



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104066681 B

(45)授权公告日 2018.04.24

(21)申请号 201380006522.6

(22)申请日 2013.01.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104066681 A

(43)申请公布日 2014.09.24

(30)优先权数据

1200211 2012.01.25 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/051233 2013.01.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/110654 FR 2013.08.01

(73)专利权人 罗地亚运作公司

地址 法国巴黎

(72)发明人 E.阿兰 S.内沃

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 黄念 林森

(51)Int.Cl.

C01B 33/193(2006.01)

(56)对比文件

CN 101970354 A,2011.02.09,

审查员 王晓娟

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

制备具有特定形态、微粒大小及孔隙度的沉淀二氧化硅的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备由在其表面上具有较小的原始二氧化硅微粒的较大的原始二氧化硅微粒的团簇形成的沉淀二氧化硅的方法,其中在所述方法的至少一个步骤中所用的酸为一种浓酸,其优选地选自以下各项组成的组:具有至少80wt百分比、特别地至少90wt百分比的浓度的硫酸;具有至少90wt百分比的浓度的乙酸或甲酸;具有至少60wt百分比的浓度的硝酸;具有至少75wt百分比的浓度的磷酸;以及具有至少30wt百分比的浓度的盐酸。

1. 一种用于制备沉淀二氧化硅的方法, 包含使硅酸盐与至少一种酸反应, 由此得到二氧化硅悬浮液, 并且然后将此悬浮液分离并干燥, 其中该硅酸盐与该酸的反应以如下方式进行:

(i) 制备沉淀二氧化硅含水悬浮液, 该悬浮液呈现出在2.5与5.3之间的pH, 其中阶段(i) 以如下方式进行:

(1) 形成包含硅酸盐和电解质的初始容器底料, 在所述初始容器底料中的该硅酸盐的以 SiO_2 表示的浓度是低于100 g/l并且, 在所述初始容器底料中的该电解质的浓度是低于19 g/l,

(2) 将酸加入所述容器底料中直到获得至少7的该反应介质的pH值,

(3) 将酸和硅酸盐同时加入该反应介质中,

(4) 停止加入该硅酸盐, 而继续将该酸加入该反应介质中, 直到获得了在2.5与5.3之间的该反应介质的pH值,

(ii) 使所述沉淀二氧化硅含水悬浮液与酸和硅酸盐相接触, 这样使得将该反应介质的pH维持在2.5与5.3之间,

在该方法中:

-在阶段 (i) 中使用浓酸

和

-在阶段 (ii) 中加入的酸是浓酸,

所述浓酸选自呈现出按重量计至少80%的浓度的硫酸。

2. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 制备该含水悬浮液的阶段 (i) 以如下方式进行:

(1) 形成包含硅酸盐和电解质的初始容器底料, 在所述初始容器底料中的硅酸盐的以 SiO_2 表示的浓度是低于100 g/l并且, 在所述初始容器底料中的该电解质的浓度是低于19 g/l,

(2) 将酸加入所述容器底料中直到获得在7.5与8.5之间的该反应介质的pH值,

(3) 将酸和硅酸盐同时加入该反应介质中,

(4) 停止加入该硅酸盐, 而继续将该酸加入该反应介质中, 直到获得了在2.8与5.2之间的该反应介质的pH值,

在该方法中, 所使用的酸是浓酸, 其选自呈现出按重量计至少80%的浓度的硫酸。

3. 如权利要求1至2中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述浓酸是呈现出按重量计至少90%的浓度的硫酸。

4. 如权利要求1至2中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述浓酸是呈现出按重量计在90%与98%之间的浓度的硫酸。

5. 如权利要求1至2中任一项所述的方法, 其特征在于, 该干燥是通过雾化进行。

制备具有特定形态、微粒大小及孔隙度的沉淀二氧化硅的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备具有特定形态,特定微粒大小及特定孔隙度的沉淀二氧化硅的新颖方法,该沉淀二氧化硅特别地以粉末、基本上球形珠粒或颗粒的形式提供。

[0002] 已知将沉淀二氧化硅用作催化剂载体,用作活性材料的吸收剂(特别地用于液体的载体,例如用于食品,如维生素(特别地维生素E)或氯化胆碱),用作稠化剂,调质剂或防结块剂,用作电池隔板组件,或用作牙膏或造纸的添加剂。

[0003] 还有可能采用沉淀二氧化硅作为硅酮基质(例如用于覆盖电线)中或基于一种或多种天然或合成聚合物(特别地基于弹性体,尤其二烯弹性体)的组合物中的增强填充剂,例如用于鞋底、地板覆盖物、气体屏障、阻燃材料以及还有工程部件,如索道辊、用于家用电器的密封件、用于液体或气体管道的密封件、制动系统密封件、护套、电缆及传输带。

[0004] 因此,已知通过进行硅酸盐与稀酸之间的沉淀反应来制备沉淀二氧化硅,这些沉淀二氧化硅可以作为具有非典型特征的增强填充剂用于聚合物组合物,此外对这些聚合物组合物提供非常令人满意的特性折中,特别地关于其流变学、机械及动力学特性,尤其是滞后特性。

[0005] 本发明的目的是针对用于制备沉淀二氧化硅的已知方法提供一种替代方案。

[0006] 更优选地,本发明的目的之一在于提供一种方法,该方法在具有改善的生产率(特别地关于沉淀反应、尤其与采用一种稀酸作为酸的现有技术水平的制备方法相比)的同时,使之有可能获得多种沉淀二氧化硅,这些沉淀二氧化硅具有与通过现有技术水平的这些制备方法获得的沉淀二氧化硅的那些类似的物理化学特征与特性,尤其关于其形态、其微粒大小及其孔隙度和/或其增强特性。

[0007] 同时,本发明的另一个目的优选在于提供一种方法,该方法使之有可能减少在制备沉淀二氧化硅的过程中所消耗的能量和/或所用的水量,具体与采用一种稀酸作为酸的现有技术水平的制备方法相比。

[0008] 在这些目标下,特别地,本发明的主题是一种用于制备沉淀二氧化硅的新颖方法,该方法包含硅酸盐与至少一种酸的反应,由此得到二氧化硅悬浮液,并且然后将此悬浮液分离并干燥,其中该硅酸盐与该酸的反应根据如下连续阶段进行:

[0009] (i) 制备沉淀二氧化硅含水悬浮液,该悬浮液呈现出在2.5与5.3之间的pH,

[0010] (ii) 使所述沉淀二氧化硅含水悬浮液与酸和硅酸盐接触(混合),这样使得该反应介质的pH维持在2.5与5.3之间,

[0011] 在该方法中:

[0012] -在阶段(i)中使用浓酸

[0013] 和/或

[0014] -在阶段(ii)中加入的酸是浓酸,

[0015] 所述浓酸优选地选自由以下各项组成的组:呈现出按重量计至少80%、特别地按重量计至少90%的浓度的硫酸,呈现出按重量计至少90%的浓度的乙酸或甲酸,呈现出按重量计至少60%的浓度的硝酸,呈现出按重量计至少75%的浓度的磷酸、呈现出按重量计

至少30%的浓度的盐酸。

[0016] 有利地,该浓酸是浓硫酸,也就是说呈现出按重量计至少80%、优选按重量计至少90%的浓度的硫酸。

[0017] 因此,作为浓酸,可以使用具有至少1400g/l、特别地至少1650g/l的浓度的硫酸。

[0018] 优选地,在阶段(i)中,以如下方式制备在阶段(ii)中使用的沉淀二氧化硅含水悬浮液:

[0019] (1) 形成包含硅酸盐和电解质的初始容器底料(pied de cuve),在所述初始容器底料中的该硅酸盐的浓度(以 SiO_2 表示)是低于100g/l,特别地低于80g/l,并且优选地,在所述初始容器底料中的电解质的浓度是低于19g/l,特别地低于18g/l,尤其低于17g/l,例如低于15g/l(同时总体上是大于6g/l),

[0020] (2) 将酸加入所述容器底料中直到获得至少约7、优选地在7.5与8.5之间的该反应介质的pH值,

[0021] (3) 将酸和硅酸盐同时加入该反应介质中,

[0022] (4) 停止加入该硅酸盐,而继续将该酸加入该反应介质中,直到获得了在2.5与5.3之间、优选在2.8与5.2之间的该反应介质的pH值。

[0023] 在此优选的用于制备该沉淀二氧化硅含水悬浮液的方法中该初始容器底料包含一种电解质。术语“电解质”在本文中应理解为通常所认可的,也就是说,电解质是指任何离子或分子物质,当该物质是在溶液中时,它分解或离解以形成离子或带电微粒。作为电解质,可以提及的是一种来自碱金属盐与碱土金属盐的组的盐,特别地起始硅酸盐的金属与该酸的盐,例如在硅酸钠与盐酸的的反应的情况下的氯化钠或,优选地,在硅酸钠与硫酸的的反应的情况下的硫酸钠。

[0024] 在阶段(1)中,该初始容器底料中的电解质的浓度是大于0g/l,例如大于8g/l。

[0025] 阶段(3)同时添加总体上以这样一种方式进行,即,使得该反应介质的pH值总是等于(在 ± 0.2 以内)在阶段(2)结束后所达到的pH值。

[0026] 在阶段(4)结束后,可以在此阶段(4)结束后获得的pH下并且一般而言在搅拌下进行所获得的反应介质(含水悬浮液)的老化,例如持续2至45分钟、特别地持续3至30分钟。

[0027] 阶段(1)至(4),如一般而言整个反应,总体上在搅拌下进行。

[0028] 通常阶段(1)、(2)、(3)以及(4)全部(并且优选地阶段(ii)以及以下所述的任选的阶段(iii))在75°C与97°C之间、优选在80°C与96°C之间进行。

[0029] 根据本发明方法的一种实现方式,这些阶段全部在恒温下进行。根据本发明方法的另一种实现方式,反应结束时的温度高于该反应开始时的温度:因此,该反应开始时的温度(例如在阶段(1)和(2)期间)优选地维持在75°C与90°C之间并且然后优选地将温度升高至在90°C与97°C之间的一个值,将温度维持在该值(例如在阶段(3)、(4)、实际甚至(ii)及任选地(iii)期间)直到该反应结束。

[0030] 在本发明的制备方法中,

[0031] -使沉淀二氧化硅含水悬浮液(可以是沉淀二氧化硅反应浆料),所述悬浮液呈现出在2.5与5.3之间、优选在2.8与5.2之间、例如在3.5与5.1之间(实际甚至在3.5与5.0之间)的pH,以这样一种方式

[0032] -与酸和硅酸盐相接触(阶段(ii)),

[0033] (特别地在多个流速下这样),使得该反应介质的pH维持在2.5与5.3之间、优选在2.8与5.2之间、例如在3.5与5.1之间(实际甚至在3.5与5.0之间)。

[0034] 所述反应介质的pH可以在范围2.5-5.3、优选范围2.8-5.2内变化,例如3.5-5.1(实际甚至3.5-5.0),或优选仍然(基本上)在这些范围内保持恒定。

[0035] 一般而言,在此阶段(ii)中,通过将酸和硅酸盐加入该沉淀二氧化硅含水悬浮液中使该含水悬浮液与该酸和该硅酸盐相接触。

[0036] 根据本发明方法的一种实现方式,在阶段(ii)中,首先将该酸并且然后将该硅酸盐加入该沉淀二氧化硅含水悬浮液中。

[0037] 然而,根据本发明方法的一种优选的实现方式,在阶段(ii)中,反而将该酸与该硅酸盐同时加入该沉淀二氧化硅含水悬浮液中;优选地,在将反应介质的pH调整为在上述范围内的(基本上)恒定值时进行此同时添加。

[0038] 阶段(ii)通常在搅拌下进行。

[0039] 在一个任选的随后的阶段(iii)中,有可能向阶段(ii)结束后获得的反应介质中加入碱性剂、优选地硅酸盐,进行该添加直到反应介质的pH值达到了4.7与6.3之间、优选5.0与5.8之间,例如5.0与5.4之间。

[0040] 此阶段(iii)通常在搅拌下进行。

[0041] 总体上在75°C与97°C之间、优选在80°C与96°C之间进行阶段(ii)以及任选的阶段(iii)。

[0042] 可能有利的是在阶段(ii)或任选的阶段(iii)结束后,具体在此阶段(ii)(或阶段(iii))结束后获得的pH下,总体上在搅拌下进行所获得的反应介质的老化。此老化可以,例如持续从2至30分钟,具体从3至20分钟,并且可以在75°C与97°C之间、优选在80°C与96°C之间进行,特别地在进行阶段(ii)(或阶段(iii))的温度下进行。它优选地既不包含添加酸又不包含添加硅酸盐。

[0043] 根据本发明方法的一个替代形式(A),仅在阶段(ii)中使用如上所定义的浓酸。

[0044] 根据本发明方法的一个替代形式(B),在阶段(i)中使用如上所定义的浓酸。

[0045] 然而,根据该替代形式(B)的一个优选实施例,在阶段(i)和(ii)二者中均使用如上所定义的浓酸。

[0046] 在其中一方面,仅在阶段(ii)中使用如上所定义的浓酸(替代形式(A))并且另一方面,在阶段(i)中使用酸的情况下,则在阶段(i)中采用的该酸是一种稀酸、有利地稀硫酸,也就是说呈现出远低于按重量计80%的浓度,在此情况下,低于按重量计20%(并且总体上按重量计至少4%)、具体低于按重量计14%、尤其按重量计最多10%、例如按重量计在5%与10%之间的浓度。

[0047] 根据本发明方法的该替代形式(B),在阶段(i)中使用浓酸。

[0048] 根据本发明方法的此替代形式(B)的一个实施例,该硅酸盐与酸的反应根据以下连续阶段进行:

[0049] (i):

[0050] (1)形成一种包含硅酸盐和电解质的初始容器底料,在所述初始容器底料中的该硅酸盐的浓度(以 SiO_2 表示)是低于100g/l,特别地低于80g/l,并且优选地,在所述初始容器底料中的电解质的浓度是低于19g/l,特别地低于18g/l,尤其低于17g/l,例如低于15g/l

(同时总体上是大于6g/l),

[0051] (2) 将酸加入所述容器底料中直到获得了至少约7、优选地在7.5与8.5之间、例如等于约8的该反应介质的pH值,

[0052] (3) 特别地以这样一种方式将酸和硅酸盐同时加入该反应介质中(特别地在多个流速下这样),使得该反应介质的pH维持在至少约7、优选地在7.5与8.5之间、例如在约8,

[0053] (4) 停止加入该硅酸盐,而继续将该酸加入该反应介质中,直到获得了在2.5与5.3之间、优选在2.8与5.2之间、例如在3.5与5.1之间(实际甚至在3.5与5.0之间)的该反应介质的pH值,

[0054] (ii) 使在阶段(4)结束后获得的含水悬浮液(反应介质)与酸和硅酸盐以这样一种方式相接触(混合),即,使得该反应介质的pH维持在2.5与5.3之间、优选在2.8与5.2之间、例如在3.5与5.1之间(实际甚至在3.5与5.0之间),

[0055] 在该方法中,在至少阶段(3)中,所使用的酸是一种优选地选自下组的浓酸,该组由以下各项形成:呈现出按重量计至少80%、特别是按重量计至少90%的浓度的硫酸,呈现出按重量计至少90%的浓度的乙酸或甲酸,呈现出按重量计至少60%的浓度的硝酸,呈现出按重量计至少75%的浓度的磷酸、呈现出按重量计至少30%的浓度的盐酸。

[0056] 有利地,所述浓酸是浓硫酸,也就是说呈现出按重量计至少80%、优选按重量计至少90%的浓度的硫酸。

[0057] 因此,作为浓酸,可以使用具有至少1400g/l、特别地至少1650g/l的浓度的硫酸。

[0058] 在该替代形式(B)的此实施例中,在阶段(2)、(4)和(ii)中所使用的酸则可以是例如一种稀酸、有利地稀硫酸,也就是说呈现出远低于按重量计80%的浓度,在此情况下,低于按重量计20%(并且一般而言按重量计至少4%)、具体低于按重量计14%、尤其按重量计最多10%、例如按重量计在5%与10%之间的浓度。

[0059] 然而,优选地,在该替代形式(B)的此实施例中,在阶段(4)中所使用的酸也是,如在阶段(3)中,一种如上提及的浓酸。

[0060] 虽然,在那种情况下,在整个阶段(2)中所使用的酸则可以是例如一种如上所述的稀酸,但是在此阶段(2)的一部分中,一般而言在此阶段(2)的第二部分和最后部分中,对于所使用的酸,可能有利的是也是一种如上所提及的浓酸(阶段(2)的其他部分中所使用的酸是例如一种如上所述的稀酸)。

[0061] 因此,在此阶段(2)中,直到达到反应介质的胶凝点时(对应于物体大小增加的该反应介质特征的混浊度突然增加)所采用的酸则可以为一种如上所提及的稀酸、有利地稀硫酸(也就是说呈现出远低于按重量计80%的浓度,在此情况下,低于按重量计20%、一般而言低于按重量计14%、特别地按重量计最多10%、例如按重量计在5%与10%之间的浓度)。在达到反应介质的胶凝点后所采用的酸可以(就其本身而言)是一种如上所提及的浓酸、有利地浓硫酸,也就是说呈现出按重量计至少80%、优选按重量计至少90%、具体按重量计在90%与98%之间的浓度的硫酸。

[0062] 同样,在此阶段(2)中,在阶段(2)的最初的x分钟(其中x在10与25之间、优选在12与22之间)内采用的酸则可以为一种如上所提及的稀酸并且在阶段(2)的最初的x分钟(其中x在10与25之间、优选在12与22之间)后所采用的酸可以为一种如上所提及的浓酸。

[0063] 在该替代形式(B)的此实施例的情况下,在整个阶段(2)中所使用的酸也可以是一

种如上所提及的浓酸、有利地浓硫酸,也就是说呈现出按重量计至少80%、优选按重量计至少90%、具体按重量计在90%与98%之间的浓度。在此用法的情况下,可以任选地将水加入该初始容器底料中,特别地或者在阶段(2)之前或阶段(2)过程中。

[0064] 在该替代形式(B)的此实施例中,仅在阶段(i)中使用如上所定义的浓酸。然后在阶段(ii)中使用稀酸、有利地稀硫酸,也就是说呈现出远低于按重量计80%的浓度,在此情况下,低于按重量计20%(并且一般而言按重量计至少4%)、具体低于按重量计14%、尤其按重量计最多10%、例如按重量计在5%与10%之间的浓度。

[0065] 然而,优选地,在该替代形式(B)的此实施例中,在阶段(i)和(ii)二者中均使用如上所定义的浓酸。

[0066] 在根据本发明的方法中,作为一种或多种酸(浓酸或稀酸)总体上使用一种有机酸(如乙酸、甲酸或碳酸)或优选地一种无机酸(如硫酸、硝酸、磷酸或盐酸)。

[0067] 作为浓酸,如使用浓乙酸或浓甲酸,则其浓度是按重量计至少90%。

[0068] 作为浓酸,如使用浓硝酸,则其浓度是按重量计至少60%。

[0069] 作为浓酸,如使用浓磷酸,则其浓度是按重量计至少75%。

[0070] 作为浓酸,如使用浓盐酸,则其浓度是按重量计至少30%。

[0071] 然而,非常有利地,作为一种或多种酸,使用一种或多种硫酸,则所使用的浓硫酸呈现出如已经在以上说明中提及的浓度。

[0072] 一般而言,当在若干阶段中使用浓酸时,则采用相同的浓酸。

[0073] 此外,作为硅酸盐,可以使用任何常见形式的硅酸盐,如偏硅酸盐、二硅酸盐并且有利地一种碱金属硅酸盐、特别地硅酸钠或硅酸钾。

[0074] 该硅酸盐可以呈现出在40与330g/l之间、例如在60与300g/l之间、具体在60与260g/l之间的浓度(表述为 SiO_2)。

[0075] 总体上,作为硅酸盐,使用硅酸钠。

[0076] 在其中使用硅酸钠的情况下,后者总体上呈现出在2.5与4之间、例如在3.2与3.8之间的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比。

[0077] 在任选的阶段(iii)中采用的碱性剂可以是例如氢氧化钠、氢氧化钾或氨溶液。优选地,此碱性剂是硅酸盐、特别地如在阶段(ii)过程中所使用的硅酸盐。

[0078] 在根据本发明的方法中,阶段(ii)可以在一个快速混合器中或一个湍流区中进行,这可以使得可能更好地控制所获得的沉淀二氧化硅的特征。

[0079] 例如,在其中在阶段(ii)中,首先将该酸并且然后将该硅酸盐加入该沉淀二氧化硅含水悬浮液中的情况下,则可以使所述硅酸盐与产生于向该沉淀二氧化硅含水悬浮液中添加酸的介质在一个快速混合器中或一个湍流区中相接触。

[0080] 同样,在其中在阶段(ii)中,将该酸和该硅酸盐同时加入该沉淀二氧化硅含水悬浮液中的情况下,则可以使所述酸和所述硅酸盐与该沉淀二氧化硅含水悬浮液在一个快速混合器中或一个湍流区中相接触。

[0081] 优选地,在该快速混合器中或一个湍流区中所获得的反应介质进料到一个反应器中,优选地使其经受搅拌,在该反应器中随后进行阶段(iii)。

[0082] 在阶段(ii)中,可以使用一个选自以下项的快速混合器:对称T形或Y形混合器(或管)、不对称T形或Y形混合器(或管)、切向喷射式混合器、哈特里奇-拉夫顿(Hartridge-

Roughton) 混合器、涡旋混合器或转子-定子混合器。

[0083] 对称的T形或Y形混合器(或管)总体上由两个相对的管(T形管)或两个形成小于 180° 的角度的管(Y形管)构成,这些管具有相同的直径、排放进一个中心管中,该中心管的直径等于或大于前述两个管的直径。它们被称为“对称”是因为用于注入反应物的两个管具有相同的直径和相对于中心管的相同角度,该装置以一个对称轴为特征。优选地,中心管呈现出比这些相对的管的直径大了约两倍的直径;同样,在该中心管中的流体速度优选等于在这些相对的管中的流体速度的一半。

[0084] 然而,特别地当有待引入的两种流体不呈现相同流速时,优选的是采用一种非对称T形或Y形混合器(或管),而不是对称T形或Y形混合器(或管)。在非对称设备中,流体之一(通常是具有更低流速的流体)通过较小直径的侧管被注入到中心管中。后者与中心管形成总体上为 90° 的角度(T形管);此角度可以不同于 90° (Y形管),从而得到相对于另一个流体的并流系统(例如, 45° 的角度)或逆流系统(例如, 135° 的角度)。

[0085] 优选地,作为快速混合器,使用来源于对称T形装置的一种切向喷射式混合器、哈特里奇-拉夫顿混合器或涡旋混合器(或沉淀器)。

[0086] 更特别地,在阶段(ii)中,可以使用包含一个腔室的切向喷射式快速混合器、哈特里奇-拉夫顿快速混合器或涡旋快速混合器,该腔室具有(a)至少两个切向进口,或者一方面该硅酸盐且另一方面产生于向该沉淀二氧化硅含水悬浮液添加酸的介质或者一方面该硅酸盐和该酸且另一方面该沉淀二氧化硅含水悬浮液通过这些进口分别(但同时)进入,以及(b)一个轴向出口,反应介质通过该出口离开,优选地朝向一个串联安置于所述混合器之后的反应器(容器)。这两个切向入口优选对称并且以相对于所述腔室的中心轴相对的方式定位。

[0087] 任选地使用的切向喷射式混合器、哈特里奇-拉夫顿混合器或涡旋混合器的腔室总体上呈现圆形截面并且优选地为圆柱体的形状。

[0088] 各切向进口管可以呈现从0.5至80mm的内径d。

[0089] 这个内径d可以是在0.5mm与10mm之间,特别是在1mm与9mm之间,例如在2mm与7mm之间。然而,特别是在工业规模上,它优选是在10mm与80mm之间,特别是在20mm与60mm之间,例如在30mm与50mm之间。

[0090] 任选地采用的切向喷射式混合器、哈特里奇-拉夫顿混合器或涡旋混合器的腔室的内径可以是在3d与6d之间,特别地在3d与5d之间,例如等于4d;轴向出口管的内径可以是在1d与3d之间,特别地在1.5d与2.5d之间,例如等于2d。

[0091] 例如确定硅酸盐和酸的流速,这样使得在汇合点,在充分湍流的区域内,两种反应物流彼此相接触。

[0092] 在根据本发明的方法中,在阶段(ii)或任选地阶段(iii)结束后,在适当的情况下随后进行老化,获得了一种二氧化硅浆料并且随后对其进行分离(液体/固体分离)。

[0093] 在根据本发明的制备方法中进行的分离通常包含过滤、之后是洗涤操作,如果必要的话。根据任何适合的方法例如使用一个压滤器、带滤器或真空滤器进行该过滤。

[0094] 随后干燥如此回收的二氧化硅悬浮液(滤饼)。

[0095] 可以根据任何本身已知的手段进行此干燥操作。

[0096] 优选地,这种干燥操作通过雾化进行。为此目的,可以使用任何类型的适合的雾化

器、特别地一个旋转雾化器、喷嘴雾化器、液压雾化器或双流体雾化器。总体上,当使用一个压滤器进行该过滤时,使用一个喷嘴雾化器并且,当使用一个真空滤器进行该过滤时,使用一个旋转雾化器。

[0097] 应注意,滤饼不是总处于使得可能雾化的条件下,具体因为其高粘度。以一种本身已知的方式,然后使该滤饼经受一个液化操作。可以通过将该滤饼传递进一个胶体型或珠粒型磨机中机械地进行此操作。液化总体上在一种铝化合物(特别地铝酸钠)的存在下,并且任选地在一种酸(如上所述)的存在下进行(在后者的情况下,总体上同时添加该铝化合物和该酸)。该液化操作特别使之有可能降低有待随后干燥的悬浮液的粘度。

[0098] 当使用一个喷嘴雾化器进行该干燥操作时,然后能够获得的二氧化硅通常以基本上球形珠粒的形式存在。

[0099] 在该干燥操作结束后,然后可以使回收的产物经受一个研磨阶段。然后能够获得的二氧化硅总体上以粉末的形式存在。

[0100] 当使用一个旋转雾化器进行该干燥操作时,然后能够获得的二氧化硅可以以粉末的形式存在。

[0101] 最后,可以任选地使如上所指出的干燥(具体通过旋转雾化器)或研磨过的产物经受一个附聚阶段,该附聚阶段包含例如一个直接压缩、温造粒(也就是说,借助于粘合剂,如水,二氧化硅悬浮液以及类似物)、挤出或,优选地,干燥压实。当采用后者的技术时,可以证明在进行压实之前使粉状产物脱气(操作也称为预致密化或除气)以便除去包含在产物中的空气并且提供更均匀的压实是可取的。

[0102] 然后能够通过此附聚阶段获得的二氧化硅总体上以颗粒的形式存在。

[0103] 通过根据本发明的方法获得的二氧化硅粉末以及二氧化硅珠粒因此提供除其他之外以简单、有效且经济的方式提供颗粒的优势,具体通过如像造粒或压实的常规成形操作,但后面的这些操作不导致能够遮蔽、实际甚至破坏这些粉末或这些珠粒固有地附带的良好特性的损害。

[0104] 总体上,根据本发明的方法使之有可能获得由较大的原始二氧化硅微粒的聚集体形成的二氧化硅,在该二氧化硅表面上存在较小的原始二氧化硅微粒,这些二氧化硅有利地呈现出在国际申请W0 2009/112458中所描述的二氧化硅的特征。

[0105] 根据本发明的制备方法的实现方式,特别是当所使用的浓酸是浓硫酸时,使之有可能在所述方法过程中(在阶段(ii)或任选的阶段(iii)结束后)特别获得一种悬浮液(具有比通过仅使用稀酸的相同方法所获得的沉淀二氧化硅浓度更高的沉淀二氧化硅浓度),并且因此使之有可能获得沉淀二氧化硅生产率的增加(可达到例如至少10%至40%),具体在沉淀反应中(也就是说,在阶段(ii)结束后),同时,出人意料地伴随着在聚合物(弹性体)组合物中具有良好分散能力(分散性)的沉淀二氧化硅的产生;更一般而言,通过根据本发明的方法所获得的沉淀二氧化硅呈现出特定形态、特定微粒大小及特定孔隙度;另外,它们总体上呈现出在聚合物中的良好分散能力(分散性)。它们赋予这些沉淀二氧化硅令人高度满意的特性折中,具体关于其机械、动力学和流变学特性,这些特性与通过仅使用稀酸的相同方法所获得的沉淀二氧化硅的那些可相比。它们还使之有可能有利地获得良好的增强/滞后特性折中。

[0106] 同时,有利地,具体当所使用的浓酸为浓硫酸时,与仅采用稀酸的相同方法相比,

根据本发明的方法使得可能节省(可达到例如至少20%至60%)能量消耗(例如,以活蒸气的形式),特别地在沉淀反应中(也就是说,在阶段(ii)结束后),这归因于所涉及的水量的减少及与浓酸的使用相关的放热。此外,浓酸的使用使之有可能削减(例如削减至少20%)反应所需的水量,具体归因于用于制备该酸的水量的降低。

[0107] 通过根据本发明的方法制备的沉淀二氧化硅可以用于大量的应用中。

[0108] 例如,它们可以用作催化剂载体,用作活性材料的吸收剂(具体用于液体的载体,尤其用于食品,如维生素(维生素E)或氯化胆碱),用于聚合物(尤其弹性体)或硅酮组合物中,用作稠化剂、调质剂或防结块剂,用作电池隔板组件,或用作牙膏、混凝土或造纸的添加剂。

[0109] 然而,它们在天然或合成聚合物的增强中找到了特别有利的应用。

[0110] 其中它们特别地可以用作增强填充剂的聚合物组合物总体上是基于一种或多种聚合物或共聚物,尤其基于一种或多种弹性体,特别地热塑性弹性体,它们优选呈现出至少一个在-150℃与+300℃之间、例如在-150℃与+20℃之间的玻璃化转变温度。

[0111] 作为可能的聚合物,可以提及二烯聚合物,具体二烯弹性体。

[0112] 作为基于上述聚合物组合物的成品的非限制性实例,可提及鞋底、轮胎、地板覆盖物、气体屏障、阻燃材料以及还有工程部件,如索道辊、用于家用电器的密封件、用于液体或气体管道的密封件、制动系统密封件、护套(尤其电缆护套)、电缆、引擎托架(engine support)、输送带及传输带。

[0113] 以下的实例说明本发明,然而,不限制其范围。

[0114] 实例1(对比)

[0115] 将以下项引入一个配备有用于通过螺旋桨搅拌的系统以及通过夹套加热的25升不锈钢反应器中:

[0116] -7.91升的生活用水,

[0117] -4285克的含水硅酸钠,其呈现出等于 3.55 ± 0.12 的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比且具有等于235g/l的浓度,

[0118] -134克的硫酸钠 Na_2SO_4 (电解质)。

[0119] 在容器底料中的硅酸盐浓度(表述为 SiO_2)则为72g/l。

[0120] 通过搅拌使混合物均匀化且使其达到95℃。在搅拌(300转/分钟,螺旋桨搅拌)下进行全部反应。

[0121] 在15分钟内在146g/min的流率下将具有等于80g/l浓度的硫酸引入该混合物中(即,2192克的硫酸)。随后在约5分钟内在438g/min的流率下将具有等于80g/l浓度的硫酸引入该混合物中(即,2153克的硫酸)。

[0122] 一旦酸化完成,在10分钟内进行向反应介质中的以下项的同时引入:一种具有235g/l的浓度的硅酸钠溶液(具有等于 3.55 ± 0.12 的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比且具有等于 1.230 ± 0.006 的密度 d_{20}),其在80g/min的流率下引入;及具有等于80g/l的浓度的硫酸,其在经调整以便维持反应介质的pH为8的值的流率下引入。

[0123] 在10分钟的同时添加结束后,在80g/min的流率下引入具有等于80g/l的浓度的硫酸,直到反应介质的pH达到4.7的值(即在5分钟内引入414克的硫酸)。

[0124] 随后在29分钟内进行向反应介质中的以下项的同时引入:一种具有235g/l的浓度

的硅酸钠溶液(具有等于 3.55 ± 0.12 的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比且具有等于 1.230 ± 0.006 的密度 d_{20}),其在 $60\text{g}/\text{min}$ 的流率下引入;及具有等于 $80\text{g}/\text{l}$ 的浓度的硫酸,其在经调整以便维持反应介质的 pH 为 4.7 的值的流率下引入。

[0125] 在反应结束后,获得了沉淀二氧化硅反应浆料且在 95°C 的温度下保持搅拌持续 5 分钟。在此老化之后,通过清空反应器来回收沉淀二氧化硅浆料。

[0126] 过滤该浆料且在真空下洗涤。所获得的滤饼用 5 升生活用水洗涤 4 次。随后在水及铝酸钠(Al/SiO_2 重量比为 0.3%)存在下通过机械液化使该滤饼再悬浮。随后通过使用旋转雾化器雾化来干燥所产生的浆料(固体含量为按重量计 10%)。

[0127] 则获得的呈粉末形式的沉淀二氧化硅的特征如下:

[0128] -CTAB比表面积: $158\text{m}^2/\text{g}$

[0129] -聚集体的中值大小 d_{50} : 98nm

[0130] - $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0.83

[0131] -众数 (Mode) (Hg孔隙率测定法): 33nm

[0132] 发现(具体通过TEM)沉淀二氧化硅是由较大原始二氧化硅微粒($1\mu\text{m}$)的聚集体形成,在该沉淀二氧化硅表面上存在较小原始二氧化硅微粒($0.1\mu\text{m}$)。

[0133] 实例2

[0134] 将以下项引入一个配备有用于通过螺旋桨搅拌的系统以及通过夹套加热的 25 升不锈钢反应器中:

[0135] - 7.91 升的生活用水,

[0136] - 4286 克的含水硅酸钠,其呈现出等于 3.55 ± 0.12 的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比及等于 1.230 ± 0.006 的密度 d_{20} 且具有 $235\text{g}/\text{l}$ 的浓度,

[0137] - 134 克的硫酸钠 Na_2SO_4 (电解质)。

[0138] 在容器底料中的硅酸盐浓度(表述为 SiO_2)则为 $72\text{g}/\text{l}$ 。

[0139] 通过搅拌使混合物均匀化且使其达到 95°C 。在搅拌(300 转/分钟,螺旋桨搅拌)下进行全部反应。

[0140] 在 14 分钟内在 $157.8\text{g}/\text{min}$ 的流率下将具有等于 $80\text{g}/\text{l}$ 浓度的硫酸引入该混合物中(即, 2191 克的硫酸)。随后将 95% 硫酸引入该混合物中,直到反应介质的 pH 达到 8 的值(即在 5 分钟内引入 34.5 克的 95% 硫酸)。

[0141] 一旦酸化完成,在 10 分钟内进行向该反应介质中的以下项的同时引入:一种具有 $235\text{g}/\text{l}$ 的浓度的硅酸钠溶液(具有等于 3.55 ± 0.12 的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比且具有等于 1.230 ± 0.006 的密度 d_{20}),其在 $80\text{g}/\text{min}$ 的流率下引入;及 95% 的硫酸,其在经调整以便维持反应介质的 pH 为 8 的值的流率下引入。

[0142] 在 10 分钟的同时添加结束后,引入 95% 硫酸直到反应介质的 pH 达到 4.8 的值(即在约 8 分钟内引入 30 克的硫酸)。

[0143] 随后在 27 分钟内进行向该反应介质中的以下项的同时引入:一种具有 $235\text{g}/\text{l}$ 的浓度的硅酸钠溶液(具有等于 3.55 ± 0.12 的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比且具有等于 1.230 ± 0.006 的密度 d_{20}),其在 $62.8\text{g}/\text{min}$ 的流率下引入;及 95% 的硫酸,其在经调整以便维持反应介质的 pH 为 4.8 的值的流率下引入。

[0144] 在反应结束后,获得了沉淀二氧化硅反应浆料且在 95°C 的温度下保持搅拌持续 5

分钟。在此老化之后,通过清空反应器来回收沉淀二氧化硅浆料。

[0145] 过滤该浆料且在真空中洗涤。所获得的滤饼用5升生活用水洗涤4次。随后在水及铝酸钠(Al/SiO_2 重量比为0.3%)存在下通过机械液化使该滤饼再悬浮。随后通过使用旋转雾化器雾化来干燥所产生的浆料(固体含量为按重量计10%)。

[0146] 与实例1相比,发现以下结果:

[0147] -28%的反应生产率上的增加(与反应介质的最终浓度(表述为 SiO_2)有关,且考虑了反应的持续时间),

[0148] -25%的反应耗水量上的节省,

[0149] -28%的反应能量消耗上的节省。

[0150] 则获得的呈粉末形式的沉淀二氧化硅的特征如下:

[0151] -CTAB比表面积: $173\text{m}^2/\text{g}$

[0152] -聚集体的中值大小 d_{50} :101nm

[0153] $-V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}:0.84$

[0154] -众数(Hg孔隙率测定法):28nm

[0155] 发现(具体通过TEM)沉淀二氧化硅是由较大原始二氧化硅微粒(1pp)的聚集体形成,在该沉淀二氧化硅表面上存在较小原始二氧化硅微粒(spp)。

[0156] 实例3

[0157] 将以下项引入一个配备有用于通过螺旋桨搅拌的系统以及通过夹套加热的25升不锈钢反应器中:

[0158] -9.93升的生活用水,

[0159] -4286克的含水硅酸钠,其呈现出等于 3.55 ± 0.12 的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比且具有等于235g/l的浓度,

[0160] -134克的硫酸钠 Na_2SO_4 (电解质)。

[0161] 在容器底料中的硅酸盐浓度(表述为 SiO_2)则为61g/l。

[0162] 通过搅拌使混合物均匀化且使其达到95℃。在搅拌(300转/分钟,螺旋桨搅拌)下进行全部反应。

[0163] 在15分钟内在10.33g/min的流率下将95%硫酸(具有等于1.65的密度 d_{20})引入该混合物中。随后将95%硫酸引入该混合物中,直到反应介质的pH达到8的值(即在5分钟内引入195克的硫酸)。

[0164] 一旦酸化完成,在10分钟内进行向该反应介质中的以下项的同时引入:一种具有235g/l的浓度的硅酸钠溶液(具有等于 3.55 ± 0.12 的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比且具有等于 1.230 ± 0.006 的密度 d_{20}),其在80g/min的流率下引入;及95%的硫酸,其在经调整以便维持反应介质的pH为8的值的流率下引入。

[0165] 在10分钟的同时添加结束后,引入95%硫酸直到反应介质的pH达到4.8的值(即在7分钟内引入29.6克的硫酸)。

[0166] 随后在27分钟内进行向该反应介质中的以下项的同时引入:一种具有235g/l的浓度的硅酸钠溶液(具有等于 3.55 ± 0.12 的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比且具有等于 1.230 ± 0.006 的密度 d_{20}),其在62.8g/min的流率下引入;及95%的硫酸,其在经调整以便维持反应介质的pH为4.8的值的流率下引入。

[0167] 在反应结束后,获得了沉淀二氧化硅反应浆料且在95℃的温度下保持搅拌持续5分钟。在此老化之后,通过清空反应器来回收沉淀二氧化硅浆料。

[0168] 过滤该浆料且在真空下洗涤。所获得的滤饼用5升生活用水洗涤4次。随后在水及铝酸钠(Al/SiO_2 重量比为0.3%)存在下通过机械液化使该滤饼再悬浮。随后通过使用旋转雾化器雾化来干燥所产生的浆料(固体含量为按重量计10%)。

[0169] 与实例1相比,观测到以下结果:

[0170] -28%的反应生产率上的增加(与反应介质的最终浓度(表述为 SiO_2)有关,且考虑了反应的持续时间),

[0171] -25%的反应耗水量的节省,

[0172] -26%的反应能量消耗上的节省。

[0173] 则获得的呈粉末形式的沉淀二氧化硅的特征如下:

[0174] -CTAB比表面积: $147\text{m}^2/\text{g}$

[0175] -聚集体的中值大小 d_{50} :100nm

[0176] $-V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}:0.84$

[0177] -众数(Hg孔隙率测定法):31nm

[0178] 发现(具体通过TEM)沉淀二氧化硅是由较大原始二氧化硅微粒(1pp)的聚集体形成,在该沉淀二氧化硅表面上存在较小原始二氧化硅微粒(spp)。