



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98812438.6

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1111445C

[22] 申请日 1998.12.16 [21] 申请号 98812438.6

[30] 优先权

[32] 1997.12.19 [33] DE [31] 19756633.2

[86] 国际申请 PCT/EP98/08244 1998.12.16

[87] 国际公布 WO99/32218 英 1999.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.19

[71] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 J·哈特尔 R·弗伯特

[56] 参考文献

US5680713A 1997.10.28 F26B3/00

审查员 赵 明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 一种将液凝胶次临界干燥以生成气凝胶的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种将液凝胶次临界干燥以生成气凝胶的方法。将液凝胶次临界干燥以生成气凝胶的方法包括将液凝胶安置成固定床，并且让干燥气体流经它们。

1. 一种用于将液凝胶次临界干燥以生成气凝胶的方法，其特征在于液凝胶颗粒被安置成一个固定床，并让干燥气体流经它们。
2. 一种根据权利要求1的方法，其特征在于，在那些气流从固定床流出的位置，固定床被至少一种装置束缚，该装置对干燥气体是可渗透的，而对颗粒是不可渗透的。
3. 一种根据权利要求2的方法，其特征在于固定床位于所说的装置的上面，气流从顶部向下流经固定床。
4. 一种根据权利要求1~3中一项的方法，其特征在于液凝胶是有机改性的凝胶，其构架中含有二氧化硅。
5. 一种根据权利要求4的方法，其特征在于凝胶液体主要含有六甲基二硅氧烷。
6. 一种根据权利要求4的方法，其特征在于凝胶液体中主要含有丙酮。
7. 一种根据权利要求4~6中一项的方法，其特征在于干燥气体在入口处的温度在100℃~200℃之间。
8. 一种根据权利要求6或7的方法，其特征在于进入流速在1厘米/秒~40厘米/秒之间。
9. 一种根据前面的权利要求中一项的方法，其特征在于在干燥气体气流的流动方向上，固定床的厚度在20厘米~100厘米之间。
10. 一种根据前面的权利要求中一项的方法，其特征在于干燥气体形成一个循环系统。
11. 一种根据前面的权利要求中一项的方法，其特征在于在干燥的第一阶段，干燥气体被循环，而在第二阶段，则应用新鲜的干燥气体。
12. 一种根据权利要求2-11中一项的方法，其特征在于固定床与束缚它的装置一起被移动，干燥气体的气流以与移动方向交叉的方向流经固定床。

一种将液凝胶次临界干燥以生成气凝胶的方法

本发明涉及一种将液凝胶次临界干燥以生成气凝胶的方法。

液凝胶是含有液体即分散剂的凝胶。在特别的例子中，其中凝胶液体是水，则它们也被称作水凝胶。在本申请中，术语“液凝胶”也包括水凝胶。广义上的气凝胶，也就是含义为“以空气作为分散剂的凝胶”，通过干燥可以生成一种合适的凝胶。这个意义上的术语“气凝胶”包含狭义上的气凝胶，即干凝胶和冷凝胶。在这方面，如果凝胶液体在高于临界温度的温度下，从高于临界压力的压力开始被去除的话，干燥的凝胶被称作狭义上的气凝胶。另一方面，如果凝胶液体在次临界状态下被去除，例如伴随液体-蒸汽界面的生成，那么，生成的凝胶通常也被称作干凝胶。

在本申请中，术语气凝胶被提及的地方就有在次临界状态下被干燥的凝胶。

气凝胶具有很低的密度和对于固体物质来说高的孔隙率。因此，并且由于其孔径极小，气凝胶，尤其是那些孔隙率超过60%和密度低于0.6克/立方厘米的气凝胶，显示出极低的热导率，并因此被用作绝热材料，这在例如EP-A 0 171 722中有描述。

对于工业应用，气凝胶主要以颗粒形式应用。对于此应用，在这方面对于所应用的气凝胶颗粒来说，由具有合适形式优选球形和合适颗粒大小分布的颗粒组成是必要的。

但是，由于它们的低密度，气凝胶也显示较低的机械稳定性，尤其是在剪切力负荷和抗磨损方面。

因为在次临界干燥下产生的毛细力和伴随产生的收缩，并非所有液凝胶都适合于次临界干燥以生成气凝胶。在干燥过程中，如果液体弯液面向凝胶内部迁移，凝胶会大大收缩，以便在干燥过程中从某一点起，或多或少完全反弹回它的起始形式。因此，取决于凝胶内表面的质量，

凝胶网必须达到某一最低稳定度，通常要求进行凝胶内表面的改性，以防止在收缩状态下毗邻孔壁反应，从而导致凝胶崩溃。

相应的方法，其中二氧化硅液凝胶的内表面被有机改性，生成的凝胶被次临界干燥以生成气凝胶，在例如 US-A-5 565 142，DE-A-43 42 548 和在未公开的德国专利申请 19648798 中被揭示。

不适合进行次临界干燥的凝胶在次临界干燥下崩塌，失去了多孔结构，因此它们不再显示气凝胶的有利特征。

根据凝胶、表面改性、颗粒形式、大小和干燥条件，凝胶颗粒可以在干燥过程中在宏观标准上被破坏，也就是说，还保持了纤孔结构。确实，气凝胶还保持其特性，但因为现在颗粒尺寸更小以及颗粒形状不规则或不确定，它的应用不再那么令人满意。

乍一看这些干燥问题显得很明显的那些干燥方法，不大适合于确定形式的气凝胶颗粒的大规模工业生产。由于气凝胶的低密度，已经发现流化床干燥系统不适合于大规模工业生产。为了不将气凝胶颗粒带出层，必须在流化点以下操作；那么，气体流速必须如此低，以至于将不能保障在一个可以接受的干燥时间内热的供应和蒸汽的分散。所应用的气体流速越大，那么，气凝胶将被不完全干燥，因为它将被带出干燥器。此外，在流化阶段，凝胶颗粒互相碰撞，因此有大量的磨损和颗粒破碎。

接触干燥被证明不够有效，因为气凝胶的绝热能力强，进入远离接触表面的层的热传递不能足够快地发生，以致于只能进入最小的层厚，因此，考虑到所需要的数量，将需要过大的表面积。

按照 DE-A-43 16 540，气凝胶通过介电方法干燥。但是，由于需要电能以及合适的干燥装置投资比较高，这些方法不够经济。

因此，本发明的目的是提供一种液凝胶的次临界干燥方法，它适合于次临界干燥以生成气凝胶，它将干燥过程中气凝胶颗粒的破坏和气凝胶颗粒的磨损降至最低，它可以以大型工业规模应用。

令人惊奇地，此问题通过一种用于将液凝胶次临界干燥以生成气凝胶的方法得以解决，其特征在于液凝胶颗粒被安置成固定床，并让干燥气体流经它们。

以这种方式进行干燥，不会导致颗粒破碎或磨损，因为颗粒整体上是固定的。令人惊奇地，干燥可以在比较短的时间内，以对于固定床干燥来说相当高的层高来进行。

原则上，任何可以进行次临界干燥的液凝胶都适合于这种方法，也就是说，它们的凝胶结构必须足够稳定，以抵抗因毛细力的作用引起的构架的崩塌，如果必要的话，对液凝胶进行合适的表面改性，用以例如防止在收缩状态下孔壁之间反应。

按照凝胶结构的类型，液凝胶可以是有机或无机的液凝胶。例如，它们可以以适合于溶胶-凝胶技术的金属氧化物为基础制得（G. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science (溶胶-凝胶科学)1990, 第2和3章），例如硅或铝化合物或者以适合于溶胶-凝胶技术的有机物为基础制得，例如三聚氰胺-甲醛缩合物（US-A-5 086 085）或间苯二酚甲醛缩合物（US-A-4 873 218）或者甚至可以以上面提到的物质的混合物为基础制得。优选地，它们是二氧化硅凝胶，尤其优选表面被有机改性的二氧化硅凝胶，例如在未公开的德国专利申请 No. 19648798 中所描述的。

当凝胶液体被提及时，它原则上可以是纯净物或混合物，凝胶液体优选含有超过 50% 重量百分比的有机溶剂，优选丙酮或六甲基二硅氧烷。当然，凝胶液体也可以含有少量其它物质例如盐酸或残余的水。

液凝胶颗粒原则上可以是任何希望的形式和大小，但是优选基本上是球形颗粒，直径在 100 微米~5 厘米之间，尤其优选直径在 0.5 毫米~5 毫米之间的那些颗粒。也有可能干燥不同形状和/或不同大小的颗粒的混合物。

为了避免已经干燥并因此而重量轻的气凝胶颗粒被吹走，干燥气体流速还必须足够低，以便干燥后的气凝胶颗粒不被带走。但是，这导致气体流速低，因此能量输入很有限。对于干燥气凝胶来说，快速的能量输入是有利的。为了应用比较高的干燥气体流速，那么，在那些气流从固定床流出的地方，粒状材料必须受至少一种装置的限制，该装置对干燥气体是可渗透的，而对颗粒是不可渗透的。

令人惊奇地，固定床优选地以及以本来已知的方式，被向下流经固定床的干燥气流穿越，这样对干燥气体可渗透而对颗粒不可渗透的装置就由固定床的载体(carrier)组成。因此，应用的干燥装置不仅简单和更便宜，而且也减少了颗粒破碎，因为向下压在下面层上的上面层被首先干燥。然后干燥后的和机械敏感的气凝胶位于更沉和干燥程度更小以及还可以承受机械负载的凝胶颗粒上，没有承受很重的机械负荷。

对于一个连续的操作，固定床也可以随着载体移动，例如在一个合适的带上。优选地，气流以与移动方向交叉的方向经过固定床。

在干燥气体气流的流动方向上，固定床的厚度可以惊人地大。优选地，厚度在20厘米~100厘米之间，尤其优选20~60厘米之间。

任何适合于干燥用的气体都可以被用作干燥气体；如果凝胶液体中含有大比例的有机溶剂，那么有可能应该使用一种惰性气体例如氮气。进入的气流可已经含有本方法允许的溶剂气体，换句话说，气流以循环方式进行，通常溶剂气体被恒定地从回路中去除，例如通过冷凝。为了从总体上加速干燥，首先以循环的方式干燥凝胶，但是，应用新鲜的干燥气体来干燥最后残余的凝胶液体，将是有利的。

按照本发明的方法可以通过为本领域熟练技术人员所熟知的装置来进行，例如固定床干燥器、带筛网底部的合适的容器或合适的干燥带等等，它们可能以本领域人员来说显然的方式改进。

优选地，应用用于干燥表面改性过的二氧化硅气凝胶的方法，例如在DE-A-43 42 548或在未公开的德国专利申请196 487 98中所揭示的方法。

在这种情况下，如果凝胶液体中含有超过50%重量百分比的六甲基二硅氧烷或丙酮，那么干燥气体的温度优选在100℃~200℃之间，尤其优选在140℃~180℃之间。

在所說的表面改性过的二氧化硅气凝胶的情况中，进入的流速优选在1~40厘米/秒的范围内，尤其优选在5~30厘米/秒的范围内。

尽管本方法尤其适合于生产密度在300克/立方厘米以下的气凝胶，但也有可能将它应用于干燥更大密度的干凝胶。

按照本发明的方法将在后面参照实施例进行描述，但没有通过实施例对本发明进行任何限制的意思。

实施例：

按照未公开的德国专利申请 1964877798 中的实施例 1~4 产生的，并且在 1 毫米直径周围具有很陡的颗粒大小分布的一种表面改性过的二氧化硅液凝胶，在一个高度为 50 厘米的固定床上干燥，氮气气流从顶部向下流经固定床，进入流速为 20 厘米/秒，气体入口温度为 160℃。首先，以循环的方式将凝胶干燥 2.5 小时，离开固定床的干燥气体饱含蒸汽，彻底冷凝后，加入 10 克/千克惰性气体，将它再次引入固定床中。此后，用新鲜的干燥气体继续干燥半小时。干燥后的气凝胶显示实际上没有颗粒破碎和几乎没有磨损。