



(10) 授权公告号 CN 115667142 B

(45) 授权公告日 2024.12.13

(21) 申请号 202180037792.8

(22) 申请日 2021.05.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115667142 A

(43) 申请公布日 2023.01.31

(30) 优先权数据
20176242.4 2020.05.25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2021/062797 2021.05.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/239475 EN 2021.12.02

(73) 专利权人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森

(72) 发明人 M·吉塞尔勒 R·戈尔凯尔特

N·米利希 A·雷金 W·奥尔
T·伦格尔 C·托恩特拉普

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
专利代理师 谭邦会

(51) Int.Cl.
C01B 33/12 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C03B 19/10 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)
A61K 9/16 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
C03B 19/00 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2019055150 A1, 2019.02.21
审查员 王朝富

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

用于热处理的二氧化硅粒料

(57) 摘要

本发明提供气相法二氧化硅粒料,其BET表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$;数均粒径 d_{50} 为 $350\ \mu\text{m}$ 至 $2000\ \mu\text{m}$;粒径分布的跨度为 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 为 0.8 至 3.0 ;堆密度大于 0.35g/mL ; $>4\text{nm}$ 的孔隙的孔隙体积不超过 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$,其制备方法及其作为催化剂载体、用于液体物质的载体、用于化妆应用中、用于隔热、作为药用赋形剂、用于制备经热处理的二氧化硅粒料中、作为磨料、作为硅橡胶的组分的用途。

1. 气相法二氧化硅粒料, 其
BET表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$;
数均粒径 d_{50} 为 $350\mu\text{m}$ 至 $2000\mu\text{m}$, 以激光衍射法测定;
粒径分布的跨度 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 为 0.8 至 3.0 , 以激光衍射法测定;
堆密度大于 $0.35\text{g}/\text{mL}$, 以压汞法测定;
> 4nm 的孔隙的孔隙体积不超过 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$, 以压汞法测定。
2. 根据权利要求1所述的粒料, 其中所述粒料的 d_{10} 为 $100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$, 以激光衍射法测定。
3. 根据权利要求1或2所述的粒料, 其中在所述粒料中粒径不超过 $100\mu\text{m}$ 的颗粒的比率小于 20 重量%。
4. 根据权利要求1或2所述的粒料, 其中所述粒料的粒径分布的跨度 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 是 0.9 至 2.0 。
5. 根据权利要求1或2所述的粒料, 其中所述粒料的夯实密度是 $300\text{g}/\text{L}$ 至 $600\text{g}/\text{L}$ 。
6. 根据权利要求1或2所述的粒料, 其特征在于所述粒料的孔隙率小于 77% , 以压汞法测定。
7. 制备根据权利要求1至6中任一项所述的粒料的方法, 其包括以下步骤:
 - a) 将含水量为 0.1 重量%至 10 重量%的气相法二氧化硅压实, 以获得夯实密度为至少 $200\text{g}/\text{L}$ 的经压实的二氧化硅碎片;
 - b) 使用筛孔尺寸为 $1000\mu\text{m}$ 至 $2000\mu\text{m}$ 的筛, 在分离尺寸不超过 $2000\mu\text{m}$ 的经压碎的碎片下, 压碎步骤a)中所获得的经压实的二氧化硅碎片;
 - c) 使用筛孔尺寸为 $200\mu\text{m}$ 至 $600\mu\text{m}$ 的筛, 从步骤b)中所获得的不超过 $2000\mu\text{m}$ 的尺寸的经压碎的碎片中分离出细粒, 以获得所述粒料;
 - d) 任选地将在步骤c)中所分离出的粒径不超过 $600\mu\text{m}$ 的细粒用于步骤a)中。
8. 根据权利要求7所述的方法, 其特征在于该方法连续进行。
9. 根据权利要求7或8所述的方法, 其特征在于在所述方法的步骤a)中使用含水量为 0.5 重量%至 5.0 重量%的气相法二氧化硅。
10. 根据权利要求7或8的方法, 其特征在于在所述方法的步骤b)中所使用的筛的筛孔尺寸是 $1000\mu\text{m}$ 至 $1500\mu\text{m}$ 。
11. 根据权利要求7或8所述的方法, 其特征在于在所述方法的步骤c)中所使用的筛的筛孔尺寸是 $400\mu\text{m}$ 至 $600\mu\text{m}$ 。
12. 根据权利要求7或8所述的方法, 其另外包括步骤e), 其中在所述方法的步骤c)中所获得的所述粒料在 400°C 至 1100°C 的温度下暴露于包含一种或多种反应性化合物的气氛, 所述反应性化合物选自: 氯气、氢氯酸、硫卤化物、硫氧卤化物、氢气、或其混合物。
13. 根据权利要求7或8所述的方法, 其中借助两个压实辊进行所述方法的步骤a), 并且在所述两个压实辊之间所施加的比压力大于 $12\text{kN}/\text{cm}$ 。
14. 根据权利要求1至6中任一项所述的粒料作为催化剂载体、用于液体物质的载体、用于化妆应用中、用于隔热、作为药用赋形剂、用于制备经热处理的二氧化硅粒料中、作为磨料、作为硅橡胶的组分的用途。
15. 根据权利要求14所述的粒料的用途, 其用于在至少 500°C 的温度下制备经热处理的

二氧化硅粒料中。

用于热处理的二氧化硅粒料

[0001] 本发明涉及用于制备经热处理的二氧化硅粒料的气相法二氧化硅粒料、其制备及用途。

[0002] 基于气相法二氧化硅的粒料可以用于种种不同应用,例如作为催化剂载体、用于液体物质的载体、用于化妆应用、用于隔热、作为药用赋形剂等。

[0003] 对某些应用而言,例如用于制备催化剂载体或研磨材料,二氧化硅粒料需要进行热处理步骤。在这个典型地在高于300°C至500°C的温度下进行的步骤期间,消除所有挥发性残留物,并显著减少二氧化硅表面上的游离硅醇基数目和总体孔隙率。这样的经热处理的二氧化硅粒料通常拥有比其前体更高的堆密度(bulk density)。通常,不希望的团聚经常形成更大的二氧化硅碎片,且在热处理步骤期间发生堵塞。

[0004] 用于从气相法二氧化硅粉末二氧化物制备气相法二氧化硅粒料的许多方法是已知的,所述气相法二氧化硅粒料可以用作随后热处理的前体。这种制备通常包括气相法二氧化硅颗粒的团聚。这可以借助湿法造粒完成。在湿法造粒中,水性胶态气相法二氧化硅分散体通常是在恒定混合的情况下制备。然后逐渐地除去溶剂以留下干残留物,其可以进一步被粉碎与分级。

[0005] US20170008772A1描述了通过包括以下步骤的方法制备合成无定型二氧化硅粉末:(a)形成并随后干燥气相法二氧化硅浆料,例如在旋转窑中,以获得二氧化硅粉末;(b)将所获得的二氧化硅粉末在900°C至1200°C下进行一次烧成;(c)粉末化并在1100°C至1400°C下进行二次烧成;(d)粉末化及清洗;(e)过滤以获得目标烧结二氧化硅粉末。在该方法的步骤(a)中通过使水从二氧化硅浆料蒸发而获得的非烧结二氧化硅粒料是未经机械压实的,从而拥有相对高的孔隙率和低的堆密度。相反地,该方法的步骤(b)后所获得的烧结二氧化硅颗粒几乎没有孔隙率,并具有非常低的BET表面积。

[0006] US 4042361公开了制备二氧化硅粒料的方法,其中使用热解二氧化硅。将这加到水中以形成分散体,然后在加热下使水蒸发,将残留物压碎成从约一毫米至几厘米不等的尺寸的碎片,其进一步在1150°C至1500°C下煅烧。

[0007] 湿法造粒法的一个特殊类型是基于喷雾干燥二氧化硅分散体以获得具有窄粒径分布的球形粒料。

[0008] EP 1717202 A1公开了平均粒径为10至120 μm 的基于二氧化硅的烧结材料的制备,其涉及喷雾干燥包含气相法二氧化硅的分散体及随后热处理二氧化硅粒料的步骤。

[0009] 也可以通过干式压实二氧化硅以获得二氧化硅粒料。压实干热解二氧化硅很难,因为热解二氧化硅非常干,并且没有毛细管力能实现颗粒结合。热解二氧化硅的特征为:极端细度、低堆密度、高表面积、非常高纯度、基本上球形的初级颗粒形状且没有孔隙。热解二氧化硅经常具有高表面电荷,这因为静电相互作用而使团聚复杂。

[0010] WO 2009007180 A1公开了制备具有 $<1\text{m}^2$ 的BET表面积和10至140 μm 的中值粒径的二氧化硅粒料的方法,该二氧化硅粒料可以通过以下方式制备:(a)将热解二氧化硅粉末压实成块;(b)压碎这些块,并移除 $<100\mu\text{m}$ 和 $>800\mu\text{m}$ 的块碎片;(c)在600°C至1100°C下,在适合于移除羟基的气氛下处理夯实密度(tamped density)为300g/L至600g/L的所得的块碎

片;及(d)在1200°C至1400°C下烧结。

[0011] US 20160082415 A1涉及提供具有改善的解吸特性(例如对酶的吸附)的官能化二氧化硅载体材料。US 20160082415 A1公开了制备这样的官能化粒料二氧化硅的方法,其包括通过干式压实使沉淀二氧化硅或气相法二氧化硅成型以给出块体,对其进行筛网造粒或在3000 μm 的筛网尺寸下筛分,筛除细粉,接着使所获得的粒料与表面改性剂反应。在该专利申请中只给出沉淀二氧化硅粒料的具体实例。

[0012] US 20190053150 A1和US 20190062193 A1均公开了通过喷雾干燥水性分散体及随后熔化二氧化硅粒料来制备气相法二氧化硅粒料的方法,该气相法二氧化硅粒料的孔隙体积为0.1至2.5mL/g、堆密度为0.5至1.2g/cm³、平均粒径 d_{50} 在150至300 μm 范围内。

[0013] 选择用于制备经热处理的二氧化硅制品的适当二氧化硅前体是最重要的。从现有技术已知的许多类型的二氧化硅粒料不是最适合进行这样的热处理方法,其会导致经热处理的二氧化硅产品具有较低性能、堵塞、和差的产品性质。

[0014] 本发明的目的是提供粒状的基于二氧化硅的材料,其经优化以制备具有增加的堆密度的经热处理的二氧化硅粒料,尤其是通过连续方法。

[0015] 这样的基于二氧化硅的粒状材料应当适合于在旋转窑或类似的装置中的连续热处理,具有高吞吐量且没有堵塞。

[0016] 气相法二氧化硅粒料

[0017] 本发明提供气相法二氧化硅粒料,其:

[0018] BET表面积为20m²/g至500m²/g;

[0019] 数均粒径 d_{50} 为350 μm 至2000 μm ,以激光衍射法测定;

[0020] 粒径分布的跨度($d_{90}-d_{10}$)/ d_{50} 为0.8至3.0,以激光衍射法测定;

[0021] 堆密度大于0.35g/mL,以压汞法(mercury intrusion)测定;

[0022] >4nm的孔隙的孔隙体积不超过1.5cm³/g,以压汞法测定。

[0023] 在本发明的上下文中,术语“粒状材料”、“成粒(granulate)”与“粒料(granules)”替代使用且是指颗粒状的、容易倾倒的、自由流动的颗粒固体材料。本发明的粒料可以是球形或任何其他形状的颗粒,如丸、环等、或例如具有统计粒径分布的任何经压碎的成型体的不规则形碎片。

[0024] 本发明的粒料由气相法二氧化硅制成。借助火焰水解法或火焰氧化法可以制备气相法二氧化硅。这涉及通常在氢/氧焰中将可水解的或可氧化的起始材料氧化或水解。用于热解方法的起始材料包括有机物与无机物。四氯化硅是特别适合的。所获得的亲水性二氧化硅是无定型的。气相法二氧化硅通常是聚集形式的。“聚集的”是指首先形成的所谓的初级颗粒后来在反应中变得彼此牢固结合以形成三维网络。初级颗粒基本上没有孔隙且在其表面上具有游离羟基。

[0025] 根据本发明的粒料基本上是由气相法二氧化硅组成,即含有至少85重量%、优选为至少90重量%,更优选为95重量%至100重量%的气相法二氧化硅。除气相法二氧化硅外,所述粒料还可以含有水和一些次要杂质。

[0026] 本发明的粒料中的金属杂质的总和优选为小于500ppm,更优选为小于200ppm,更优选为小于100ppm,更优选为小于50ppm。

[0027] 次要杂质可以包含Ca、Cu、K、Li、Mg、Mn、Na、Ti、V、Zr、Al、B、Cr、Ni、P。为了测定金属

含量,将二氧化硅粒料溶于含有氢氟酸的溶液中。借助电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),分析形成蒸发物的四氟化硅及剩余残留物。

[0028] 本发明的粒料的粒径分布可能对这样的二氧化硅粒料用于涉及热处理的方法的适用性有实质影响。

[0029] 根据本发明的粒料的数均粒径 d_{50} 为 $350\mu\text{m}$ 至 $2000\mu\text{m}$,优选为 $350\mu\text{m}$ 至 $1800\mu\text{m}$,更优选为 $350\mu\text{m}$ 至 $1600\mu\text{m}$,更优选为 $400\mu\text{m}$ 至 $1400\mu\text{m}$,更优选为 $400\mu\text{m}$ 至 $1200\mu\text{m}$,更优选为 $500\mu\text{m}$ 至 $1150\mu\text{m}$,更优选为 $550\mu\text{m}$ 至 $1100\mu\text{m}$,甚至更优选为 $600\mu\text{m}$ 至 $1050\mu\text{m}$,且最优选为 $700\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 。根据ISO 13320:2009通过激光衍射粒径分析可以测定粒料的数均粒径。使用所得到的测量的粒径分布将平均值 d_{50} (其表示全部颗粒的50%不超过该粒径)定义为数均粒径。

[0030] 根据本发明的粒料的 d_{10} 值优选为 $100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$,更优选为 $120\mu\text{m}$ 至 $900\mu\text{m}$,更优选为 $150\mu\text{m}$ 至 $850\mu\text{m}$,更优选为 $200\mu\text{m}$ 至 $800\mu\text{m}$,更优选为 $250\mu\text{m}$ 至 $750\mu\text{m}$,更优选为 $300\mu\text{m}$ 至 $700\mu\text{m}$ 。优选的 d_{90} 值是 $800\mu\text{m}$ 至 $2500\mu\text{m}$,更优选为 $900\mu\text{m}$ 至 $2000\mu\text{m}$,更优选为 $950\mu\text{m}$ 至 $1900\mu\text{m}$,更优选为 $1000\mu\text{m}$ 至 $1800\mu\text{m}$ 。根据ISO 13320:2009通过激光衍射粒径分析可以测定 d_{10} 值与 d_{90} 值。使用所得到的测量的粒径分布定义 d_{10} 值和 d_{90} 值,其分别表示全部颗粒的10%或90%不超过该粒径。

[0031] 本发明的粒料优选地具有不超过 $2000\mu\text{m}$ 的粒径,更优选为不超过 $1700\mu\text{m}$,更优选为不超过 $1500\mu\text{m}$,更优选为不超过 $1300\mu\text{m}$ 。例如通过适当的筛来筛分粒料可以实现不存在超过指定范围的粒径的颗粒。

[0032] 在本发明的粒料中粒径不超过 $100\mu\text{m}$ 的颗粒的比率优选为小于30重量%,更优选为小于20重量%,更优选为小于15重量%,更优选为小于10重量%。该比率可以从通过激光衍射法的粒径分析的结果计算出。

[0033] 本发明的粒料具有相对窄粒径分布,其特征可以在于粒径分布的跨度 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 为0.8至3.0、优选为0.9至2.0,更优选为1.0至1.8,更优选为1.1至1.7,更优选为1.2至1.6。发现,具有这样的窄粒径分布的粒料可以特别适合于以连续方式进行热处理。本发明的二氧化硅粒料的窄粒径分布是由于存在相对低比率的细粉与较大的二氧化硅粒料。二氧化硅细粉在连续热处理方法期间可能导致堵塞。较大的二氧化硅粒料在连续热处理方法期间例如在旋转窑中可能是机械不稳定的,并且可能解聚以形成细粉。

[0034] 术语“ $>4\text{nm}$ 的孔隙的孔隙体积”是指 $>4\text{nm}$ 的孔隙的累积孔隙体积,其可以根据DIN ISO 15901-1以压汞法测定。该方法的原理首先由H.L Ritter和L.C Drake在Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.17(1945)pp.782-786及pp 787-791描述,基于施加的压力测量压入多孔固体的汞的体积。仅检测在最大施加压力(例如 417MPa)下,汞能渗透进入的孔隙,即一般孔径 $>4\text{nm}$ 的孔隙。液体汞不润湿探针多孔固体的表面,仅在加压下渗透进入孔隙。待施加压力与孔口的开口宽度成反比。在圆柱形孔隙情况下,Washburn方程给出孔半径 r_p 与压力 p 之间的关系:

$$[0035] \quad r_p = - (2 \times \sigma / p) \times \cos \theta$$

[0036] 其中:

[0037] r_p 是孔半径

[0038] p 是压力

[0039] σ 是汞的表面张力(0.48N/m)

[0040] θ 是汞的接触角(140°C)

[0041] $>4\text{nm}$ 的孔隙的孔隙体积对应于根据DIN ISO 15901-1在最高为417MPa的最大压力的测定极限下可以用压汞法测定的所有孔隙的累积孔隙体积。

[0042] 根据DIN ISO 15901-1以压汞法测定的本发明的粒料的 $>4\text{nm}$ 的孔隙的孔隙体积不超过 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$,优选为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.45\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.4\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.1\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0043] 术语“ $<4\mu\text{m}$ 的孔隙的孔隙体积”是指 $<4\mu\text{m}$ 的孔隙的累积孔隙体积,其可以根据DIN ISO 15901-1以压汞法测定,且对应于可以用该方法测定的 $<4\mu\text{m}$ 的所有孔隙的累积孔隙体积。

[0044] 根据DIN ISO 15901-1以压汞法测定的本发明的粒料的 $<4\mu\text{m}$ 的孔隙的孔隙体积优选为小于 $1.4\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.4\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.3\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.25\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.1\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$,更优选为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0045] 根据DIN ISO 15901-1以压汞法测定孔隙体积,本发明的粒料的 $<4\mu\text{m}$ 的孔隙的孔隙体积与 $>4\text{nm}$ 的孔隙的累积孔隙体积的百分比优选为大于35%,更优选为大于40%,更优选为大于50%,更优选为55%至95%,更优选为60%至90%,更优选为65%至85%,更优选为70%至80%。 $<4\mu\text{m}$ 的孔隙的孔隙体积与 $>4\text{nm}$ 的孔隙的累积孔隙体积的百分比可以用前者孔隙体积除以后者孔隙体积,再把结果乘以100%而得出。

[0046] 根据DIN ISO 15901-1以压汞法测定的粒径的孔隙率优选为小于77%,更优选为10%至75%,更优选为20%至70%,更优选为30%至75%,更优选为40%至72%,更优选为50%至70%,更优选为52%至67%,更优选为55%至65%。

[0047] 根据本发明的粒料的特征在于当和现有技术已知的类似的二氧化硅材料比较时,以压汞法测定的有限的孔隙率与孔隙体积。不希望受到任何理论的束缚,据信这样的减小的孔隙率与在热处理下从二氧化硅表面水蒸发与移除游离硅醇基的较低速率相关。因此,如果孔隙率和孔隙体积太高,当发生快速烧结经热处理的二氧化硅粒料时,会在烧结过程期间导致堵塞并使性能减少。

[0048] 本发明的粒料的BET表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $450\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $380\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $70\text{m}^2/\text{g}$ 至 $320\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 至 $320\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 至 $220\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积(也简称为BET表面积)可以根据DIN 9277:2014以根据Brunauer-Emmett-Teller方法的氮气吸附测定。

[0049] 根据本发明的粒料的夯实密度优选为大于200g/L,更优选为200g/L至1000g/L,更优选为230g/L至800g/L,更优选为250g/L至700g/L,更优选为280g/L至650g/L,更优选为300g/L至600g/L,更优选为320g/L至550g/L。

[0050] 各种粉状或粗粒粒状材料的夯实密度可以根据DIN ISO 787-11:1995“General methods of test for pigments and extenders--Part 11:Determination of tamped volume and apparent density after tamping”测定。这涉及测量在搅动与夯实后的床的表观密度。

[0051] 以压汞法测定的根据本发明的粒料的堆密度大于0.35g/mL,更优选为0.35g/mL至1.20g/mL,更优选为0.40g/mL至1.1g/mL,更优选为0.45g/mL至1.0g/mL,更优选为0.47g/mL至0.95g/mL,更优选为0.50g/mL至0.90g/mL,更优选为0.55g/mL至0.85g/mL,更优选为0.60g/mL至0.80g/mL。本发明的粒料的堆密度可以根据DIN ISO 15901-1以压汞法在该方法中所施加的最小汞压力例如在<0.01MPa的压力(例如0.0031MPa)下测定。

[0052] 与例如相同材料的夯实密度相比,以压汞法测定的堆密度被认为是更适当的用于定义粒状材料材料密度的值。因此,以压汞法测定的堆密度不包括颗粒间的大空间,其中汞能在最小施加压力下渗透进入,而夯实密度定义包括所有颗粒间空间的材料密度。

[0053] 本发明的粒料的相对高堆密度与其增大的机械强度相关,这非常有益于进一步操作或进一步处理,尤其是这样的二氧化硅材料的热处理。如果这样的热处理是以连续方式例如在旋转窑或类似的装置中进行,则增大的二氧化硅粒料的机械强度抑制在该方法期间不需要的细粉的形成及堵塞。

[0054] 制备粒料的方法

[0055] 本发明另外提供制备本发明的粒料的方法,其包括以下步骤:

[0056] a) 将含水量为0.1重量%至10重量%的气相法二氧化硅压实,以获得夯实密度为至少200g/L的经压实的二氧化硅碎片;

[0057] b) 使用最大筛孔尺寸为1000 μm 至2000 μm 的筛,在分离尺寸不超过2000 μm 的经压碎的碎片下,压碎步骤a)中所获得的经压实的二氧化硅碎片;

[0058] c) 使用最大筛孔尺寸为200 μm 至600 μm 的筛,从步骤b)中所获得的不超过2000 μm 的尺寸的经压碎的碎片中分离出细粒,以获得所述粒料;

[0059] d) 任选地将在步骤c)中所分离出的粒径不超过600 μm 的细粒用于步骤a)中。

[0060] 本发明的方法优选地包括所有步骤a)至d)。在这种情况下,可以将步骤c)所分离出的粒径不超过600 μm 、更优选为不超过500 μm 、更优选为不超过400 μm 的二氧化硅细粉与新鲜的气相法二氧化硅混合,并再次用于该方法的步骤a)中。这减少了浪费的二氧化硅材料的量,并提高了该方法的总产率。

[0061] 根据本发明的方法的步骤a)至d)优选地按顺序进行,即步骤a)之后是步骤b),然后是c),最后是步骤d)。

[0062] 本发明的方法可以间歇进行、半连续进行、或优选为连续进行。

[0063] 在本发明的方法的步骤a)中,可以使用数均粒径 d_{50} 不超过600 μm 的气相法二氧化硅,优选为5 μm 至500 μm ,更优选为10 μm 至400 μm ,更优选为15 μm 至300 μm ,更优选为20 μm 至200 μm 。气相法二氧化硅的数均粒径 d_{50} 可以根据ISO 13320:2009以激光衍射粒径分析法测定。

[0064] 在所述方法的步骤a)中,将含水量为0.1重量%至10重量%、优选为0.3重量%至8.0重量%,更优选为0.5重量%至5.0重量%,更优选为1.0重量%至3.0重量%的气相法二氧化硅用作用于制备二氧化硅粒料的起始材料。令人惊讶地发现,这种选定的气相法二氧化硅的含水量可以制备具有改善的机械性质与更高的生产率的二氧化硅粒料。为了达到所需要的气相法二氧化硅的含水量,可以在使用任何适当技术或装置的本发明的方法的步骤a)之前或期间加入水。可以例如将水喷洒到气相法二氧化硅上以实现其均匀分布。

[0065] 本发明的方法的步骤a)所使用的气相法二氧化硅的夯实密度可以为15g/L至190g/L,优选为20g/L至150g/L,更优选为30g/L至100g/L,更优选为40g/L至80g/L。

[0066] 在步骤a)中将气相法二氧化硅压实,以获得夯实密度为至少200g/L,优选为200g/L至1000g/L,更优选为230g/L至800g/L,更优选为250g/L至700g/L,更优选为280g/L至650g/L,更优选为300g/L至600g/L,更优选为320g/L至550g/L的经压实的二氧化硅碎片。气相法二氧化硅的夯实密度和经压实的二氧化硅碎片的夯实密度可以根据DIN ISO 787-11:1995测定。

[0067] 本发明的方法的步骤a)中所获得的经压实的碎片的相对高的夯实密度导致其具有较高机械强度,较少形成细粉,且在这样的二氧化硅粒料的连续热处理中,二氧化硅粒料最后具有较高的烧结性能。

[0068] 在所述方法的步骤a)中压实是指机械压缩,优选不加入任何粘合剂。压实应当确保均匀压制气相法二氧化硅粉末,以获得具有基本上相等的夯实密度的经压实的二氧化硅碎片。

[0069] 本发明的方法的步骤a)可以通过任何适当装置实现,例如通过在辊压机中压实气相法二氧化硅,得到条状中间体形式的经压实的二氧化硅碎片。这样的经压实的二氧化硅碎片的性质会受工艺参数影响,所述工艺参数是例如选定的工艺控制模式、压实力、两个辊之间的间隙宽度、及通过适当改变压辊的转速来确定的压力保持时间。

[0070] 经压实的二氧化硅碎片的压实可以借助两个辊达到,其中一个辊或两个辊可同时具有排气功能。

[0071] 优选地,可以使用两个压实辊,所述压实辊可以是光滑的或异形的(profiled)。异形可以只存在于一个压实辊上,或是存在于两个压实辊上。异形可以由沿轴线方向平行的波形组成或由任何构造的凹部(凹陷)的任何设置组成。在本发明的另一个实施方式中,至少一个辊可以是真空辊压机。

[0072] 对本发明的方法的步骤a)中的压实而言,适当方法尤其是借助两个压辊压实待压实的气相法二氧化硅的方法。这种辊之一可以被设置成可旋转驱动的。可选地,两个压实辊也可以是不可驱动的。在两个压实辊之间所施加的比压力(specific pressure)可为5kN/cm至50kN/cm,优选为大于12kN/cm,更优选为大于12kN/cm且小于30kN/cm,更优选为大于12kN/cm且小于18kN/cm。

[0073] 在所述方法的步骤a)中的压实之后,在步骤b)中使用最大筛孔尺寸为1000 μ m至2000 μ m、优选为1000至1500 μ m的筛,在分离粒径不超过2000 μ m、优选为不超过1500 μ m的经压碎的碎片下,压碎所获得的经压实的二氧化硅碎片。该方法的步骤b)可以使用具有筛并能压碎二氧化硅碎片的任何适当装置进行,例如在筛网造粒机中。

[0074] 对于所述方法的步骤b)中的压碎经压实的二氧化硅碎片,可使用具有两个具有有限定间隙的对向旋转辊(contra rotatory roller)或钉齿辊(spiked roller)的设备。

[0075] 在本发明的方法的步骤c)中,对在步骤b)中分离出的粒径<2000 μ m的经压碎的碎片进一步进行分离,使用筛孔尺寸为200 μ m至600 μ m、优选为250 μ m至600 μ m、更优选为300 μ m至600 μ m、更优选为350 μ m至600 μ m、更优选为400 μ m至600 μ m的筛,分离出粒径不超过600 μ m、优选为不超过550 μ m、更优选为不超过500 μ m的细粒。

[0076] 在本发明的方法的步骤b)与c)中所用的筛孔尺寸之间的相对小的差异导致所获得的二氧化硅粒料具有窄粒径分布,这特别有益于提升使用这样的二氧化硅粒料的连续烧结工艺的烧结性能。

[0077] 本发明的方法的步骤c)可以借助具有筛(sieve)的任何适当装置例如筛分器(sifter)、筛网(screen)或分级器(classifier)进行。使用的筛子可为交叉筛分器(crossflow sifters)、逆流偏向筛分器(counter current deflection sifters)等。使用的分级器可为旋风分离器。

[0078] 在本发明的方法的步骤c)中所分离出的粒径不超过600 μm 的颗粒任选地用于该方法的步骤a)中。

[0079] 根据本发明的方法可以另外包括任选存在的纯化步骤e)。在所述方法的步骤e)中,在所述方法的步骤c)中所获得的粒料在400 $^{\circ}\text{C}$ 至1100 $^{\circ}\text{C}$ 、优选为600 $^{\circ}\text{C}$ 至900 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下暴露于包含一种或多种适合于移除羟基和杂质的反应性化合物的气氛。这些可以优选是氯气(Cl_2)、氢氯酸(HCl)、硫卤化物(sulphur halides)(例如 SCl_2 、 S_2Cl_2 、 SCl_4)、和/或硫氧卤化物(sulphur oxide halides)(例如 SOCl_2 、 SO_2Cl_2)、氢气、或其混合物。更优选地,可使用氯气、氢氯酸、二氯化二硫或亚硫酰氯。通常,反应性化合物与空气、氧气、氦气、氮气、氩气和/或二氧化碳作为气体混合物使用。反应性化合物在这样的气体混合物中的比例可以为0.5体积%至20体积%。

[0080] 粒料的用途

[0081] 根据本发明的粒料可以用于多种不同应用,例如作为催化剂载体、用于液体物质的载体、用于化妆应用中、用于隔热、作为药用赋形剂、作为磨料(abrasive)、作为硅橡胶的组分等。

[0082] 本发明的粒料特别适合于制备经热处理的二氧化硅粒料,尤其是以连续方法。

[0083] 这样的热处理可以在任何适当设备中,例如在适当旋转窑中进行。为了制备特别高纯度,尤其是低金属含量的经热处理的粒料,应当避免在热处理步骤期间的潜在污染。为此目的,因此应当选择热处理装置的材料。

[0084] 热处理优选在至少300 $^{\circ}\text{C}$,更优选为至少500 $^{\circ}\text{C}$,更优选为至少700 $^{\circ}\text{C}$,更优选为至少900 $^{\circ}\text{C}$,更优选为至少1000 $^{\circ}\text{C}$,更优选为至少1100 $^{\circ}\text{C}$,更优选为至少1200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。

[0085] 在某些情况下,在几个步骤例如两个、三个或更多个步骤中进行本发明的粒料的热处理可能是有利的,在每个热处理步骤中单独调整不同的、依次增加的温度。令人惊讶地发现,可增加这样的热处理方法的总吞吐量,并且不发生热处理装置的不必要的阻塞。优选地,本发明的粒料的热处理在第一热处理温度下进行,然后至少在第二热处理温度下进行,其中第二热处理温度比第一热处理温度高至少10 $^{\circ}\text{C}$ 、优选至少20 $^{\circ}\text{C}$,更优选至少30 $^{\circ}\text{C}$,更优选至少40 $^{\circ}\text{C}$,更优选至少50 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0086] 特别优选地,根据本发明的粒料可以用作制备经热处理的高密度二氧化硅粒料的前体,例如催化剂载体、液体物质的载体形式;作为化妆配制物、隔热组合物的组分、作为药用赋形剂、作为磨料、作为硅橡胶的组分等。

实施例

[0087] 使用激光衍射分析仪Beckman Coulter LS在干燥状态测量颗粒的粒径(d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90})。

[0088] 堆密度、孔隙率和大于4nm的孔隙的累积孔隙体积根据DIN ISO15901-1使用AutoPore V 9600装置(Micomeritics)以压汞法测定。仅检测在最大施加压力(417MPa)下

汞能渗透进入的孔隙,即孔径 $>4\text{nm}$ 的孔隙的孔隙体积。

[0089] BET比表面积(m^2/g)根据DIN 9277:2014通过根据Brunauer-Emmett-Teller方法的氮气吸附进行测定。

[0090] 二氧化硅粒料的制备

[0091] 实施例1(根据本发明)

[0092] 将气相法二氧化硅粉末AEROSIL[®]90($\text{BET}=90\text{m}^2/\text{g}$,生产商:Evonik Resource Efficiency GmbH)放置在储存槽中,并在混合单元中用软化水处理(目标值1.5重量% H_2O)。在该单元中,之后,加入并均化在下述方法步骤之一中的筛分所得到的细粉。从那里,材料无需进料地,即仅由于其质量,流入至料斗,料斗中填料螺杆转动。料斗受到来自外部的负压。料斗壁由布覆盖的烧结金属组成。当材料通过真空排出时,填料螺杆将气相法二氧化硅粉末输送至辊。在具有波纹轮廓(6mm)的辊之间,用大于 $12\text{kN}/\text{cm}$ 且小于 $18\text{kN}/\text{cm}$ 的比压力挤压材料。由于波纹轮廓,形成压缩的、经压实的气相法二氧化硅的“棒”。然后在筛网造粒机中压碎这些棒。筛网造粒机中的筛孔尺寸是 $1250\mu\text{m}$ 。筛网造粒机中的筛孔尺寸限定了粒径上限(upper grain size)。在随后筛分中限定尺寸下限(lower size)。

[0093] 在具有超声波清洗的筛网中,将在筛网造粒机中碎裂的材料筛分,并分离出筛下物(undersize)。筛孔尺寸是 $500\mu\text{m}$ 。通过真空循环输送机将细粉返回储存容器。

[0094] 比较例1

[0095] 如同实施例1进行,但是在随后的筛分中使用筛孔尺寸为 $100\mu\text{m}$ 的筛,而非实施例1中使用的 $500\mu\text{m}$ 筛孔尺寸的筛。

[0096] 比较例2

[0097] 通过喷雾干燥技术(用喷嘴雾化,分散体压力:8巴)从含有20重量%AEROSIL[®]90的水分散体中制备二氧化硅粒料,喷雾干燥器的入口温度为 350°C ,出口温度为 100°C 。以逆流模式进行干燥。将产物在流体化床中后处理,以进一步增大团聚体尺寸。用过滤器分离出最终产物。

[0098] 实施例1及比较例1和2的二氧化硅粒料的物理化学性质汇总于表1中。

[0099] 二氧化硅粒料的热处理

[0100] 在相同条件下(最高温度= 1350°C),在直径约为 140mm 、长度为 2m 的回转窑中对实施例1及比较实例1和2的二氧化硅粒料连续进行热处理。在各种情况下,二氧化硅粒料的进料速率连续地增加,直到出现过载和阻塞的第一迹象。因此,测定最大烧结性能(以 kg/h 计)并针对不同粒料进行比较(表1)。

[0101] 与来自比较例1和2的二氧化硅相比,在没有任何阻塞下,实施例1中所制备的二氧化硅粒料具有高得多的最大吞吐率(表1)。

[0102] 三种粒料都具有类似的BET表面积。由于其制备方法,实施例1的粒料具有比其他粒料更高的平均粒径、更高的堆密度、更低的孔隙率和 $>4\text{nm}$ 的孔隙的孔隙体积(表1)。

[0103] 来自比较例2的二氧化硅粒料具有比来自实施例1的粒料高得多的流动性(表1中未显示数据)和更窄的粒径分布。但是,来自实施例1的二氧化硅粒料实现更高的最大烧结性能,这不能单纯地用颗粒形状或尺寸来解释,而是由这种粒料的相对大的平均粒径、相对低的孔隙率和高堆密度的特别适当的组合来解释。

[0104] 表1. 二氧化硅粒料的性质

[0105]

实施例	d_{50} [μm]	<100 μm 颗粒的比率, 重量%	$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	BET [m^2/g]	通过压汞法得到的堆密度[g/mL]	通过压汞法得到的> 4 nm 的孔隙体积 [mL/g]	通过压汞法得到的孔隙率 [%]	最大烧结性能 [kg/h]
实施例 1	920	5	1.40	93	0.665	0.88	58.4	6
比较例 1	252	30	4.15	92	0.469	1.67	78.0	2
比较例 2	148	27	1.19	83	0.335	2.38	79.4	0.5