的BET表面积。由于它们占优势地球形形态,当与发烟金属氧化物颗粒110相比时,所生产的金属氧化物附聚410可具有降低的气雾化倾向。金属氧化物附聚410可能不能造成严重的吸入风险,并且可更容易地处理和加工,而不会引起额外的健康风险。金属氧化物附聚410可保持发烟金属氧化物颗粒110的无定形化学性质,使得发烟金属氧化物颗粒110的化学组成和纯度以及性质基本上在所生产的金属氧化物附聚410中保持。

[0040] 在一些实施方式中,所述方法还可包括收集步骤405,其中通过过滤、冷凝或其他

手段收集金属氧化物附聚410或至少大多数所生产的金属氧化物附聚410。应理解的是,在一个或多个实施方式中,可能不需要收集步骤405。在一些实施方式中,可使用过滤器420来收集金属氧化物附聚410。过滤器420可包含袋式过滤器、真空过滤器、筛网、膜或分离和收集金属氧化物附聚410的任何其他手段。虽然过滤器420性质上描述为圆锥形,其可是布氏(Büchner)或赫氏(Hirsch)漏斗的代表,应理解的是,过滤器420可包含本领域技术人员已知的任何尺寸或形状。或者或此外,金属氧化物附聚410可经由冷凝来收集,诸如通过冷凝收集器、通过压紧或通过旋风分离器。

[0041] 在一个或多个实施方式中,加工方法可以是基本上可逆的,使得金属氧化物附聚410可恢复成为悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120。在一些实施方式中,所述方法可包括在液体载体130中再分散金属氧化物附聚410,以形成悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120。在一些实施方式中,液体载体130可包含水、溶剂或多种液体的混合物。如以上讨论的,液体载体130可为有机或无机溶剂。

[0042] 现在参考图2,图2为根据本文显示和描述的实施方式,用于加工发烟金属氧化物的方法的放大的示意图。不束缚于理论,图2描述了当发烟金属氧化物颗粒110重排以生产金属氧化物附聚410时,含有金属氧化物的液滴220的重排步骤315、325、335。应理解的是,虽然含有金属氧化物的液滴220描述为泪滴形状,但是含有金属氧化物的液滴220可为任何形状,诸如性质上球形。在一些实施方式中,重排步骤315、325、335可在雾化步骤205之后发生,如在图1中显示的。

[0043] 在一个或多个实施方式中,紧接着雾化步骤205,可将发烟金属氧化物颗粒110在液体载体130中分散。接着雾化,发烟金属氧化物颗粒110可开始经历第一重排步骤315。在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220刚一经历约50°C至约1500°C的温度,如以上讨论的,可开始第一重排步骤315。不束缚于理论,在第一重排步骤315中,发烟金属氧化物颗粒110可开始重排和致密化。通过时间推移、提高温度或二者,含有金属氧化物的液滴220可经历第二重排步骤325,甚至可经历最终的重排步骤335,以在经历致密化步骤345成为球形形态之前进一步重排。在一些实施方式中,可在致密化步骤345过程中,或在致密化步骤345之后,基本上除去液体载体130。在一些实施方式中,可通过蒸发从含有金属氧化物的液滴220除去液体载体130,其可包括向含有金属氧化物的液滴220施用热量308。在其他实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可被汽化,与所生产的金属氧化物附聚410化学或物理分离,或者,在一些实施方式中,可进一步反应,以形成气态物类。去除液体载体130在图2中用虚线表示。刚一去除液体载体130,可生产金属氧化物附聚410。在图2中显示的在金属氧化物附聚410上的同心圆形线用于描述金属氧化物附聚410的球形形态。此外,应理解的是,重排步骤315、325、335可同时发生,并且为了容易理解重排过程仅描述为单独的形成步骤。

[0044] 现在参考图3,图3为根据本文显示和描述的实施方式用于加工发烟金属氧化物的方法的示意图,作为较大规模、工业化过程描述。和图1一样,悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120可包含在容器115中。悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120可通过雾化器210雾化,以生产含有金属氧化物的液滴220。在一些实施方式中,可在悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120中注射载体235,以推进溶液通过雾化器210。在一些实施方式中,载体235可为注射的空气、液体气溶胶或载气,诸如氦气、氩气、空气或氮气。虽然氢气可以是合适的,由于爆炸忧虑,其可能不是期望的。在雾化后,含有金属氧化物的液滴220可继续至干燥器

318、至加热器328或至二者。干燥器318可仅提供约环境室温(诸如,约21℃)的空气,加热器328不同,其可供应热量308,以从含有金属氧化物的液滴220除去溶剂。在一些实施方式中,加热器328可为管式炉,其中一个或多个加热线圈330可用于产生热量308。在一些实施方式中,经历步骤可包括使含有金属氧化物的液滴220通过管式炉。在一些实施方式中,含有金属氧化物的液滴220可以约0.1升每分钟(L/min)至约500L/min的流速通过炉。或者,流速可为约1L/min至约5L/min,或约3L/min至约25L/min。流速可为约5L/min,约25L/min,约50L/min,约100L/min,约250L/min,或约500L/min。在一些实施方式中,加热器328可使用电加热、红外加热、对流加热、潜没加热、水力加热或其他加热手段。

[0045] 在一些实施方式中,载体235可用于推进含有金属氧化物的液滴220通过干燥器318、加热器328或二者。载体235可为载气,如以上讨论的,其可包含氮气、氦气、氢气、氩气、空气、它们的组合,或其他惰性或反应性气体。可在悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液120、含有金属氧化物的液滴220或二者中注射载体235。在一些实施方式中,注射载体235可有助于移动颗粒贯穿加工零件。在一个或多个实施方式中,或者或此外,可施加真空437,以推进含有金属氧化物的液滴220通过干燥器318、加热器328,或至过滤器420,其可收集金属氧化物附聚410。如以上提及的,在一些实施方式中,金属氧化物附聚410可能不被过滤,但是可通过其他手段收集。

[0046] 现在参考图4,图4为根据本文显示和描述的实施方式,用于加工发烟金属氧化物的方法的放大的示意图。图4显示经历干燥步骤305的三种含有金属氧化物的液滴220。图4A描述了在根据本文显示和描述的实施方式的、在一温度和时间量下发生的干燥步骤305,诸如参考图1上述讨论的温度和时间范围,其成功地生产金属氧化物附聚410。

[0047] 图4B描述了一种其中含有金属氧化物的液滴220太快或在太高温下经历干燥步骤305的方法。例如,在图4B中的含有金属氧化物的液滴220可干燥小于0.5秒,或在超过1500℃的温度下干燥,诸如经历快速加热。因为液体载体130干燥太快,发烟金属氧化物颗粒110不具有足够的时间重排和聚结成为期望的金属氧化物附聚410。如在图4A中显示的,并且如以上讨论的,金属氧化物附聚410可具有优势球形形态。不像期望的金属氧化物附聚物,在4B中生产的金属氧化物簇412可能不具有占优势地球形形态。在一些实施方式中,金属氧化物簇412可继续呈现与发烟金属氧化物颗粒110类似的占优势地分支形态,具有约5nm至约50nm平均初级颗粒。

[0048] 图4C描述了一种其中含有金属氧化物的液滴220在太低的温度下经历干燥步骤305的方法。在太低的温度下,诸如小于约50℃的温度,在含有金属氧化物的液滴220中的发烟金属氧化物颗粒110可以太慢的速率重排。在一些实施方式中,降低的温度可引起液体载体130不能完全被除去,引起发烟金属氧化物颗粒110保持为悬浮液。当收集时,这些金属氧化物簇412可能不能呈现或保持球形结构,并且金属氧化物簇412恢复至发烟金属氧化物颗粒110的其初始几何形状。虽然可发生一些致密化,与期望的金属氧化物附聚410相比,生产的金属氧化物簇412可能不具有宣称的球形形态或高的堆密度。

[0049] 图5为用于加工发烟二氧化硅的方法的放大的示意图。图5显示在含有二氧化硅的液滴221内发烟二氧化硅颗粒111的浓度的重要性,如以前讨论的。虽然图5描述了二氧化硅,应理解的是可使用任何金属或双金属氧化物。图5A描述了经历干燥步骤305的三种含有二氧化硅的液滴221。如在图5A中显示的,如果含有二氧化硅的液滴221不包含足够支化的

发烟二氧化硅颗粒111,诸如初级颗粒尺寸为约5nm至约50nm的发烟二氧化硅颗粒111,如以前讨论的,可能不能生产二氧化硅附聚411。反而,可形成二氧化硅簇412,如在图5A中显示的,其可能不能呈现球形形态,而是可保持初始发烟二氧化硅颗粒111的支化形态,或如在图5B中显示的,可形成二氧化硅纳米颗粒聚集体414,其可能不能保持高BET表面积。

[0050] 在图5B中,与图5A一样,如果含有二氧化硅的液滴221不包含足够支化的发烟二氧化硅颗粒111,诸如纳米级二氧化硅颗粒112,则可能不能生产二氧化硅附聚411。反而,可生产二氧化硅纳米颗粒聚集体414,其不呈现期望的BET表面积,而是可为具有小BET表面积的光滑的纳米级颗粒。不能保持如所生产的二氧化硅附聚411呈现的期望的BET表面积,诸如起始发烟二氧化硅颗粒111的BET表面积的至少约75%的BET表面积,所生产的二氧化硅纳米颗粒聚集体414可能不是商业上期望的。

[0051] 相反,图5C描述了通过本文显示和描述的方法生产的二氧化硅附聚411的生产。在图5C中,提供了发烟二氧化硅颗粒111,其中发烟二氧化硅颗粒111具有大于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积,并且特征为优势支化形态包含5nm至50nm初级颗粒,其中平均堆密度小于64千克每立方米(kg/m^3)。在一个或多个实施方式中,发烟二氧化硅颗粒111的特征可为平均堆密度小于64千克每立方米(kg/m^3),其等于约4磅每立方英尺(lbs/ft^3)。本文使用的“平均堆密度”指单位体积疏松材料(诸如金属氧化物颗粒)的平均重量比上相同体积的水,以千克每立方米(kg/m^3)或磅每立方英尺(lbs/ft^3)计。发烟二氧化硅颗粒111具有可小于 $60\text{kg}/\text{m}^3$,或小于 $55\text{kg}/\text{m}^3$,或小于 $50\text{kg}/\text{m}^3$,或小于 $45\text{kg}/\text{m}^3$,或小于 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 的平均堆密度。发烟金属氧化物颗粒110可具有 $45\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $64\text{kg}/\text{m}^3$,或 $45\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $60\text{kg}/\text{m}^3$,或 $45\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $55\text{kg}/\text{m}^3$,或 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $64\text{kg}/\text{m}^3$,或 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $60\text{kg}/\text{m}^3$,或 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $55\text{kg}/\text{m}^3$,或 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $50\text{kg}/\text{m}^3$,或 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $45\text{kg}/\text{m}^3$ 的平均堆密度。发烟二氧化硅颗粒111可具有小于 $31\text{lbs}/\text{ft}^3$,小于 $21\text{lbs}/\text{ft}^3$,或小于 $11\text{lbs}/\text{ft}^3$ 的平均堆密度。起始发烟二氧化硅颗粒111的堆密度可提供足够的支化,因此,提高的BET表面积,如以上讨论的。如果起始发烟二氧化硅颗粒111具有太高的平均堆密度,诸如超过约 $64\text{kg}/\text{m}^3$ 的平均堆密度,则发烟金属氧化物颗粒110可能太致密而不能适当重排和聚结成为期望的二氧化硅附聚411。

[0052] 再次参考图5C,发烟二氧化硅颗粒111可与液体载体130合并,以形成悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液121。悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液121可包含约2wt%至约8wt%的发烟二氧化硅颗粒111,并且可雾化,以生产含有二氧化硅的液滴221。至少大多数含有二氧化硅的液滴221的特征可为约250nm至约 $100\mu\text{m}$ 的液滴直径,以及约2wt%至约8wt%的发烟二氧化硅颗粒111重量百分数。含有二氧化硅的液滴221可经历约 50°C 至约 1500°C 的温度达至少约0.5秒的时间段,以从含有二氧化硅的液滴221基本除去液体载体130,以生产二氧化硅附聚411。基本上所有生产的二氧化硅附聚411可呈现为发烟二氧化硅颗粒111的BET表面积的至少约75%的BET表面积,以及特征为大于 $64\text{kg}/\text{m}^3$ 的平均堆密度的优势球形形态。

[0053] 图6A至6F为根据本文显示和描述的方法加工之前的发烟二氧化硅颗粒111,以及通过本文显示和描述的方法生产的所生产的二氧化硅附聚物411的扫描电子显微镜(SEM)图像。图6A和6B为发烟二氧化硅颗粒111的SEM图像。应理解的是,虽然描述了发烟二氧化硅颗粒111,但是可使用任何发烟金属氧化物颗粒110。如在图6A和6B中显示的,发烟二氧化硅颗粒111为极度分形和高度支化的。不束缚于理论,发烟二氧化硅颗粒111的支化性质可产生“多灰尘的”环境,由于颗粒容易气雾化,其可产生吸入危害。发烟二氧化硅颗粒111可能

破裂成为它们的初级纳米级颗粒,可加剧气雾化倾向,特别是当暴露于表面活性剂和液体作用力时,诸如在人体,更特别是在肺中的那些液体。在处理和运输发烟二氧化硅颗粒111过程中,发烟二氧化硅颗粒111的多灰尘的性质可造成严重的健康风险,可需要采用手段来降低吸入危害,诸如需要在该区域中的个人佩戴面具。

[0054] 图6C、6D、6E和6F显示根据本文显示和描述的实施方式加工发烟二氧化硅的方法的显著形态学效果。如在图6C、6D、6E和6F中显示的,所生产的二氧化硅附聚411具有占优势的球形形态。图6C、6D、6E和6F的SEM图像进一步描述所生产的二氧化硅附聚411保持至少很大一部分起始发烟二氧化硅颗粒111的BET表面积的能力,由于二氧化硅附聚411可能不光滑,以提供提高的BET表面积。

[0055] 对于本领域技术人员来说显而易见的是,在不偏离要求保护的的主题的精神和范围下,可对本文描述的实施方式各种修改和变化。因此,旨在说明书涵盖本文描述的各种实施方式的修改和变化,只要这些修改和变化落入所附权利要求和它们的等同物的范围内。

[0056] 实施例

[0057] 为了使实施方式可更容易理解,参考以下实施例,实施例旨在说明本文公开和描述的实施方式。实施例不以任何方式限制其范围。

[0058] 根据本文显示和描述的实施方式加工发烟二氧化硅(二氧化硅, SiO_2),以生产具有球形形态的二氧化硅附聚物。如在以下表1中描述的,将商业上可得自Evonik和Strem Chemicals的发烟二氧化硅与去离子水混合,以形成悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液。使用超声换能器使溶液雾化。变化液滴尺寸,以生产期望%wt的固体发烟二氧化硅颗粒,存在于液滴中。通过使液体气溶胶流动通过管式炉达以下列举的时间和温度,以不同的停留时间和流速将液滴干燥,以除去去离子水。

[0059] Evonik和Strem发烟二氧化硅的BET表面积列举为约 $200\text{m}^2/\text{g}$,然而测量起始发烟二氧化硅颗粒的BET在 207 和 $214\text{m}^2/\text{g}$ 之间。对于在表3中描述的BET表面积保留百分数,最高测量值 $214\text{m}^2/\text{g}$ 用于确保精度。通过x-射线衍射分析,所有所得到的二氧化硅附聚的特征为无定形。值得注意的是,如以下在表3中显示的,所得到的二氧化硅附聚物全部保持格外高的BET表面积,其中一些样品超过90%BET表面积保留。如在对比实施例3中显示的,如果在经雾化的液滴中固体的重量百分数太低,诸如低于2wt%,如以上讨论的,所生产的附聚物的BET表面积可能不能保持起始发烟氧化物的BET表面积的75%。

[0060] 表1:将发烟二氧化硅加工成为二氧化硅附聚物

[0061]

样品名称	发烟金属氧化物	发烟二氧化硅(g)	DI水(g)	在液滴中 %wt 固体	停留时间(s)	流速(L/min)	温度($^{\circ}\text{C}$)	发烟氧化物的 BET (m^2/g)	产物的 BET (m^2/g)
实施例 1	二氧化硅 ¹	64	1000	6	1.39	5	1000	207-214	196.5

[0062]

实施例 2	二氧化硅 ¹	64	1000	6	1.39	5	1400	207-214	182.4
对比实施例 3	二氧化硅 ¹	15.95	1000	1.5	3.17	30	1000	207-214	133.2
实施例 4	二氧化硅 ¹	31.9	1000	3	3.17	30	1000	207-214	203.2

[0063] ¹Strem Chemicals发烟二氧化硅,0.012微米,200BET表面积(m²/g)

[0064] 类似地,发烟氧化铝也根据本文显示和描述的方法的实施方式加工。将商业上可得自Evonik Chemicals的发烟氧化铝与去离子水混合,以形成悬浮的发烟氧化铝颗粒的溶液。使用超声换能器使溶液雾化。变化液滴尺寸,以生产期望%wt的固体发烟氧化铝颗粒,存在于液滴中。通过使液体气溶胶流动通过管式炉达以下列举的时间和温度,以不同的停留时间和流速将液滴干燥,以除去去离子水。通过x-射线衍射分析,所有得到的氧化铝附聚的特征为无定形。值得注意的是,如以下在表3中显示的,所得到的氧化铝附聚物全部保持格外高的BET表面积,其中一些样品超过90%BET表面积保留。

[0065] 表2:将发烟氧化铝加工成为氧化铝附聚物

[0066]

样品	发烟金属氧化物	发烟氧化铝(g)	DI 水(g)	在液滴中%wt固体	停留时间(s)	流速(L/min)	温度(°C)	发烟氧化物的 BET (m ² /g)	产物的 BET (m ² /g)
实施例 5	氧化铝 ²	63.8	1000	6	1.39	5	1000	126	130.9
实施例 6	氧化铝 ²	63.8	1000	6	1.39	5	1400	126	104.3

[0067] ²Evonik Aeroxide Alu130,110-150BET表面积(m²/g)

[0068] 最后,还根据本文显示和描述的方法的实施方式加工发烟金属氧化物的混合物。将商业上可得自Evonik Chemicals的发烟氧化铝和商业上可得自Sigma Aldrich和Evonik Chemicals的发烟二氧化硅与去离子水混合,以形成悬浮的发烟氧化物颗粒的溶液。使用超声换能器使溶液雾化。变化液滴尺寸,以生产期望%wt的固体发烟混合氧化物颗粒,存在于液滴中。通过使液体气溶胶流动通过管式炉达以下列举的时间和温度,以不同的停留时间和流速将液滴干燥,以除去去离子水。通过x-射线衍射分析,所有得到的混合氧化物附聚的特征为无定形。值得注意的是,如以下在表3中显示的,所得到的混合氧化物附聚物均保持格外高的BET表面积,其中一些样品超过80%BET表面积保留。

[0069] 表3:将混合金属氧化物加工成为金属氧化物附聚物

[0070]

样品	发烟金属 氧化物	发烟二 氧化硅 (g)	发烟氧 化铝 (g)	比率 (SiO ₂ : Al ₂ O ₃)	DI 水 (g)	在 液 滴中 %wt 固体	停留 时间 (s)	流速 (L/min)	温度 (°C)	产 物 的 BET (m ² /g)
实施 例 7	二氧化硅 ³ & 氧化铝 ⁴	47.4	0.967	98:2	1564	3	1.39	5	1000	315.9
实施 例 8	二氧化硅 ⁵ & 氧化铝 ⁴	49.95	2.629	95:5	1700	3	7.61	12.5	1000	336.8
实施 例 9	二氧化硅 ⁵ & 氧化铝 ⁴	49.95	2.629	95:5	1700	3	3.81	25	1000	363.1

[0071] ³Sigma-Aldrich发烟二氧化硅,0.007微米,395±25BET表面积 (m²/g)[0072] ⁴Evonik Aerioxide Alu 130,110-150BET表面积 (m²/g)[0073] ⁵Evonik Aerosil发烟二氧化硅,350-410BET表面积 (m²/g)

[0074] 表4:BET表面积保留

[0075]

样品	起始BET表面积 (m ² /g)	终止BET表面积 (m ² /g)	%BET表面积保留
实施例1	高达214	196.5	91.82%
实施例2	高达214	182.4	85.23%
实施例3	高达214	133.2	62.24%
实施例4	高达214	203.2	94.95%
实施例5	高达150	130.9	87.27%
实施例6	126	104.3	82.78%
实施例7	高达415	315.9	76.12%
实施例8	高达410	336.8	82.15%
实施例9	高达410	363.1	88.56%

[0076] 如在表4中显示的,本公开的方法可允许生产呈现占优势地球形形态的金属氧化物附聚,以降低通过发烟金属氧化物颗粒表现的吸入风险,但是保持它们的发烟配对物期望的性质,诸如高BET表面积。如以上显示的,所生产的金属氧化物附聚物可具有至少约75%,至少约80%,至少约85%,至少约90%,或甚至至少约95%的BET表面积保留。

[0077] 本公开的第一方面指向一种将发烟二氧化硅加工成为二氧化硅附聚的方法,所述方法包括:提供发烟二氧化硅颗粒,其中所述发烟二氧化硅颗粒具有大于约50平方米每克 (m²/g) 的第一Brunauer Emmett Teller (BET) 表面积,并且特征为优势支化形态包含5纳米 (nm) 至50nm初级颗粒,其中平均堆密度小于64千克每立方米 (kg/m³);将所述发烟二氧化硅颗粒与液体载体合并,以形成悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液,其中所述悬浮的发烟二氧

化硅颗粒的溶液包含约2重量百分数(wt%)至约8wt%的所述发烟二氧化硅颗粒;使所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液雾化,以生产含有二氧化硅的液滴,其中至少大多数所述含有二氧化硅的液滴的特征为约250nm至约100微米(μm)的液滴直径,以及发烟二氧化硅颗粒重量百分数为约2wt%至约8wt%;以及使所述含有二氧化硅的液滴经历约50℃至约1500℃的温度达至少约0.5秒的时间段,以从所述含有二氧化硅的液滴基本除去所述液体载体,以生产所述二氧化硅附聚,其中基本上所有生产的二氧化硅附聚呈现为所述第一BET表面积的至少约75%的第二BET表面积,并且优势球形形态的特征为平均堆密度大于 $64\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0078] 本公开的第二方面包括第一方面,其中所述方法还包括通过过滤或冷凝收集至少大多数所生产的二氧化硅附聚。

[0079] 本公开的第三方面包括第一方面,其中所述雾化步骤包括气雾化、喷雾干燥、使用超声换能器,或它们的任何组合,以生产所述含有二氧化硅的液滴。

[0080] 本公开的第四方面包括第一方面,其中所述雾化步骤包括在所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液中注射载气。

[0081] 本公开的第五方面包括第四方面,其中所述载气选自自由以下组成的组:氮气、空气或它们的组合。

[0082] 本公开的第六方面包括第一方面,其中选择所述液体载体,使得所生产的二氧化硅附聚具有与所提供的发烟二氧化硅颗粒基本上相同的化学组成,其中所生产的二氧化硅附聚包含小于约2wt%的杂质。

[0083] 本公开的第七方面包括第一方面,其中所述液体载体包含 H_2O 。

[0084] 本公开的第八方面包括第一方面,其中所述方法包括掺杂所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液,使得所生产的二氧化硅附聚不具有与所提供的发烟二氧化硅颗粒基本上相同的化学组成。

[0085] 本公开的第九方面包括第八方面,其中所述掺杂步骤包括选择所述液体载体,使得所生产的二氧化硅附聚不具有与所提供的发烟二氧化硅颗粒基本上相同的化学组成。

[0086] 本公开的第十方面包括第八方面,其中所述掺杂步骤包括向所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液引入载气,使得所生产的二氧化硅附聚不具有与所提供的发烟二氧化硅颗粒基本上相同的化学组成。

[0087] 本公开的第十一方面包括第一方面,其中所述发烟二氧化硅颗粒具有约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的第一BET表面积。

[0088] 本公开的第十二方面包括第一方面,其中基本上所有生产的二氧化硅附聚呈现为所述第一BET表面积的至少约90%的第二BET表面积。

[0089] 本公开的第十三方面包括第一方面,其中所述含有二氧化硅的液滴包含约3wt%至约6wt%的发烟二氧化硅颗粒。

[0090] 本公开的第十四方面包括第一方面,其中所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液包含约3wt%至约6wt%的发烟二氧化硅颗粒。

[0091] 本公开的第十五方面包括第一方面,其中所述含有二氧化硅的液滴包含约6wt%的发烟二氧化硅颗粒。

[0092] 本公开的第十六方面包括第一方面,其中所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液包含约6wt%的发烟二氧化硅颗粒。

[0093] 本公开的第十七方面包括第一方面,其中所述含有二氧化硅的液滴经历约400℃至约1500℃的温度。

[0094] 本公开的第十八方面包括第一方面,其中所述经历步骤包括使所述含有二氧化硅的液滴通过管式炉。

[0095] 本公开的第十九方面包括第十八方面,其中所述经历步骤包括使所述含有二氧化硅的液滴以约3升每分钟(L/min)至约50L/min的流速通过管式炉。

[0096] 本公开的第二十方面包括第一方面,其中所述方法基本上可逆,使得所述二氧化硅附聚可恢复成为悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液。

[0097] 本公开的第二十一方面包括第一方面,还包括,在所述液体载体中再分散所述二氧化硅附聚,以形成悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液,其中所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液包含约2wt%至约8wt%的发烟二氧化硅颗粒。

[0098] 本公开的第二十二方面指向一种用于加工发烟金属氧化物的方法,所述方法包括:提供发烟金属氧化物颗粒,其中所述发烟金属氧化物选自自由以下组成的组:SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、CeO₂、B₂O₃、ZrO₂、GeO₂、WO₃、Nb₂O₅,以及它们的组合,其中所述发烟金属氧化物颗粒具有大于约50m²/g的第一Brunauer Emmett Teller (BET) 表面积,以及包含5nm至50nm初级颗粒的优势支化形态;将所述发烟金属氧化物颗粒与液体载体合并,以形成悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液,其中所述悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液包含约2wt%至约8wt%的所述发烟金属氧化物颗粒;使所述悬浮的发烟金属氧化物颗粒的溶液雾化,以生产含有金属氧化物的液滴,其中至少大多数所述含有金属氧化物的液滴的特征为约250nm至约100μm的液滴直径,以及约2wt%至约8wt%的发烟金属氧化物颗粒重量百分数;以及使所述含有金属氧化物的液滴经历约50℃至约1500℃的温度达至少约0.5秒的时间段,以从所述含有金属氧化物的液滴基本上除去所述液体载体,以生产金属氧化物附聚,其中基本上所有生产的金属氧化物附聚呈现优势球形形态和为所述第一BET表面积的至少约75%的第二BET表面积。

[0099] 本公开的第二十三方面包括第二十二方面,其中所述发烟金属氧化物颗粒为发烟氧化铝(Al₂O₃) 颗粒,并且所生产的金属氧化物附聚为氧化铝附聚。

[0100] 本公开的第二十四方面包括第二十三方面,其中所述发烟氧化铝颗粒约80m²/g至约150m²/g的第一BET表面积。

[0101] 本公开的第二十五方面包括第二十三方面,其中所述发烟氧化铝颗粒具有小于60kg/m³的平均堆密度,并且所生产的氧化铝附聚具有大于40kg/m³的平均堆密度。

[0102] 本公开的第二十六方面包括第二十二方面,其中所述发烟金属氧化物为二氧化硅(SiO₂)。

[0103] 本公开的第二十七方面包括第二十二方面,其中所述发烟金属氧化物为包含至少两种金属氧化物的混合氧化物,所述金属氧化物选自自由SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、CeO₂、B₂O₃、ZrO₂、GeO₂、WO₃和Nb₂O₅组成的组。

[0104] 本公开的第二十八方面指向一种将发烟二氧化硅加工成为二氧化硅附聚的方法,所述方法包括:提供发烟二氧化硅颗粒,其中所述发烟二氧化硅颗粒具有约200m²/g至约600m²/g的第一Brunauer Emmett Teller (BET) 表面积,并且特征为优势支化形态包含5nm至50nm初级颗粒,其中平均堆密度小于64千克每立方米(kg/m³);将所述发烟二氧化硅颗粒

与液体载体合并,以形成悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液,其中所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液包含约2重量百分数(wt%)至约8wt%的所述发烟二氧化硅颗粒;使所述悬浮的发烟二氧化硅颗粒的溶液雾化,以生产含有二氧化硅的液滴,其中至少大多数所述含有二氧化硅的液滴的特征为约250nm至约100微米(μm)的液滴直径,以及发烟二氧化硅颗粒重量百分数为约2wt%至约8wt%;以及使所述含有二氧化硅的液滴经历约850°C至约1500°C的温度达至少约0.5秒的时间段,以从所述含有二氧化硅的液滴基本除去所述液体载体,以生产所述二氧化硅附聚,其中基本上所有生产的二氧化硅附聚呈现为所述第一BET表面积的至少约85%的第二BET表面积,以及优势球形形态,特征为平均堆密度大于 $64\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0105] 已详细并且参考其具体实施方式描述了本公开的主题,注意到本文公开的各种细节不应看作是暗示这些细节涉及本文描述的各种实施方式的主要成分的要素,甚至在伴随本说明书的每一个附图中说明的具体要素的情况下。此外,显而易见的是,在不偏离本公开的范围下,修改和变化是可能的,包括,但不限于,在所附权利要求中限定的实施方式。更具体地,虽然本公开的一些方面在本文中确定为优选的或特别有利的,但是预期本公开不必然局限于这些方面。

[0106] 应注意到,一个或多个以下权利要求使用术语“其中”作为过渡短语。为了限定本发明的目的,注意到在权利要求中引入该术语作为可扩充连接词,其用于引入讲述一系列结构特征,并且应采用同样的方式解释为更通常使用的可扩充序言术语“包括”。

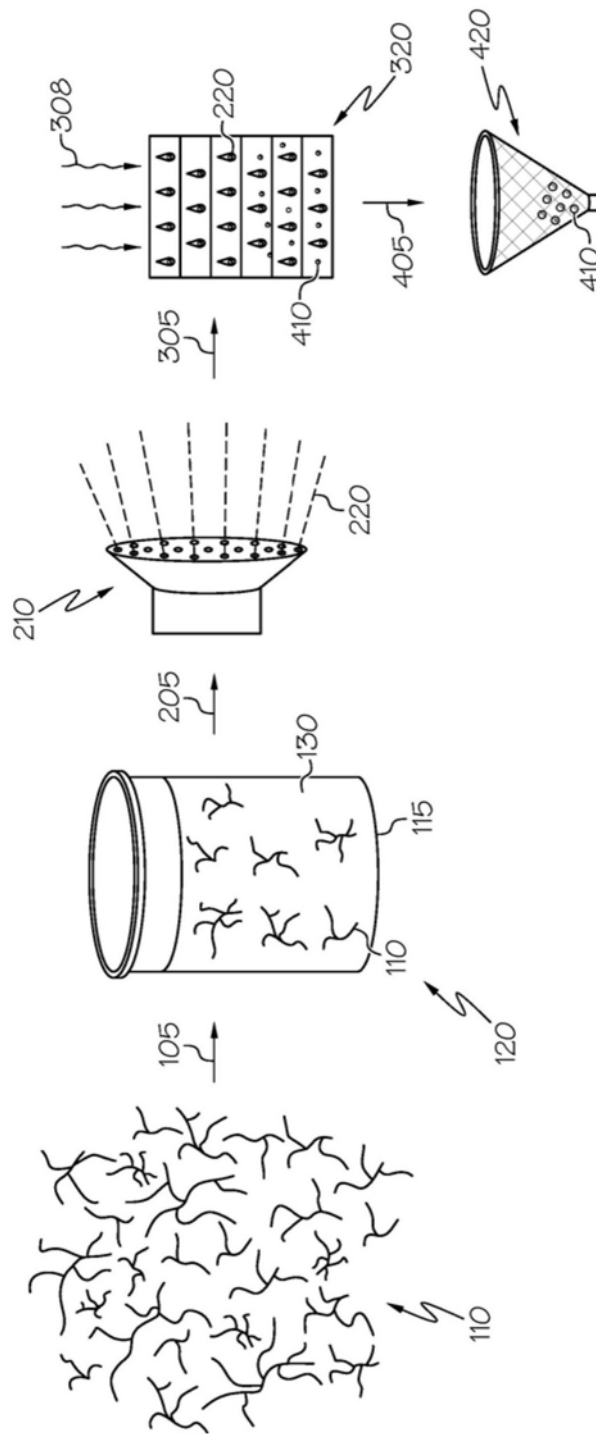


图1

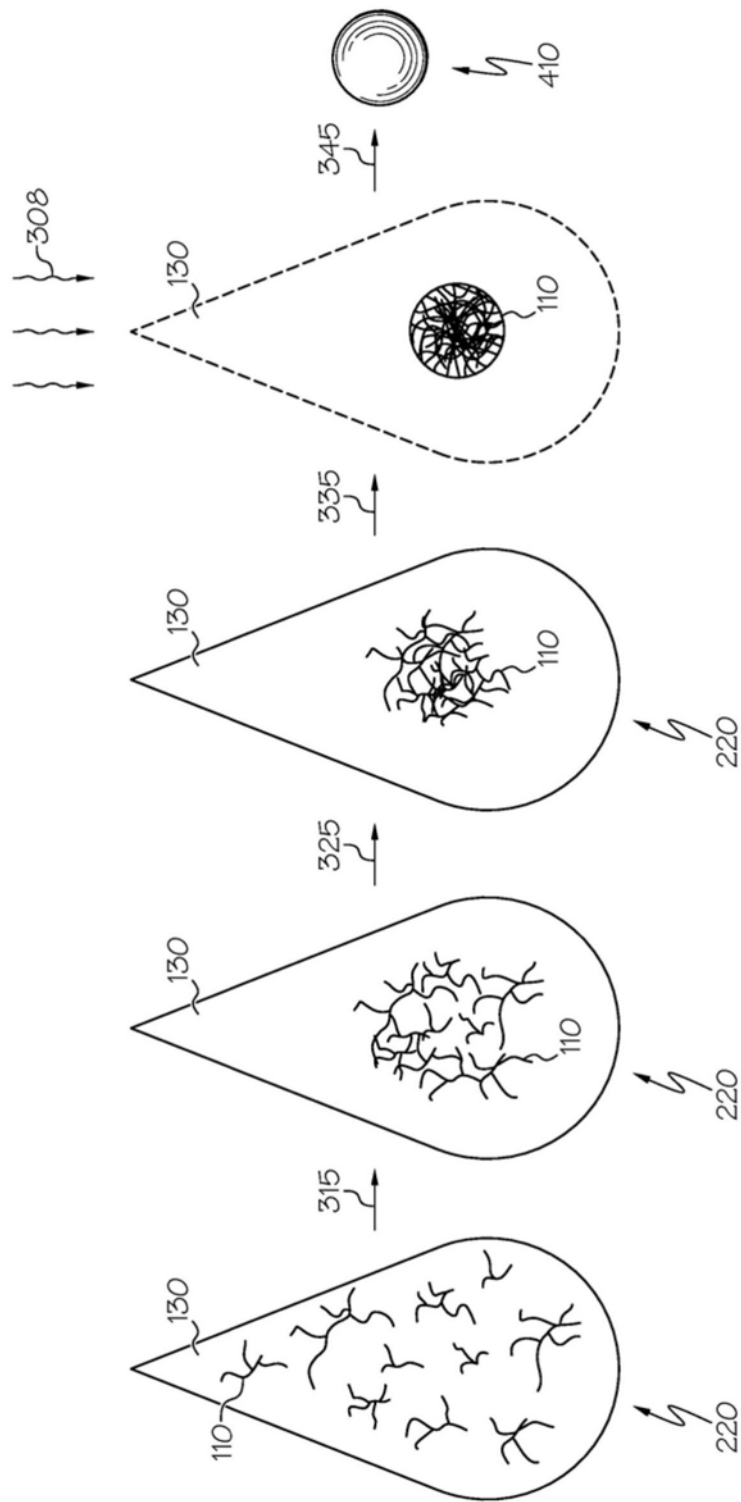


图2

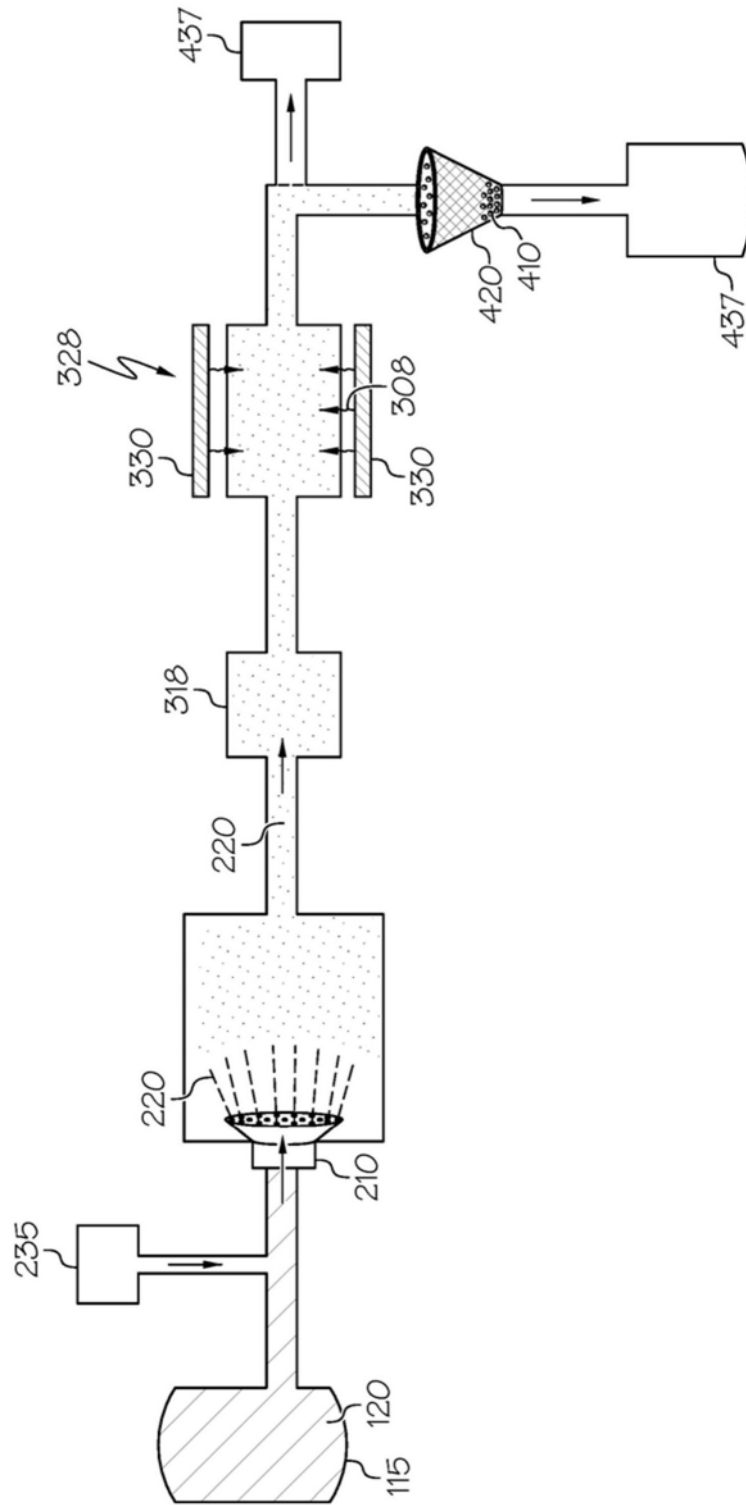


图3

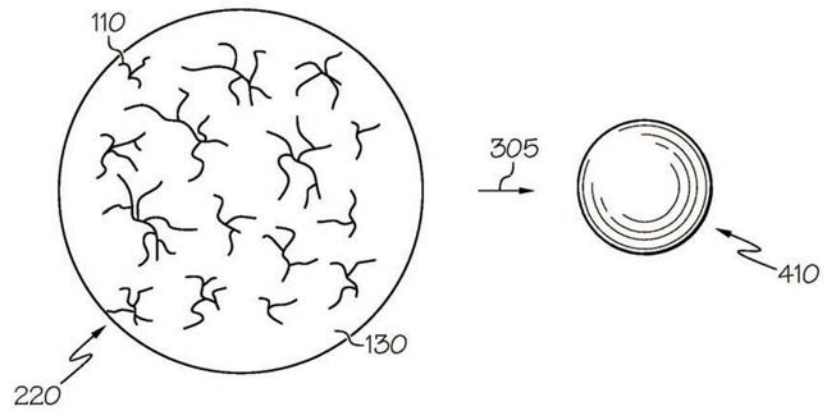


图4A

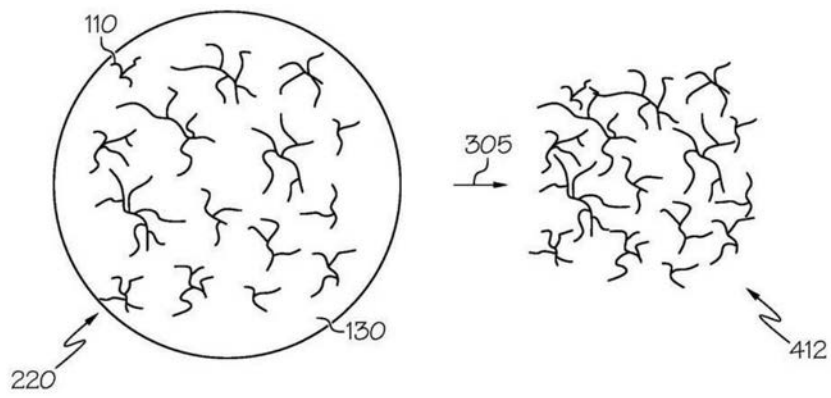


图4B

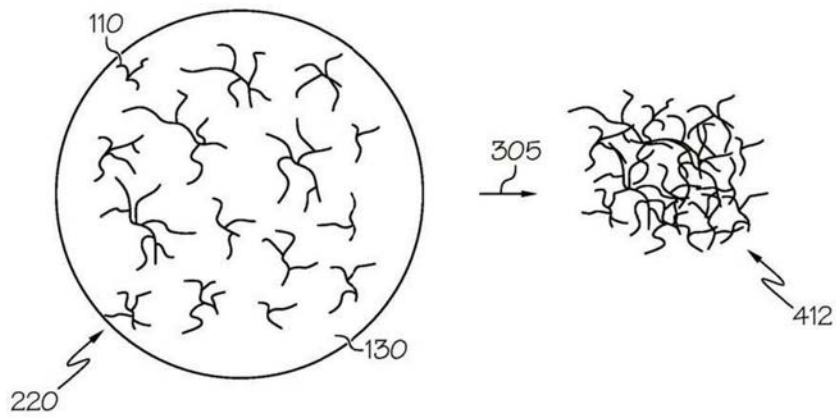


图4C

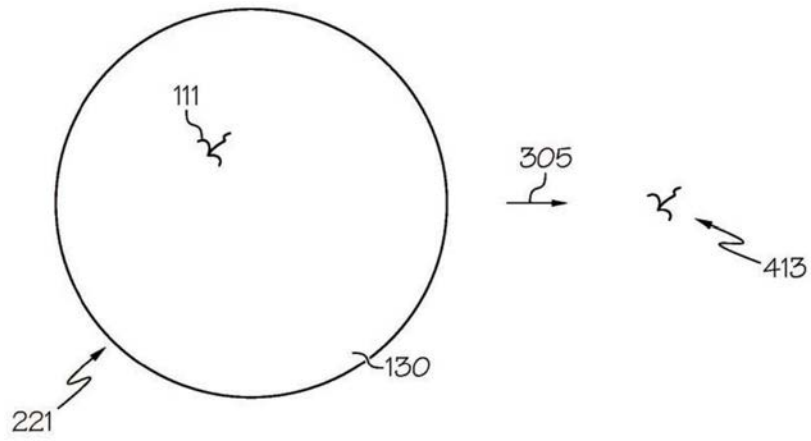


图5A

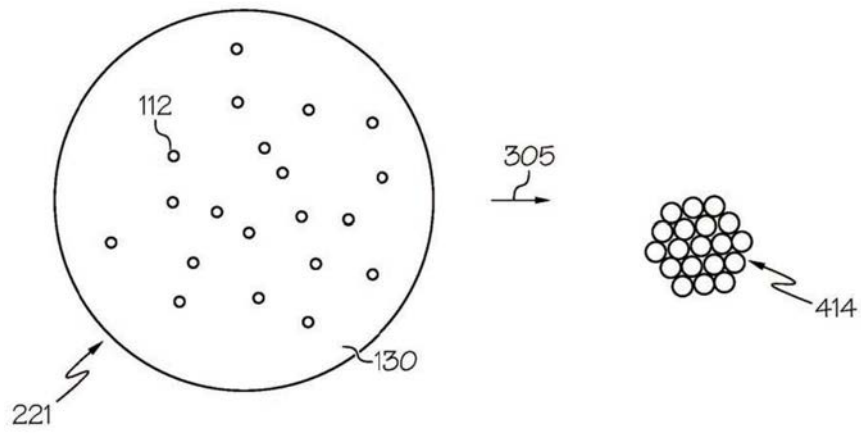


图5B

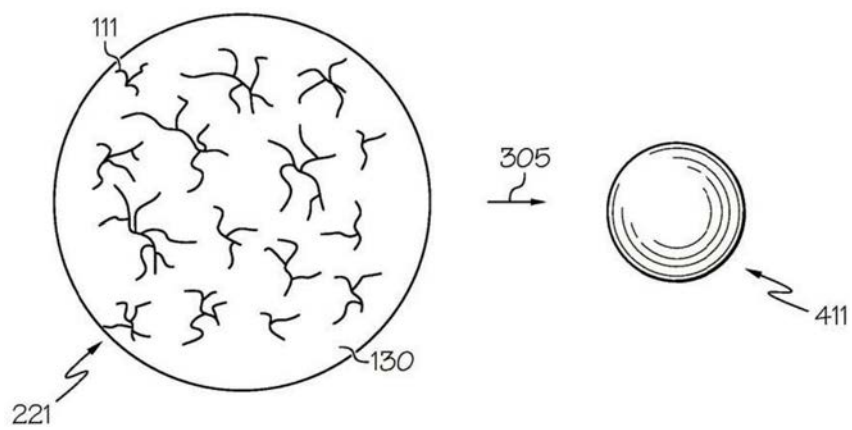


图5C

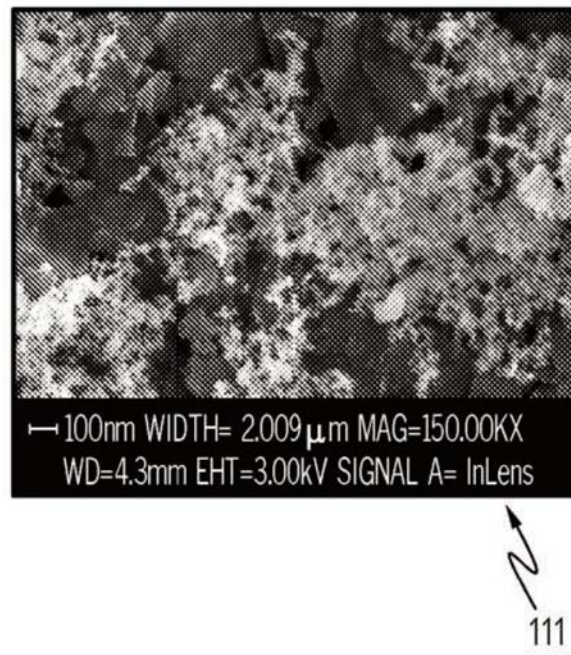


图6A

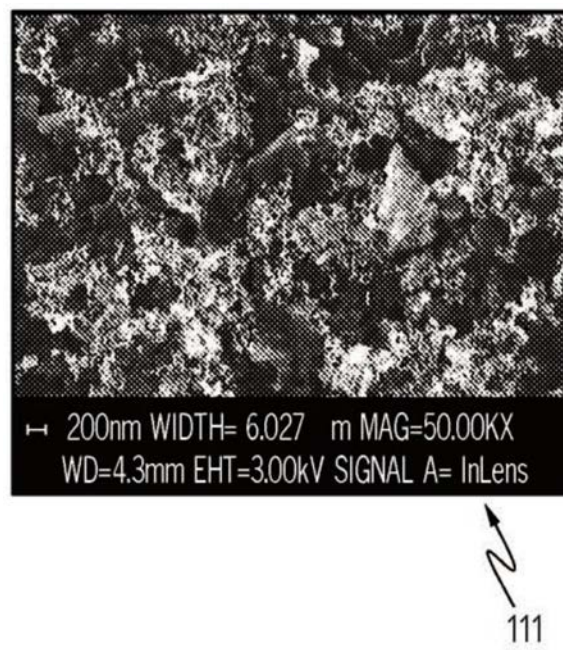


图6B

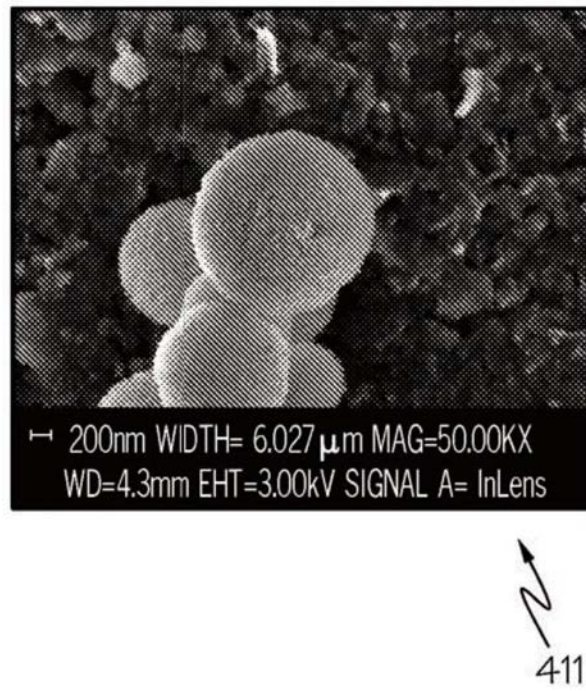


图6C

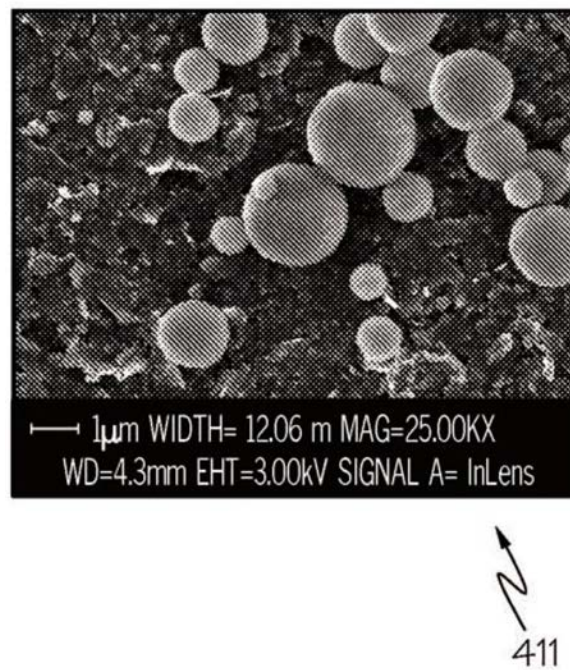


图6D

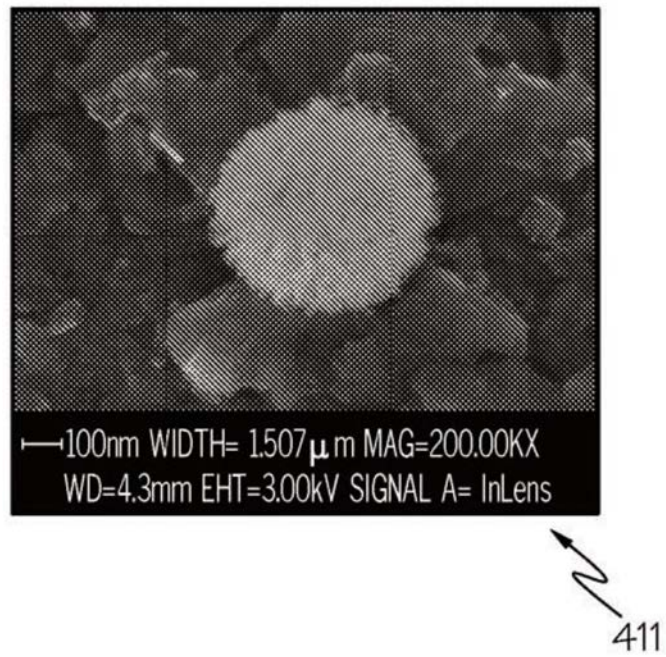


图6E

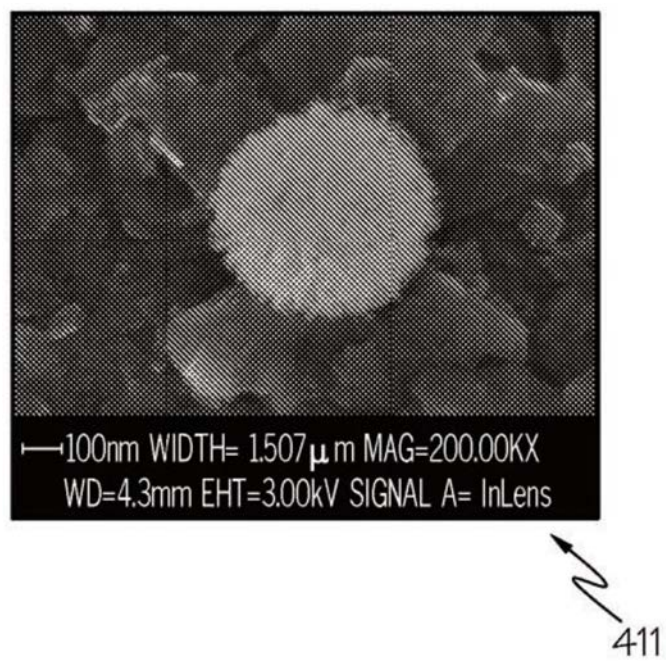


图6F