

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号
CN 1023106C



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 90103249

[51]Int.Cl⁵
C01B 33/12

[45]授权公告日 1993年12月15日

[24]颁证日 93.10.3

[21]申请号 90103249.2

[22]申请日 90.7.2

[30]优先权

[32]89.7.3 [33]FR [31]89/08874

[73]专利权人 罗纳-普朗克化学公司

地 址 法国库伯瓦

[72]发明人 杰克斯·皮西罗

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 吴大建

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 沉淀二氧化硅制备方法

[57]摘要

本发明涉及有限孔隙率沉淀二氧化硅制备方法,其中该二氧化硅的 BET 比表面为 20—300m²/g, CTAB 比表面为 10—200m²/g, 吸油性 (DBP) 为 80—400m³/100g, 孔体积为 1—10cm³/g, 平均孔径为 10—50nm, 其特征在于:将硅酸盐和酸同时加进胶状二氧化硅分散体里,以使 pH 稳定在 8—10 之间,形成二氧化硅悬浮体后降低 pH,使其在 3—7 之间,最后进行分离和干燥。本发明二氧化硅可用于催化,纸张和食物载体等领域。

权利要求书

1. 沉淀二氧化硅制备方法，其中该二氧化硅的 BET 比表面为 $20-300\text{m}^2/\text{g}$ ，CTAB 比表面为 $10-200\text{m}^2/\text{g}$ ，吸油性 (DBP) 为 $80-400\text{cm}^3/100\text{g}$ ，孔体积为 $1-10\text{cm}^3/\text{g}$ ，平均孔径为 $10-50\text{nm}$ ，其特征在于：将硅酸盐和酸同时加进胶状二氧化硅分散体里，以使 pH 稳定在 $8-10$ 之间，形成二氧化硅悬浮体后降低 pH，使其在 $3-7$ 之间，最后进行分离和干燥。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于在胶状二氧化硅分散体里补加入电解质。

3. 权利要求 1 的方法，其特征在于电解质是有机或无机盐。

4. 权利要求 3 的方法，其特征在于电解质是碱金属的有机或无机盐，特别是铵和钠盐。

5. 权利要求 1 的方法，其特征在于两种试剂同时加入，以使 pH 稳定在 $8.5-9.5$ 之间。

6. 权利要求 1 的方法，其特征在于温度在 $60-95^\circ\text{C}$ 之间。

7. 权利要求 1 的方法，其特征在于制备含 $1-150\text{g}/\text{l}$ 二氧化硅浓度的硅酸盐水溶液，其中通过加热硅酸盐水溶液至 $60-95^\circ\text{C}$ 和加入酸到该水溶液直到 pH 在 $8-10$ 之间，最好为 9.5 。

8. 权利要求 1 的方法，其特征在于用 SiO_2 来表示的硅酸盐溶液之胶状二氧化硅分散体的浓度为 $40-250\text{g}/\text{l}$ ，最好为 $80-150\text{g}/\text{l}$ 。

9. 权利要求 1 的方法，其特征在于电解质之分散体的浓度在 $0-50\text{g}/\text{l}$ 之间。

10. 权利要求 1 的方法，其特征在于胶状二氧化硅分散体的体积为最终获得的悬浮体体积的 $10-20\%$ ，最好接近 5% 。

11. 权利要求 1 的方法，其特征在于分离后用水或酸溶液进行冲洗。

本发明涉及有限孔隙率沉淀二氧化硅制备方法。

二氧化硅在某些领域，特别是在催化纸张油墨、食品工业等方面的应用，是由于它的多孔特性。

在催化方面，二氧化硅被用作催化载体或具有

表面渗透孔层的整体载体。

由于它的荧光增白性和不透明性，二氧化硅被用作纸张尤其是新闻纸张的填料，用作有涂层纸张和特殊纸张的涂料。当二氧化硅被用于纸张，要求其具有较大的孔隙率，以便易于吸收墨水。

更为突出的是在动物饲料领域，由于二氧化硅的吸附特性而被用作饲料载体，特别是蛋氨酸、维生素 (尤其是维生素 A 和 E)、蔗糖甘油酯等的载体。

然而，在以上方面和其它许多方面的应用，二氧化硅必须具有一定的结构特征。

本发明的第一个目标是使二氧化硅的孔隙率得到改善；

本发明的第二个目标是提供一种有限孔隙率二氧化硅的生产方法；

最后，按照本发明沉淀出的二氧化硅，其 BET 比表面为 $20-300\text{m}^2/\text{g}$ ，CTAB 比表面为 $10-200\text{m}^2/\text{g}$ ，吸油性 (DBP) 为 $80-400\text{cm}^3/100\text{g}$ ，孔体积为 $1-10\text{cm}^3/\text{g}$ ，平均孔径为 $10-50\text{nm}$ 。

本发明的二氧化硅，其特征在于，无论定义在权利要求的范围内的比表面是多少，它都有一个优化了的孔体积，即孔直径为 $10-50\text{nm}$ 。因此该二氧化硅具有最大的吸附表面和吸附能力。

本发明的二氧化硅，其 BET 比表面为 $20-300\text{m}^2/\text{g}$ ，最好在 $60-200\text{m}^2/\text{g}$ 之间。BET 比表面按照 BRUNAUER-EMMETT-TELLER 方法测定，该方法见 The Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, p3093 和法国标准 X11-622 (3.3)。

CTAB 比表面一般在 $10-200\text{m}^2/\text{g}$ 之间不等，特别是在 $60-200\text{m}^2/\text{g}$ 之间。CTAB 比表面是按 ASTM 标准定义的外观表面，在 pH9 和 CTAB 微粒的投影面积达到 35\AA^2 时进行十六烷基三甲基铵溴化物 (CTAB) 的吸附。

本发明的二氧化硅，其吸油性为 $80-400\text{cm}^3/100\text{g}$ 按照法国标准 30-022 (1953 年 3 月) 测定，其中使用邻苯二甲酸二丁酯，特别是在 $100-350\text{cm}^3/100\text{g}$ 之间。

关于本发明的二氧化硅的孔隙率特征在于：其孔体积为 $1-10\text{cm}^3/\text{g}$ ，特别是在 $2-5\text{cm}^3/\text{g}$ 之间；平均孔径在 $10-50\text{nm}$ ，最好在 $20-30\text{nm}$ 这

个相对小的范围之内。

粒间孔体积及孔隙密度的测定与用水银孔率计 (COULTR-ONICS 9300 孔筛) 测定的体积一致。将水银贯入脱气样品的孔隙, 用这种方法给出孔隙率曲线——孔体积作为压强或孔半径的函数——显示出孔体积的变化。该曲线按照 1959 年 5 月 N. M. WILNSLOW 和 J. J. SHAPIRO 在 ASTMBULLETIN, 39 页中描述的方法绘制。

大量的颗粒产生粒间孔隙率, 将水银填入其间, 从而显示出在孔隙率曲线上的间隔。间隔的高度接近粒间孔体积, 间隔的斜率反映孔隙密度的分散性。衍化曲线中随粒间孔密度均匀性增加而显示出更为细微的顶峰。

关于比表面和孔隙率特征, 在下文将按照相应的方法给予更精确的定义。

二氧化硅的粒径应与它的用途相适应。颗粒的平均直径可以在 $0.5-20\mu\text{m}$ 之间不等, 最好为 $1-10\mu\text{m}$ 。上述平均直径指 50% (重量) 的颗粒直径大于或小于平均直径。颗粒的平均直径用 Coulter counter 测定。

本发明的二氧化硅的 pH 一般为 4—8, 特别是在 5—7 之间。该 pH 值按照法国标准 45007 (5.5) 测定。

本发明的二氧化硅的独特制造方法包括: 同步地将硅酸盐和酸加进胶状二氧化硅分散体, 使之形成二氧化硅悬浮体; 降低 pH 使之在 3—7 之间; 分离出二氧化硅并进行干燥。

本发明的方法的优选实施方案包括, 在最初的胶状二氧化硅分散体里辅助加入电解质。

制备胶状二氧化硅分散体——其浓度最好在 $1-150\text{g/l}$ 之间——的方法包括, 加热硅酸盐水溶液——例如到 $60-95^\circ\text{C}$; 在该溶液中加入酸, 使其 pH 在 8—10 之间, 最好接近 9.5。

用 SiO_2 来表示的硅酸盐水溶液的浓度最好在 $20-150\text{g/l}$ 之间。可以使用稀酸或浓酸, 其当量浓度可以在 $0.5-36\text{N}$ 之间不等, 最好为 $1-2\text{N}$ 。

上文所谓的硅酸盐, 以碱金属硅酸盐为宜, 最好是硅酸钠—— $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 重量比在 2—4 之间, 最好为 3.5。加入的酸可以是气态的——如二氧化碳气体或液态的——最好是硫酸。

按照本发明的实施方案, 通过加入电解质可以限制胶状二氧化硅分散体中胶体的数量。一般使用

无机或有机盐——最好是碱金属或铵盐。例如可以参照选用硫酸钠、氯化钠、乙酸钠、硫酸铵、氯化铵、等等。

使用的电解质可以是固体或水溶液, 在胶状分散体中的浓度以 $0-50\text{g/l}$ 为宜。

按照本发明的方法, 硅酸盐和酸被同步加入胶状二氧化硅分散体, 必要时加入一种电解质。两种试剂同时加入, 以使 pH 保持在 8—10 之间, 最好为 8.5—9.5。温度以 $60-95^\circ\text{C}$ 为宜。

胶状二氧化硅分散体中, 用 SiO_2 来表示的硅酸盐溶液的浓度可以是在 $40-250\text{g/l}$ 之间, 特别的在 $80-150\text{g/l}$ 之间。

本发明的方法的下一步是: 使 pH 值保持在 3—7 之间, 通过加入酸的办法保持要求 pH。例如可以使用无机酸——如硝酸、盐酸、磷酸, 抑或用二氧化碳起泡形成的碳酸。

这样得到用 SiO_2 来表示的二氧化硅悬浮体的浓度最好在 $40-80\text{g/l}$ 之间。

最好的胶状二氧化硅分散体的体积为最终的悬浮体的体积的 10—20%, 最好接近 15%。

接着, 用已知的设备——如真空过滤机或压力过滤机, 将二氧化硅从反应介质中分离出来, 得到块状二氧化硅。按照本发明的优选实施方案, 冲洗块状二氧化硅, 可用一般的去离子水或 pH2—7 的酸溶液冲洗, 该酸溶液可以是无机酸溶液——如硝酸。

然而, 按照本发明的实施方案, 上述酸溶液也可以是有机的, 特别是配位有机酸——可选自羧酸、二羧酸、羟羧酸和氨基酸。例如乙酸和配位酸——酒石酸、马来酸、甘油酸、gluconic acid 和柠檬酸。

从实际操作看, 可以用洗液冲刷块状二氧化硅的表面, 或将洗液输进将块状二氧化硅雾化或粉碎后形成的悬浮体里。

这样, 在干燥之前, 用已知的设备如高速搅拌器过滤被粉碎的结块。

在块状二氧化硅被清洗之前或之后, 用已知的设备将其雾化, 然后干燥——如可以在马弗炉或隧道炉里将其干燥, 在流动的热空气中将其雾化, 其输入温度大约在 $200-500^\circ\text{C}$ 之间, 出口温度在 $80^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$ 之间, 滞留时间 10 秒—5 分钟。

如果必要的话, 可以将干燥后的产品进行碾

磨,使其粒径达到要求。粒径用本申请进行调节。一般地,用这种方法操作,应使其平均粒径在 0.05—20 μm 之间,最好为 1—10 μm 。至于二氧化硅用于纸张,其粒径以 1—3 μm 为宜。该操作用常规设备——如空气喷射式或磨刀式磨粉机——来完成。

通过本发明的方法,所得的二氧化硅具有如上文所描述的一些结构特征。

本发明的方法,其特征之一在于:可以选择所获得的二氧化硅的结构,尤其是比表面。已发现,所得二氧化硅的特征与最初胶状二氧化硅分散体中胶体的数量和粒径有相关。

然而也发现,能够选择上述分散体中胶体的数量和粒径。方法是通过是否加入电解质而改变二氧化硅在胶状二氧化硅分散体中的浓度,以及通过改变其自身的浓度。

图 1 绘制的是所获得的二氧化硅的 CTAB 比表面 (m^2/g)——作为二氧化硅在胶状二氧化硅分散体中的浓度 (g/l) (且不加入任何电解质) 的函数曲线 (A)。

图 2 绘制的是 CTAB 比表面——作为二氧化硅的浓度 (且加入一种电解质,即比率为 20 g/l 的硫酸钠) 的函数曲线 (B)。

在曲线 1 和 2 的基础上,本专业人员能够较容易地确定获得要求的比表面特征的实施方法。假如要求一个较小的比表面——例如略低于 80 m^2/g ,就在配制的胶状二氧化硅分散体里加入电解质。然而,假如要求一个较大的比表面——最好高于 150 m^2/g ,应该选择一个较低的二氧化硅在胶状二氧化硅分散体中的浓度——最好是低于 50 g/l 。

本发明的另一个特征在于,在一个较大的比表面范围内,使其粒间孔径相对稳定,这将在本发明的例子中展示出来。

由于其有利的结构特性,本发明的二氧化硅可用在极广阔的领域里,尤其是在催化、纸张、食物载体等领域。

下文是本发明的说明性的和非限制性的实施例子。

例 1.

CTAB 比表面为 150 m^2/g 的二氧化硅的合成将 5 公升去离子水和 1 公斤的 130 g/l 的硅酸

钠水溶液加进配有 pH、温度调节系统和涡轮搅拌系统的反应装置。

搅拌 (350r.p.m) 之后,在 8 分钟内将形成的沉淀物加热至 85 $^{\circ}\text{C}$,通过加入 80 g/l 的硫酸水溶液,使 pH 达到 9.5。当温度达到 85 $^{\circ}\text{C}$ 时,同时加入 10 公升的二氧化硅浓度为 130 g/l 的硅酸钠水溶液—— $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比率为 3.5,流率 0.201/min——和 7 公升的 80 g/l 的硫酸水溶液。调整酸流率,使介质的 pH 稳定在 9.2 (平均流率: 0.141/min)。

50 分钟之后,停止加入硅酸盐,继续加入酸,直到反应混合物的 pH 稳定为 5。然后过滤该混合物,并用去离子水进行冲洗直到其滤液的导电率低于 1 毫西门子。

将获得的块状物雾化使之干燥,并用喷射式磨粉机进行碾磨,使其粒径为 2 微米。

所获的二氧化硅的物理化学特征为:

BET 比表面	200 m^2/g
CTAB 比表面	150 m^2/g
吸油性	320 $\text{cm}^3/100\text{g}$
5% 水溶液 pH	7
硫酸盐含量 (%)	0.5
105 $^{\circ}\text{C}$ 时湿度 (%)	5.9
1000 $^{\circ}\text{C}$ 烧失率 (%)	9.1
105 $^{\circ}\text{C}$ 结块耗损率 (%)	80
总孔体积	3.6 cm^3/g
平均孔径	35nm

例 2

CTAB 比表面为 120 m^2/g 的二氧化硅的合成将 4.4 公升的去离子水和 1.6 公升的 130 g/l 的硅酸钠水溶液加进配有温度、pH 调节系统和涡轮搅拌系统的反应装置。

搅拌 (350r.p.m.) 之后,在 8 分钟之内将形成的沉积物加热到 92 $^{\circ}\text{C}$,通过加入 80 g/l 的硫酸水溶液,使 pH 调整至 9.5。

当温度达到 92 $^{\circ}\text{C}$ 时,同时加入 12 公升二氧化硅浓度为 130 g/l 的硅酸钠水溶液—— $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比率为 3.5、流率 0.201/min——和 7.2 公升 80 g/l 的硫酸水溶液。调整酸的流率,使介质的 pH 稳定在 9.5 (平均流率 0.1201/min)。

60 分钟后,停止加入硅酸盐,继续加入酸直到反应混合物的 pH 稳定为 5。然后,过滤混合

7

8

物，并用去离子水冲洗，直到其滤液的导电率低于1毫西门子。将获得的结块雾化干燥并用喷射式磨机碾磨，使其粒径为2微米。

获得的二氧化硅的物理化学特征为：

BET 比表面	150m ² /g
CTAB 比表面	120m ² /g
吸油性	200cm ³ /100g
5%水溶液 pH	4
硫酸盐含量(%)	2.5
105℃时湿度(%)	4
1000℃烧失率(%)	9
105℃结块耗损率(%)	80
总孔体积	3.3cm ³ /g
平均孔径	35nm

例 3

CTAB 比表面为 60m²/g 的二氧化硅的合成

将 2.5 公升去离子水和 2.5 公升 130g/l 的硅酸钠水溶液加进配有 pH、温度调节系统以及涡轮搅拌系统的反应装置。

搅拌 (350r.p.m.) 之后，将沉积物在 8 分钟之内，加热至 90℃，并通过加入 80g/l 的硫酸水溶液，将 pH 调整到 9.5。

当温度达到 90℃时，同时加入 15 公升二氧化硅浓度为 130g/l 的硅酸钠水溶液——SiO₂/Na₂O 比率为 3.5，流率为 0.25l/min——和 9 公升 80g/l 的硫酸水溶液。调整酸流率，使混合物的 pH 保持在 9.5 (平均流率：0.15l/min)。

60 分钟后，停止加入硅酸盐，继续加入酸直到反应混合物的 pH 稳定为 5。然后过滤并用去离子水冲洗直到滤液的导电率低于 1 毫西门子。通过雾化干燥结块，并用喷射式磨粉机碾磨，使之粒径为 2 微米。

所获的二氧化硅的物理化学特征为：

BET 比表面	80m ² /g
CTAB 比表面	60m ² /g
吸油性	120cm ³ /100g
5%水溶液 pH	4
硫酸盐含量(%)	2.5
105℃时湿含量(%)	4
1000℃烧失率(%)	8
105℃结块耗损率(%)	80

总孔体积

3.3cm³/g

平均孔直径

40nm

例 4

CTAB 比表面为 30m²/g 的二氧化硅的合成

将 4 公升 75g/l 的硅酸钠水溶液和 80g/l 的硫酸水溶液加进配有温度、pH 调节系统和涡轮搅拌系统的反应装置。

搅拌 (350r.p.m.) 之后，将形成的沉积物加热至 90℃通过加入 80g/l 的硫酸将沉积物的 pH 调整到 9，硫酸的流率恒定为 0.058l/min。

接着同时加入 14.4l 二氧化硅浓度为 130g/l 的硅酸钠——SiO₂/Na₂O 比率为 3.5，流率为 0.240l/min——和 9.42l 浓度为 80g/l 的硫酸。调整酸流率，使介质的 pH 稳定在 9.2 (平均流率：0.16l/min)。

最后停止加入硅酸盐，继续加入硫酸——用固定的流率 0.073l/min——直到反应混合物的 pH 稳定在 4.2。然后，过滤混合物并用去离子水冲洗，直到滤液的导电率低于 1 毫西门子，将所得的结块雾化干燥并在喷射式磨粉机里碾磨，使其粒径为 5 微米。

所得的二氧化硅的物理化学特征如下：

BET 比表面	50m ² /g
CTAB 比表面	30m ² /g
吸油性	90cm ³ /100g
5%水溶液 pH	5
总孔体积	1.25cm ³ /g
平均孔直径	50nm

例 5

CTAB 比表面为 50m²/g 的二氧化硅的合成

将 4 公升 150g/l 的硅酸钠水溶液和 80g 硫酸水溶液加进配有温度、pH 调节系统和涡轮搅拌系统的反应装置。

搅拌 (350r.p.m.) 之后，将形成的沉积物加热至 90℃并以 0.138l/min 的稳定流率加入 80g/l 的硫酸，使 pH 调整到 9。

然后同时加入 14.09l 二氧化硅浓度为 130g/l 的硅酸钠——SiO₂/Na₂O 比率为 3.5，流率 0.235l/min——和 8.28l 浓度为 80g/l 的硫酸。调整硫酸流率，使介质 pH 稳定在 9.2 (平均流率 0.14l/min)。

此后，停止加入硅酸盐，用 0.075l/min 的稳

定流率继续加入硫酸，直到反应混合物 pH 稳定在 4.2。过滤混合物，并用去离子水冲洗湿的结块，直到滤液的导电率低于 1 毫西门子。通过雾化干燥湿的结块，并将其在喷射式粉磨机里碾磨，使其粒径为 5 微米。

所得二氧化硅的物理化学特征如下：

BET 比表面	60m ² /g
CTAB 比表面	50m ² /g
吸油性	100cm ³ /100g
5%水溶液 pH	5
总孔体积	1.65cm ³ /g
平均孔径	50nm

例 6

CTAB 比表面为 100m²/g 的二氧化硅的合成将 4 公升浓度为 130g/l 的硅酸钠水溶液和 80g 硫酸钠水溶液加进配有温度、pH 调节系统和涡轮搅拌系统的反应装置。

搅拌 (350r.p.m.) 之后，将形成的沉积物加热至 90℃，通过加入 80g/l 的硫酸——稳定流率为 0.045l/min——调节 pH 到 9.7。

接着，同时加入 13.64l 浓度为 130g/l 的硅酸钠——SiO₂/Na₂O 比率为 3.5，流率为 0.227l/min——和 5.2l 浓度为 80g/l 的硫酸。调节酸流率，使介质的 pH 稳定在 9.5 (平均流率：0.157l/min)。

然后，停止加入硅酸盐，用 0.073l/min 的固定流率加入酸溶液直到反应混合物的 pH 稳定在 4.2。然后过滤混合物并用去离子水冲洗湿的结块，直到滤液的导电率低于 1 毫西门子。通过雾化干燥结块，并将其碾磨成 5 微米大小的颗粒。

所获得的二氧化硅的物理化学特征如下：

BET 比表面	150m ² /g
CTAB 比表面	100m ² /g
吸油性	150cm ³ /100g
5%水溶液 pH	5
总孔体积	2.5cm ³ /g
平均孔径	45nm

专利号 90 1 03249
Int. Cl.⁵ C01B 33/12
授权公告日 1993 年 12 月 15 日

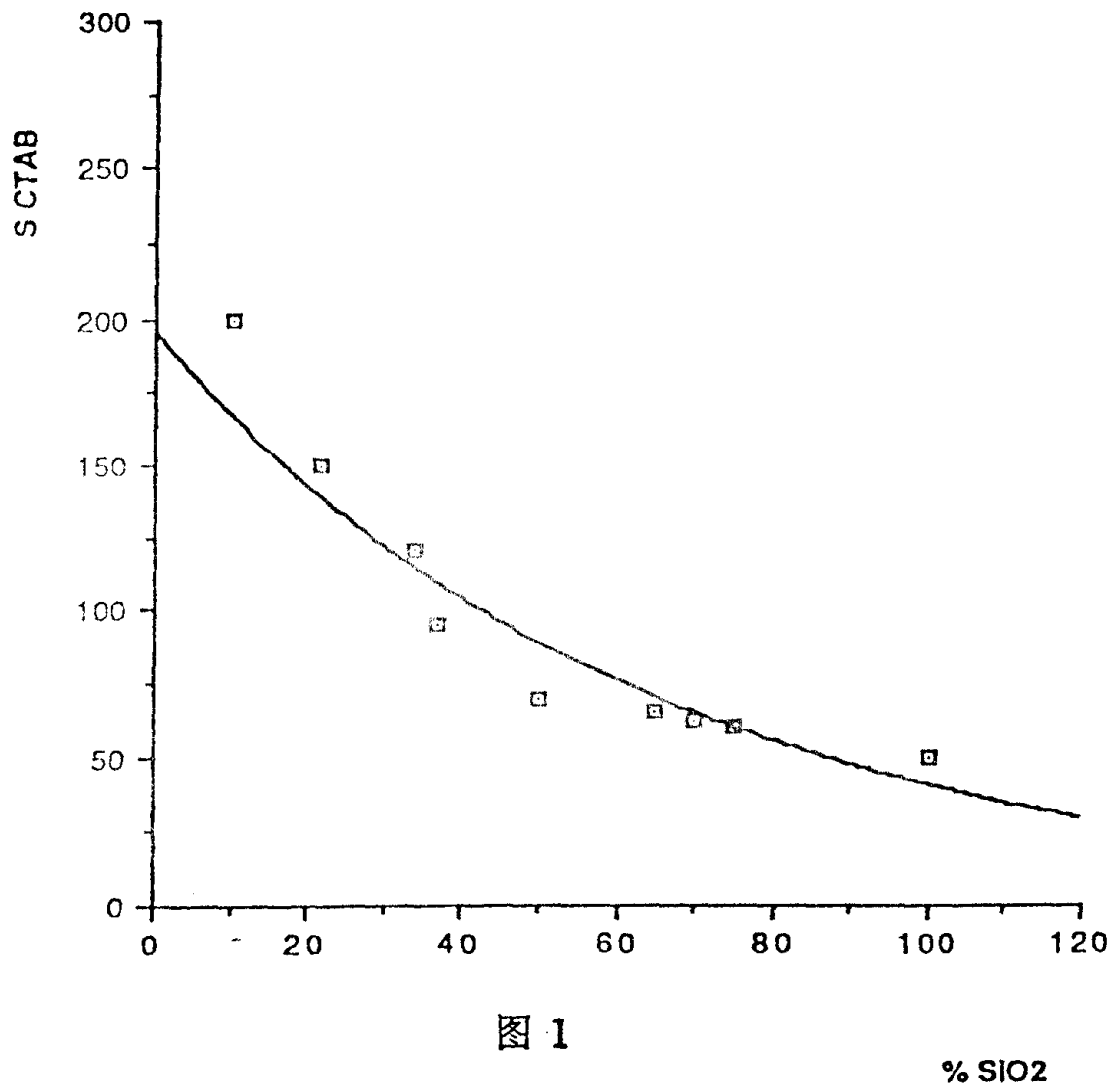


图 1

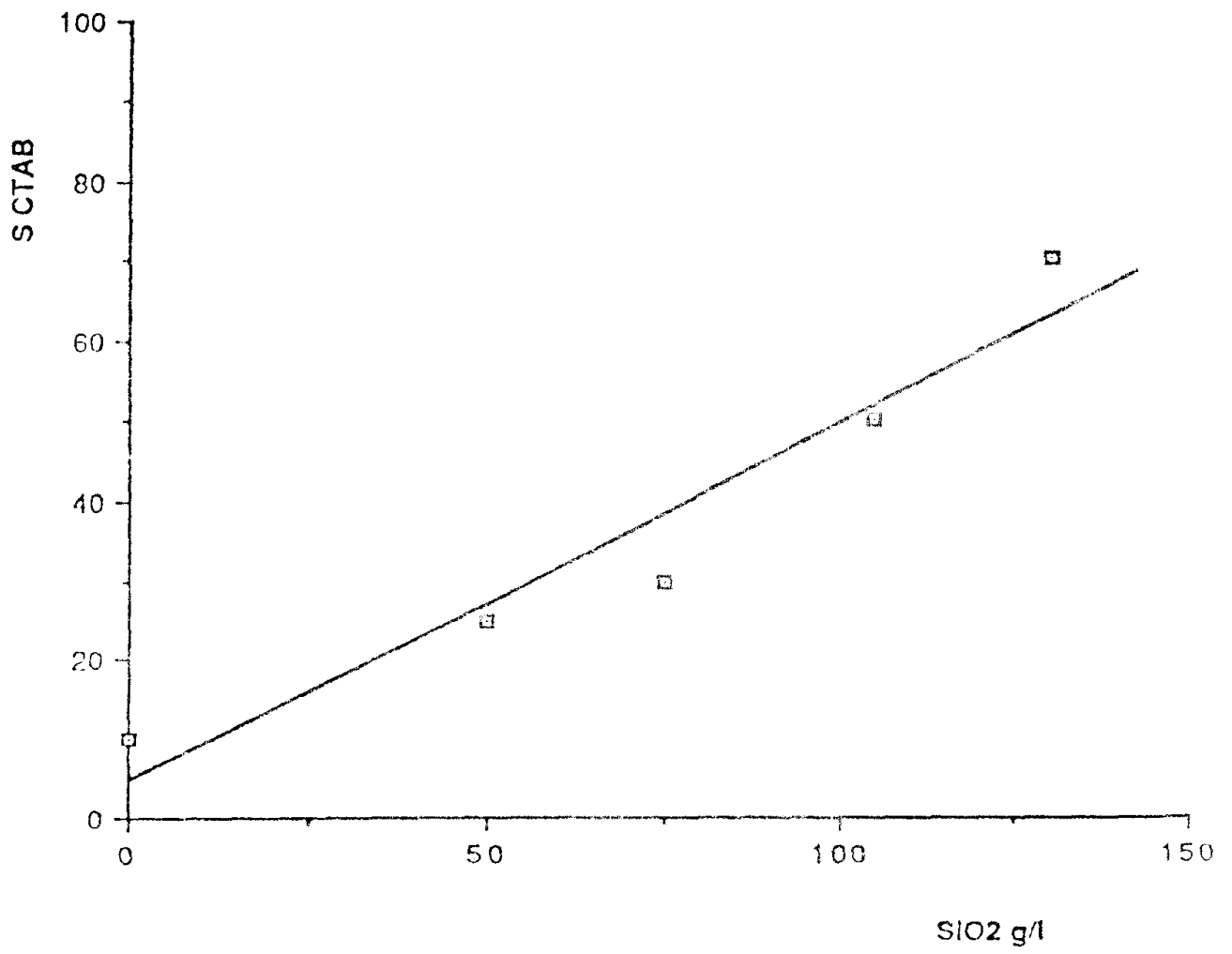


图 2