

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C03B 37/014

C03B 19/14 C03B 19/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98807654.3

[43]公开日 2000年8月30日

[11]公开号 CN 1265082A

[22]申请日 1998.7.7 [21]申请号 98807654.3

[30]优先权

[32]1997.7.30 [33]US [31]08/903,501

[86]国际申请 PCT/US98/14060 1998.7.7

[87]国际公布 WO99/06331 英 1999.2.11

[85]进入国家阶段日期 2000.1.27

[71]申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 J·L·布莱克韦尔 富晓东

D·W·豪特

D·R·鲍尔斯

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

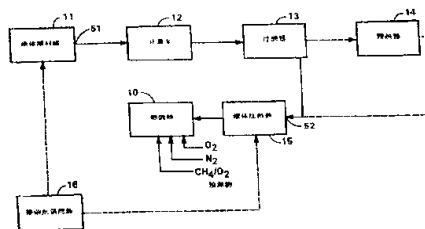
代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 4 页

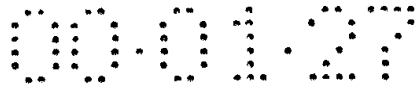
[54]发明名称 使用氧气燃烧液体反应物制备二氧化硅的方法

[57]摘要

本发明涉及制造二氧化硅的方法。提供能通过热氧化分解转化为 SiO₂ 的不含卤素的含硅化合物液态原料,将该化合物转化为二氧化硅,从而形成细分散的无定形烟尘。该烟尘在转化和/或淀积部位汽化,在转化和/或淀积部位,通过用氧气、或氧气和如氮气的其它气体的混合物雾化该液体使其转化为二氧化硅。无定形烟尘淀积在接受器表面,在几乎淀积的同时或在淀积以后玻璃化成为熔凝二氧化硅玻璃体,如光导纤维预制品。

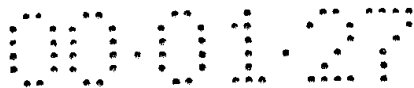


ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种制造二氧化硅的方法，该方法包括如下步骤：
 - a) 将液体硅氧烷原料以液体形式输送到转化部位；
 - 5 b) 用含氧气体输送硅氧烷原料，在靠近转化部位处使所述的液体硅氧烷原料雾化；
 - c) 使所述雾化的硅氧烷原料转化成二氧化硅。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述硅氧烷是八甲基环四硅氧烷。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的雾化气体还包括氮气。
- 10 4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述雾化气体主要由氧和氮组成。
5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述的雾化气体含有至少约 50 体积%的氧。
6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述的方法还包括用 P_2O_5 和含有选自元素周期表中 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA 或稀土族的金属组分的金属氧化物之中至少一种物质掺杂所述二氧化硅的步骤。
- 15 7. 一种制造二氧化硅预制品的方法，该方法包括下列步骤：
 - a) 以液体形式将液体硅氧烷原料输送到转化部位；
 - b) 用含氧气体输送硅氧烷原料，在靠近转化部位处使所述的液体硅氧烷原料雾化；
 - 20 c) 使所述的雾化硅氧烷原料转化为二氧化硅。
8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述的硅氧烷是八甲基环四硅氧烷。
9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述的雾化气体还包括氮气。
10. 权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述的雾化气体主要由氧和氮组成。
- 25 11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征主要所述的雾化气体含有至少约 50 %体积的氧。
12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的方法还包括用 P_2O_5 和含有选自元素周期表中 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA 或稀土族的金属组分的金属氧化物之中至少一种物质掺杂所述二氧化硅的步骤。



说明书

使用氧气燃烧液体反应物制备二氧化硅的方法

5 本申请是于 1996 年 12 月 17 日申请的美国专利申请 08/767, 653 的部分继续申请, 其内容全部参考结合在本申请中。

发明领域

10 本发明涉及制备二氧化硅和二氧化硅预制品, 具体而言, 涉及由液态含硅化合物制备二氧化硅和二氧化硅预制棒的方法和设备。

发明背景

本领域已知有许多涉及由气态反应物生产金属氧化物的方法。这类方法要求原料溶液, 产生原料溶液的蒸汽(以后称作气态反应物)和将其和氧化剂输送到反
15 应转化位置的装置, 同时催化氧化和燃烧来产生被称作烟尘的细分散的球形集聚体的装置。这种烟尘可用许多方法收集在淀积收集器上, 包括收集室到旋转心轴。这种烟尘可以同时或随后热处理形成高纯度的无孔隙的透明玻璃制品。该方法通常使用有独特的喷嘴和燃烧器排列的专门设备进行。

开发这些方法的许多初始研究集中在如何制造熔凝二氧化硅块料。选择合适的
20 原料是该项工作的重点。因此, 当时确定能在 100°C 以下的温度产生 200-300 毫米汞柱(mmHg)蒸汽压的物质可用于制造这种熔凝二氧化硅块料。四氯化硅(SiCl_4)的高蒸汽压表明它可用作生产烟尘的方便蒸汽源, 并开始发现和使用了一系列相似的氯化物原料。虽然这些物质具有某些不合需要的化学性质, 但正是这个因素主要决定了目前采用 SiCl_4 、 GeCl_4 、 POCl_3 和 BCl_3 。

25 虽然如美国专利 5, 043, 002 和 5, 152, 819 中所述, 将不含卤素的硅化合物用作制造熔凝二氧化硅玻璃的原料可避免生成 HCl , 但仍存在一些问题, 特别是当要将该玻璃用于制造光导纤维和高纯度二氧化硅烟尘时。本申请人发现, 在将汽化的聚烷基硅氧烷输送到燃烧器的过程中, 高分子量物质会淀积在把气态反应物输送到燃烧器的管道内或在燃烧器内成凝胶状。这就降低了烟尘预制棒的淀积速
30 度。然后将该烟尘预制棒玻璃化(consolidate)为可拉制成光导纤维的坯料。这也造成了坯料中的缺陷。由于坯料中受影响的部分, 这种坯料会制成有缺陷的或不能使用的光导纤维。

在待批专利申请 08/767,653 揭示了通过在转化部位输入液态硅氧烷原料、雾化该原料并将雾化了的原料转变为二氧化硅，可减少聚集缺陷。在转化部位将原料雾化的一种方式是在转化部位用如惰性气体的输送气体将液态原料气动或鼓风的方式雾化。所谓“气动”或“鼓风”雾化，并不是说必须使用空气作为雾化气体，雾化气体还可以是诸如氩、氮或氦的惰性气体、如甲烷的可燃性气体、氧、或这些气体的混合物。

尽管使液态硅氧烷原料雾化可减少聚集缺陷，这样的液体输送系统仍有一定问题。例如，提高输送气体速度可产生较小的液滴，这样的液滴更易于在燃烧器火焰中蒸发和燃烧。较小的液滴是更合要求的，因为较大的液滴在烟尘形成的坯料表面会引起疣状缺陷（“疣”）。另外，较小的液滴可以更容易地被周围气体流所聚集，产生聚集得更好的淀积气流。另一方面，提高雾化气体速度会增加燃烧器火焰的湍动，这会降低烟尘的捕集速率，是产生被称作“蜥蜴皮肤”的烟尘物理缺陷的一个原因。蜥蜴皮肤是指烟尘坯料表面粗糙的术语。

因此，希望能提供一种方法，其液体传递系统可产生含细小液滴聚集良好的淀积气流，但无需采用高的气体速度，因而燃烧器火焰中的湍动程度很低。

发明概述

本发明涉及制造二氧化硅的方法。一个实施方案中，液体，较好的是能热氧化分解转化为 SiO_2 的不含卤素的含硅化合物直接提供给燃烧器的火焰，形成细分散的无定形烟尘。无定形烟尘可淀积在接受器表面，在接受器表面，与淀积几乎同时或淀积后，烟尘玻璃化成熔凝二氧化硅玻璃体。熔凝二氧化硅玻璃体可用于直接生产产品，或进一步处理，如形成光波导，如通过牵丝制造光导纤维，可参看标题为“聚烷基硅氧烷的提纯方法和制得的产品”的美国专利申请 08/574,961 中描述的最终用途，此专利的内容被引用作为参考。

本发明还包括从液体，较好是不含卤素的含硅反应物形成二氧化硅的设备，它包括在操作中产生转化点火焰的燃烧器；将液体含硅化合物提供到火焰，通过热氧化分解使化合物转化为细分散的无定形烟尘的注料器；相对于所述燃烧器设置的接受体表面，让烟尘淀积在该接受体的表面上。

本申请人发现，通过在二氧化硅生产过程中，向转化点输送液态硅氧烷原料，可以抑制上述问题。通过输送液态而不是气态的硅氧烷原料，可以防止硅氧烷原料的胶凝，因为可以避免硅氧烷原料处于蒸发器和蒸汽输送体系中的高温环境。这可以提高二氧化硅的产率和制得的二氧化硅的质量，还可以减少生产系统的维

修要求。

因此，本发明提供了通过将液态硅氧烷原料输送到转化点，抑制二氧化硅原料在二氧化硅生产过程中的胶凝的方法。由于可避免会促进形成麻烦的凝胶的蒸发器和蒸汽输送体系的高温环境，改善了二氧化硅的生产方法。硅氧烷原料以液
5 态输送到转化点，直到恰在转化为无定形二氧化硅烟尘之前或同时才蒸发。然后无定形二氧化硅淀积在接受体表面。与淀积几乎同时或随后，烟尘玻璃化成熔凝二氧化硅玻璃体，通过拉丝，由熔凝二氧化硅玻璃体可以制造光波导纤维。

本发明另一方面包括二氧化硅生产设备，它包括容纳硅氧烷液态原料的硅氧烷原料罐，将硅氧烷液态原料输送到注料器的硅氧烷原料输送管道。注料器将液
10 态原料注入转化点，在燃烧器火焰中液态原料分解形成细分散的无定形二氧化硅烟尘，烟尘淀积在接受器表面。熔凝二氧化硅玻璃体除了液态硅氧烷原料外，可以掺有氧化物掺杂剂，在燃烧器火焰中引入能通过氧化或火焰水解转化为 P_2O_5 或金属氧化物的化合物，该金属氧化物的金属组分选自元素周期表 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、VA 和稀土族元素。由此制得的氧化物掺杂的熔凝二氧化硅玻
15 璃如可拉制成光波导纤维。

本发明的另一方面中，申请人发现通过在转化点用流动的氧气流来气动雾化液态硅氧烷原料，可以极大地减少坯料上的缺陷。因此，使用氧气作为气动雾化器的输送气体，可以制得更光滑和更高质量的熔凝二氧化硅坯料。

20 附图简述

图 1 是本发明反应物输送系统的方框图。

图 2 是本发明由注射器向燃烧器火焰提供液态反应物的示意图。

图 3 是本发明由转换器向燃烧器火焰提供液态反应物颗粒的示意图。

图 4 是本发明装在燃烧器结构中的雾化器的示意图。

25

发明详细描述

图 1 示意地表示将液态硅氧烷原料和任选的提供掺杂的化合物输送到燃烧器
10 的一个系统。聚甲基环硅氧烷之类的液态硅氧烷原料先储存在原料罐 11 中。原料罐 11 通过液态原料输送管道系统与位于反应物引入部位的液态原料注料器 15 连接，如有必要，该液态原料输送管道系统可包括计量泵 12、或可选用的过滤器
30 13 和预加热器 14。所述的液态原料输送管道系统具有第一末端 51 和第二末端 52。用泵 12 将罐 11 中的硅氧烷原料液体通过液态原料输送管道经过滤器 13 输送到可

选用的预加热器 14 中。为基本上防止和抑制液体在预加热器 14 中挥发，经过过滤器 13 输送的液体处于足够的压力之下，若是使用预加热器 14，这是为了在引入燃烧器 10 之前对液体反应物进行加热，同时该预加热器又能避免汽化器的高温，因为汽化器的高温一般会导致凝胶的形成。如美国专利 4,165,223(D. R. Powers) 所揭示的那样，通常较好向燃烧器供给内保护气体、外保护气体以及甲烷和氧气燃料混合物。该专利的内容参考结合于本发明中。

液体反应物从可选用的过滤器 13 或预加热器 14 经过第二末端 52 输送到液体注料器 15，注料器 15 将液体输送到燃烧器 10 中。注料器 15 中有将液体反应物以液体流或雾化液体颗粒形式直接输送到燃烧器 10 火焰中的装置。在讨论中，我们一般称反应物处于“液体”形式。我们用该术语所表示的是反应物基本上处于液态。小部分反应物可以是气态，特别在使用预加热器 14 时或在液体上方使用氮气进行覆盖时。小部分的反应物以气态形式输送到燃烧部位，不会对本发明的操作产生不利影响。

液体注料器 15 例如可以是一个装有细针的注射器，用它可将液体流高速度地喷射在燃烧器火焰中。虽然规模小时可用注射器，工业规模的操作则需要较大的具有同样作用的装置，如雾化器。

如在 Arthur H. Lefebure 著，Hemisphere Publishing Co. 于 1989 年出版的 雾化和喷雾 (Atomization and Spray) 一书中所揭示的那样，在雾化领域中已知有若干种能形成很小液滴的雾化装置，该书的内容参考结合于本发明中。雾化器可用各种能源(如液体、气体、机械、电和振动的能源)进行操作，可分成喷射雾化器、旋涡式雾化器、喷射-旋涡式雾化器、气动雾化器、旋转式雾化器、声波雾化器、超声雾化器和静电雾化器等等。较好使用喷射雾化器；喷射雾化器更好是喷射-旋涡式的。这种雾化器先使液体形成旋涡，然后象常规雾化器一样通过小孔高速喷出液体。各种类型的雾化器描述在 L. Bayvel and Z. Orzechowski 著的，Taylor & Francis (1993) 出版的 Liquid Atomization 一书中。该书的内容参考结合在本发明中。

另一种优选形式是由氮气或空气压力操纵的气动雾化器。在特别优选的实施方案中，雾化器可装设在燃烧器的结构中。

硅氧烷反应物的雾化颗粒在燃烧器中燃烧，该燃烧器用可燃性气体，较好是甲烷和氧气的混合物作为燃料。雾化的反应物颗粒可用如氮气的载气从雾化器输送到燃烧器火焰中。更好的使用氮气和氧气的混合物作为雾化气体，以减少在烟尘坯料上形成缺陷。

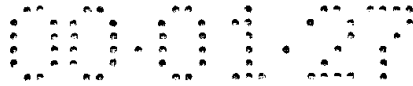


图 2 示意地表示本发明的设备,其中注射器 21 将反应物液流注射到燃烧器 24 产生的转化点火焰 23 中。反应物热氧化分解产生细分散的无定形烟尘 25, 烟尘 25 淀积在旋转的心轴 26 上。

图 3 是本发明设备的另一个实施方案的示意图,其中雾化器 31 将细小的反应物液滴喷射到燃烧器 24 产生的火焰 23 中。反应物燃烧产生烟尘 25, 烟尘淀积在旋转的心轴 26 上。

图 4 是本发明优选实施方案的剖面图。其中, 燃烧器 40 的结构中配置了雾化器 41, 雾化器将分得很细的反应物液滴喷射到火焰 23 中。如前面实施方案所述, 液态反应物燃烧产生的无定形烟尘 25 被收集在旋转的心轴 26 上。

如图 4 所示, 燃烧器 40 包括一系列环绕雾化器 41 的同心通道。液态硅氧烷被输送通过雾化器 41。由通道 43 输送如氮气的惰性气体、氧气和氮气的混合物、或仅有氧气的气流, 利用此流动气体的动能将液态原料雾化, 形成液体喷射物 42, 液体喷射物 42 在燃烧器火焰 23 中转化为烟尘反应物颗粒。因此靠近燃烧器表面 53 和火焰 23 的区域可用作转化部位, 将液体喷射物 42 转化为烟尘反应物颗粒。氧气可经通道 45 和 46 通入火焰 23。惰性气体, 如氮、氩或氦经通道 44 输入, 以抑制液态原料的反应和烟尘在燃烧器表面 53 上的淀积。本申请人已经发现, 当氧或氧和惰性气体的混合物用作雾化气体时, 经通道 44 输入惰性气体可获得更好的结果。氧气与甲烷之类燃料的预混合物可经过最外边的通道 47 通入火焰。配有雾化注料器的燃烧器(例如图 4 所示的实施方案)可产生宽的烟尘流, 这样可使以后制得的光导纤维的内芯区和包层区具有更高的同心性。

图 4 所示的本发明优选的雾化器 40 是一种气动雾化器。这种气动雾化器是利用流经最内层通道 43 的流动气体的动能来雾化通过雾化器 41 的液体硅氧烷原料。使用高速气体雾化该原料。产生的雾化液体喷射物 42 的速度为 0.5-50.0 米/秒。气动雾化器优选使用如氮气的惰性气体。使用氮气作为气动气体有助于覆盖原料, 使其与火焰中的氧隔开并防止燃烧器结垢。

为降低雾化气体速度和防止烟尘坯料的表面缺陷, 最好选择氧气用于气动雾化器。以前认为氧气无助于防止液态原料完全汽化之前的燃烧。然而, 本申请人已发现使用氧气作为雾化气体能够在转化为烟尘之前更好地混合硅氧烷和氧。认为使用这种雾化气体能够更快地加热该液体, 并有助于提供反应所需的氧气。因此, 氧雾化气体的速度可明显降低, 至少比氮气雾化气体速度降低 50%。气体速度的降低减少了燃烧器火焰的湍流和烟尘坯料的缺陷。

还观察到使用氧和氮的混合物作为雾化气体可以降低雾化气体的速度, 减少



坯料缺陷。例如，75% (体积) 氧和 25% (体积) 氮的混合物作为雾化气体能够显著降低雾化气体速度，减少烟尘坯料缺陷。然而，与此实施例相比，仅使用氧提供了较低的雾化气体速度。

5 当本发明使用气动雾化器时，高速喷射气体的配置应使得在燃烧器和火焰中能有效地使硅氧烷雾化。

本发明中，虽然优选的是使雾化器单元 41 与燃烧器 40 连成一体，但也可以使用与燃烧器分开的气动雾化器，如附图 2 和 3 中所示的雾化器 21 和 31。

10 如图 1 所示，该设备还可以有掺杂剂供应罐 16，其中装有能通过氧化或火焰水解转化为 P_2O_5 或金属氧化物的化合物，该金属氧化物的金属组分选自元素周期表 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA 和稀土族元素。这些氧化物掺杂剂可以和燃烧器中产生的二氧化硅结合，提供有掺杂的二氧化硅玻璃，随后可形成光波导纤维。

15 提供二氧化硅玻璃掺杂剂的化合物可以从图 1 的掺杂剂供应罐 16 通入原料罐 11。掺杂剂还可以经过包括一个分开的计量泵，或者还包括一个过滤器(图中未示)的类似于含硅化合物输送系统的系统从供应罐 16 输送到液体注料器 15。

根据本发明，适宜使用的不含卤素的含硅反应化合物包括聚烷基硅氧烷，例如，六甲基二硅氧烷。适宜使用的聚烷基硅氧烷包括聚甲基环硅氧烷。而聚甲基环硅氧烷中适宜使用的是六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、或它们的混合物。

20 待批美国专利申请 08/574,961 揭示，在常规二氧化硅制造方法中将八甲基环四聚硅氧烷用作硅氧烷原料，产生的问题是这些硅氧烷原料易于聚合和形成凝胶。这种凝胶会阻塞和阻碍原料蒸发器和汽化原料输送系统。

如下实施例进一步说明本发明。

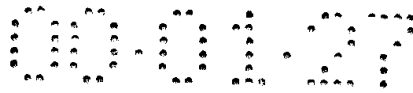
25 实施例 1-用注射器将液体反应物注射到火焰中来制造烟尘

用装有 0.01 英寸直径针头的注射器将八甲基环四硅氧烷(OMCTS)的液流注射到装有玻璃棒的车床的燃烧器火焰中。将生成的含有 SiO_2 的多孔烟尘颗粒收集在直径为 1 英寸的旋转玻璃棒上。这方法表明燃烧液态硅氧烷原料获得 SiO_2 的可行性。

30

实施例 2-将超声换能器雾化器用作注料器制造烟尘

用沿燃烧器中心线插入的 Vibra-Cell®20-khz 超声换能器雾化器(购自



Sonics & Materials, Inc., Danbury, CT)将液态八甲基环四硅氧烷(OMCTS)输送至燃烧器。雾化器周围有两个氧气进料内环和一个 CH_4/O_2 预混物进料外环。使用如下的流速：八甲基环四聚硅氧烷(OMCTS)，11 克/分；氧气，10 标准升/分(SLPM)；预混物，10 标准升/分的 CH_4 和 8.4 标准升/分的 O_2 。

- 5 连续燃烧约 10 分钟。心轴上收集到良好的 SiO_2 烟尘淀积物，这进一步表明用以小液滴形式喷入燃烧器火焰的硅氧烷原料制取 SiO_2 的实际可行性。

实施例 3-用雾化燃烧器制造烟尘

如图 4 所示制造雾化燃烧器。试验了以下各种尺寸的雾化器 41 和周围通道：

- 10 雾化器 41 的内径：0.007-0.015 英寸

通道 43 的内径：0.036-0.050 英寸

通道 43 的外径：0.048-0.063 英寸

用内径为 0.015 英寸的雾化器 41 由八甲基环四硅氧烷(OMCTS)制造烟尘颗粒，历时 65 分钟。流速如下：

- 15 通过通道 46 的预混物：10 标准升/分的 CH_4 和 8 标准升/分的 O_2 。

通过通道 44 和 45 的 O_2 ：26 标准升/分。

通过通道 43 的氮气：5.6 标准升/分。

通过雾化器 41 的八甲基环四硅氧烷(OMCTS)：前 5 分钟为 6 毫升/分，后 60 分钟为 10 毫升/分。

- 20 靶子或饵棒(直径为 1 英寸的玻璃棒)的转速为 1-5 转/秒，往返移动速度约为 15 米/分。燃烧器与饵棒接受体表面的距离约为 6.5 英寸。

反应物八甲基环四硅氧烷(OMCTS)得到完全燃烧。在 65 分钟淀积期内，靶子重量增加 247 克(3.8 克/分)。然后在炉中使烟尘玻璃化，产生透明且无可见缺陷的玻璃。

- 25 出于解释的目的，已对本发明作了详细说明，但应当理解这些细节只起到解释的作用，本领域中普通技术人员可以对此作各种变化，而不偏离本发明的精神和范围。本发明的范围由如下权利要求书确定。

说明书附图

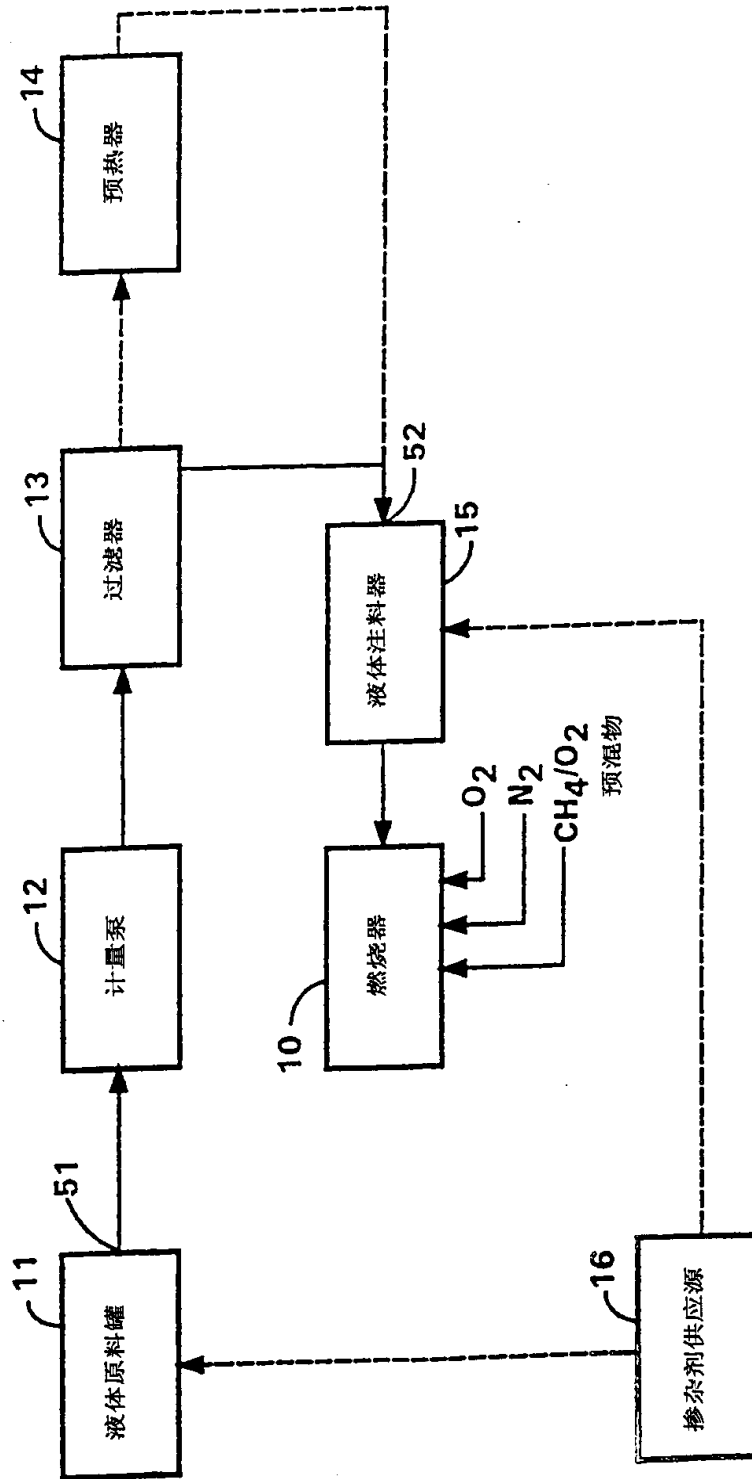


图 1

图 2

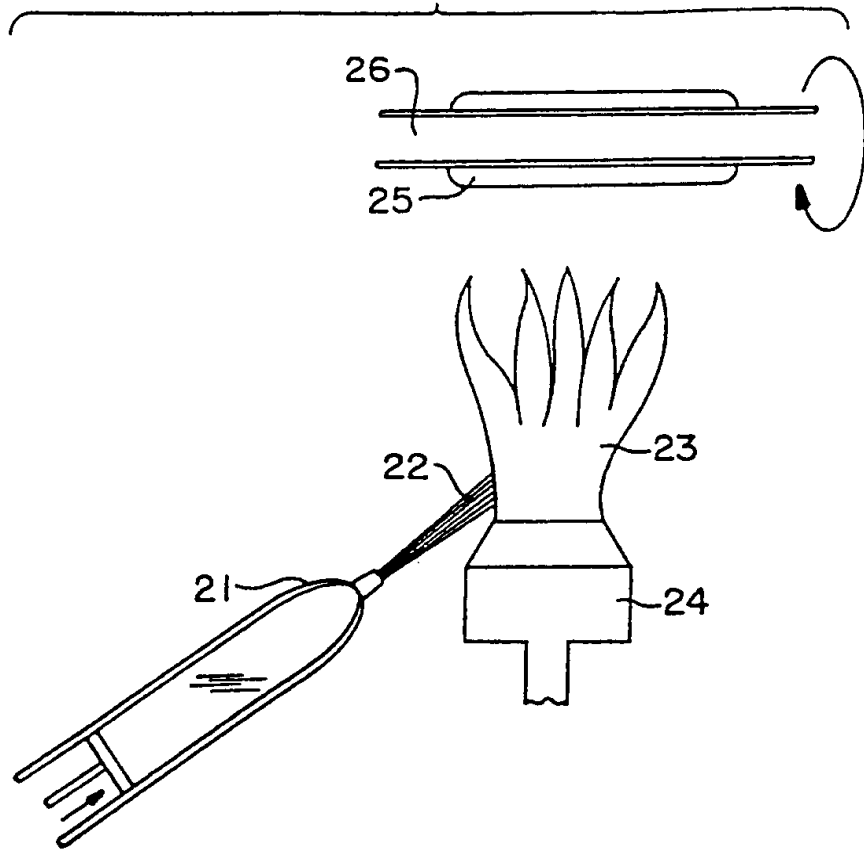


图 3

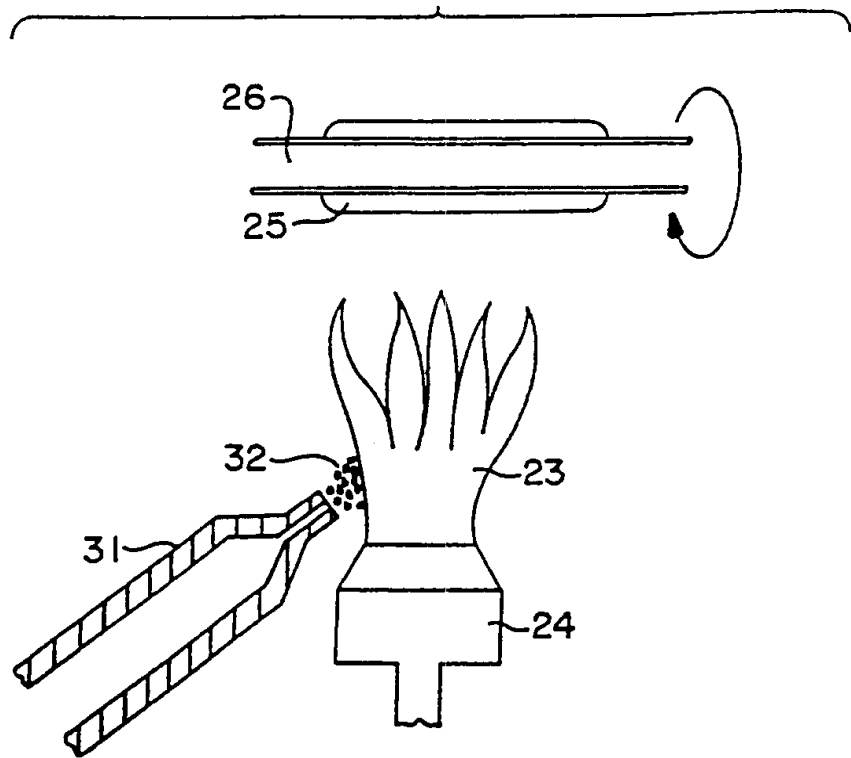


图 4

