



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112390263 A

(43) 申请公布日 2021.02.23

(21) 申请号 202011411969.X

(22) 申请日 2020.12.04

(71) 申请人 山东联科科技股份有限公司

地址 261000 山东省潍坊市青州市鲁星路  
577号

(72) 发明人 徐红新 吴晓强 李祥凯 任国伟

(74) 专利代理机构 青岛科通知桥知识产权代理  
事务所(普通合伙) 37273

代理人 张晓

(51) Int. Cl.

C01B 33/193 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的  
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,包括以下步骤:在合成釜中加入液体硅酸钠,搅拌升温;向合成釜中加入工艺用水,将液体硅酸钠进行稀释;向合成釜加入稀硫酸,调整pH值;升温,向混合液体中同时加入浓硫酸和硅酸钠,进行合成反应;停止加入硅酸钠,继续加入浓硫酸,调整PH值;停止加入浓硫酸,调整温度,制得浆料;将浆料进行洗涤、过滤,制浆;浆料经喷雾干燥设备进行快速高温干燥,得到二氧化硅产品。本发明提供了一种粒度级配均匀且高分散性的低比表面积二氧化硅的制备方法,产品微粒比表面积低,分散性能优越的高分散二氧化硅。

1. 一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

- (1) 在合成釜中加入液体硅酸钠,搅拌升温;
- (2) 向合成釜中加入工艺用水,将液体硅酸钠进行稀释;
- (3) 向合成釜加入稀硫酸,调整pH值;
- (4) 升温,向步骤(3)中的混合液体中同时加入浓硫酸和硅酸钠,进行合成反应;
- (5) 停止加入硅酸钠,继续加入浓硫酸,调整PH值;
- (6) 停止加入浓硫酸,调整温度,制得浆料;
- (7) 将浆料送至压滤机进行洗涤、过滤,制得的料饼;
- (8) 将料饼输送至制浆机进行精制,制得浓浆料;
- (9) 浓浆料经喷雾干燥设备进行快速高温干燥,一次性形成二氧化硅产品。

(10) 根据权利要求1所述的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述液体硅酸钠的浓度为25~40波美度,搅拌速率为22~60r/min,升温后温度为56~70℃。

2. 根据权利要求1所述的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述工艺用水电导率 $\leq 500\mu\text{s}/\text{cm}$ ,稀释后的硅酸钠的浓度为15~20波美度。

3. 根据权利要求3所述的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述稀硫酸的质量分数为10~35%,所述稀硫酸的加入速度为20~30m<sup>3</sup>/h,调整后的pH值为9~11。

4. 根据权利要求4所述的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述合成反应的温度为79~94℃,反应时间为35~75min,所述浓硫酸的质量分数为93~98%,加入速度为1~2.5m<sup>3</sup>/h,所述硅酸钠浓度与步骤(3)中稀释后硅酸钠的浓度一致,加入速度为4.5~11.5m<sup>3</sup>/h。

5. 根据权利要求5所述的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,步骤(5)所述浓硫酸的加入速度为0.3m<sup>3</sup>/h,调整后的pH值为3.5~4.5。

6. 根据权利要求6所述的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,步骤(6)所述浆料的温度为40~60℃。

7. 根据权利要求6所述的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,步骤(7)所述的压滤机的过滤压力为0.3~0.6MPa,洗涤压力为0.5~0.8MPa,洗涤终点排水电导率为3.0~8.0ms/cm。

8. 根据权利要求6所述的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,步骤(8)所述的浓浆料固含量为15~20%。

9. 根据权利要求9所述的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,其特征在于,步骤(9)所述喷雾干燥设备的干燥塔上段温度为470~520℃,干燥塔出口温度为110~150℃,雾化器转速:4500~9000r/min,干燥塔负压为-150~-50Pa。

## 一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于二氧化硅的制备方法,特别涉及一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在目前的轮胎中,按适用季节和温度常分为夏季胎、冬季胎和四季胎。但是,由于目前技术限制,大多数知名汽车轮胎生产企业主要开发夏季轮胎与四季胎,原因在于当气温降至7℃以下时,轮胎常因胎面过硬导致抓地能力变差,刹车性能严重受到影响,威胁行车安全。由于冬季轮胎对于胎面与地面接触状态、橡胶及配合剂的指标要求较为苛刻,并且冬季胎较为柔软,其较弱的耐磨性导致使用寿命较夏季及四季轮胎短,是目前冬季轮胎面临的主要问题。

[0003] 冬季轮胎生产需要对橡胶配方进行专门的设计,使胎面硬度适中,在冰雪路面依然具备较高的抓地能力,极大提升行车安全。因此在冬季轮胎橡胶配方中,需考虑如何改善二氧化硅与胶料的结合能力,以改变轮胎胎面的滚动阻力,降低胶料的门尼粘度,提高胶料的定伸强度。目前冬季轮胎生产需考虑如何提高二氧化硅在胶料中的分散性,并可以使胶料在较宽温度范围下保持柔软和良好的弹性。这就对用于冬季轮胎的二氧化硅的某些性能指标提出了特殊要求,如比表面积,BET、CTAB表面积都要低,但同时要求两者要保持较小的差值,以保证轮胎性能达标的同时,还要使得轮胎加工性能优越。冬季轮胎用高分散性二氧化硅生产技术和市场目前大多被索尔维、德固赛等西方国际巨头掌握,急需国产化。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于,根据冬季轮胎的使用特点,利用现有的二氧化硅生产装备,设计全新的制造工艺,提供一种粒度级配均匀且高分散性的低比表面积二氧化硅生产技术,产品微粒比表面积低,分散性能优越的高分散二氧化硅的制备方法。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供了一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 在合成釜中加入液体硅酸钠,搅拌升温;

[0007] (2) 向合成釜中加入工艺用水,将液体硅酸钠进行稀释;

[0008] (3) 向合成釜加入稀硫酸,调整pH值;

[0009] (4) 升温,向步骤(3)中的混合液体中同时加入浓硫酸和硅酸钠,进行合成反应;

[0010] (5) 停止加入硅酸钠,继续加入浓硫酸,调整PH值;

[0011] (6) 停止加入浓硫酸,调整温度,制得浆料;

[0012] (7) 将浆料送至压滤机进行洗涤、过滤,制得的料饼;

[0013] (8) 将料饼输送至制浆机进行精制,制得浓浆料;

[0014] (9) 浓浆料经喷雾干燥设备进行快速高温干燥,一次性形成二氧化硅产品。

[0015] 更进一步地,步骤(1)所述液体硅酸钠的浓度为25~40波美度,,搅拌速率为22~

60r/min,升温后温度为56~70℃。

[0016] 更进一步地,步骤(2)所述工艺用水电导率 $\leq 500\mu\text{s}/\text{cm}$ ,稀释后的硅酸钠的浓度为15~20波美度。

[0017] 更进一步地,步骤(3)所述稀硫酸的质量分数为10~35%,所述稀硫酸的加入速度为20~30m<sup>3</sup>/h,调整后的pH值为9~11。

[0018] 更进一步地,步骤(4)所述合成反应的温度为79~94℃,反应时间为35~75min,所述浓硫酸的质量分数为93~98%,加入速度为1~2.5m<sup>3</sup>/h,所述硅酸钠浓度与步骤(3)中稀释后硅酸钠的浓度一致,加入速度为4.5~11.5m<sup>3</sup>/h。

[0019] 更进一步地,步骤(5)所述浓硫酸的加入速度为0.3m<sup>3</sup>/h,调整后的pH值为3.5~4.5。

[0020] 更进一步地,步骤(6)所述浆料的温度为40~60℃。

[0021] 更进一步地,步骤(7)所述的压滤机的过滤压力为0.3~0.6MPa,洗涤压力为0.5~0.8MPa,洗涤终点排水电导率为3.0~8.0ms/cm。

[0022] 更进一步地,步骤(8)所述的浓浆料固含量为15~20%。

[0023] 更进一步地,步骤(9)所述喷雾干燥设备的干燥塔上段温度为470~520℃,干燥塔出口温度为110~150℃,雾化器转速:4500~9000r/min,干燥塔负压为-150~-50Pa。

[0024] 本发明的有益效果:本发明化学合成阶段采用了专门设计的合成工艺,通过对硅酸钠、硫酸浓度及用量、搅拌速率、pH值等环境条件的调节,以达到对二氧化硅单粒子及聚集体结构的设计,通过原材料浓度及加入时机、加入量的选择,对二氧化硅表面结构进行可控性调整;通过对合成过程的独特、有效的温度控制,保证二氧化硅粒子的粒径及表面结构的均匀性;产品干燥控制雾化器中较高速旋转,满足产品所需的粒度要求;以上各项技术的综合使用,保证了所生产二氧化硅产品分散度高、颗粒均匀且表面结构良好,内部孔洞较少。

### 具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但是本发明不局限于这些实施例。

[0026] 实施例1

[0027] 本发明的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法包括以下步骤制备:

[0028] (1) 在65m<sup>3</sup>合成釜中加入液体硅酸钠2.7m<sup>3</sup>,搅拌速率为55r/min,升温到63℃;

[0029] (2) 向合成釜中加入工艺用水,将液体硅酸钠,浓度调节至18.2波美度;

[0030] (3) 向合成釜中以22m<sup>3</sup>/h的速度加入质量分数为15%稀硫酸,期间不间断检测反应液pH值,调整pH值至10.0;

[0031] (4) 升温至91℃,向步骤(3)中的混合液体中同时以1.1m<sup>3</sup>/h和5.0m<sup>3</sup>/h流速加入质量分数为98%的浓硫酸和浓度为18.2波美度的硅酸钠,进行合成反应45min;

[0032] (5) 停止加入硅酸钠,浓硫酸流速调整至0.3m<sup>3</sup>/h,继续加入浓硫酸,调整PH值达到3.8;

[0033] (6) 停止加入浓硫酸,将温度调整至50±1℃,制得浆料;

[0034] (7) 将浆料送至压滤机进行洗涤、过滤,过滤压力为0.4MPa,洗涤压力为0.6MPa,至

洗涤排水电导率 $5 \pm 0.5 \text{ms/cm}$ 时停工艺用水,制得的料饼;

[0035] (8) 将料饼输送至制浆机进行精制,制得浓浆料,测得浓浆料的固含量19.5%,pH值为6.0;

[0036] (9) 浓浆料经喷雾干燥设备进行快速高温干燥,干燥塔上段温度为 $500^\circ\text{C}$ ,干燥塔出口温度为 $110^\circ\text{C}$ ,雾化器转速:6000r/min,干燥塔负压为 $-80\text{Pa}$ ,一次性形成二氧化硅产品。

[0037] 实施例2

[0038] 本发明的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法包括以下步骤制备:

[0039] (1) 在 $65\text{m}^3$ 合成釜中加入液体硅酸钠 $2.1\text{m}^3$ ,搅拌速率为34r/min,升温到 $56^\circ\text{C}$ ;

[0040] (2) 向合成釜中加入工艺用水,将液体硅酸钠,浓度调节至15.3波美度;

[0041] (3) 向合成釜中以 $22\text{m}^3/\text{h}$ 的速度加入质量分数为12%稀硫酸,期间不间断检测反应液pH值,调整pH值至9.3;

[0042] (4) 升温至 $91^\circ\text{C}$ ,向步骤(3)中的混合液体中同时以 $1.3\text{m}^3/\text{h}$ 和 $5.9\text{m}^3/\text{h}$ 流速加入质量分数为95%的浓硫酸和浓度为15.3波美度的硅酸钠,进行合成反应60min;

[0043] (5) 停止加入硅酸钠,浓硫酸流速调整至 $0.3\text{m}^3/\text{h}$ ,继续加入浓硫酸,调整PH值达到4.1;

[0044] (6) 停止加入浓硫酸,将温度调整至 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ ,制得浆料;

[0045] (7) 将浆料送至压滤机进行洗涤、过滤,过滤压力为 $0.5\text{MPa}$ ,洗涤压力为 $0.6\text{MPa}$ ,至洗涤排水电导率 $6 \pm 0.5\text{ms/cm}$ 时停工艺用水,制得的料饼;

[0046] (8) 将料饼输送至制浆机进行精制,制得浓浆料,测得浓浆料的固含量16.7%,pH值为5.1;

[0047] (9) 浓浆料经喷雾干燥设备进行快速高温干燥,干燥塔上段温度为 $470^\circ\text{C}$ ,干燥塔出口温度为 $140^\circ\text{C}$ ,雾化器转速:7500r/min,干燥塔负压为 $-100\text{Pa}$ ,一次性形成二氧化硅产品。

[0048] 实施例3

[0049] 本发明的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法包括以下步骤制备:

[0050] (1) 在 $102\text{m}^3$ 合成釜中加入液体硅酸钠 $6\text{m}^3$ ,搅拌速率为60r/min,升温到 $65^\circ\text{C}$ ;

[0051] (2) 向合成釜中加入工艺用水,将液体硅酸钠,浓度调节至18.5波美度;

[0052] (3) 向合成釜中以 $30\text{m}^3/\text{h}$ 的速度加入质量分数为25%稀硫酸,期间不间断检测反应液pH值,调整pH值至10.5;

[0053] (4) 升温至 $90^\circ\text{C}$ ,向步骤(3)中的混合液体中同时以 $2.4\text{m}^3/\text{h}$ 和 $11.0\text{m}^3/\text{h}$ 流速加入质量分数为98%的浓硫酸和浓度为18.5波美度的硅酸钠,进行合成反应45min;

[0054] (5) 停止加入硅酸钠,浓硫酸流速调整至 $0.3\text{m}^3/\text{h}$ ,继续加入浓硫酸,调整PH值达到4.0;

[0055] (6) 停止加入浓硫酸,将温度调整至 $52 \pm 1^\circ\text{C}$ ,制得浆料;

[0056] (7) 将浆料送至压滤机进行洗涤、过滤,过滤压力为 $0.4\text{MPa}$ ,洗涤压力为 $0.7\text{MPa}$ ,至洗涤排水电导率 $4 \pm 0.5\text{ms/cm}$ 时停工艺用水,制得的料饼;

[0057] (8) 将料饼输送至制浆机进行精制,制得浓浆料,测得浓浆料的固含量19.8%,pH值为5.6;

[0058] (9) 浓浆料经喷雾干燥设备进行快速高温干燥,干燥塔上段温度为520℃,干燥塔出口温度为120℃,雾化器转速:9000r/min,干燥塔负压为-150Pa,一次性形成二氧化硅产品。

[0059] 实施例4

[0060] 本发明的一种适用于冬季轮胎的高分散二氧化硅的制备方法包括以下步骤制备:

[0061] (1) 在102m<sup>3</sup>合成釜中加入液体硅酸钠5.5m<sup>3</sup>,搅拌速率为50r/min,升温到70℃;

[0062] (2) 向合成釜中加入工艺用水,将液体硅酸钠,浓度调节至19.7波美度;

[0063] (3) 向合成釜中以20m<sup>3</sup>/h的速度加入质量分数为35%稀硫酸,期间不间断检测反应液pH值,调整pH值至9.5;

[0064] (4) 升温至90℃,向步骤(3)中的混合液体中同时以2.4m<sup>3</sup>/h和11.5m<sup>3</sup>/h流速加入质量分数为98%的浓硫酸和浓度为19.7波美度的硅酸钠,进行合成反应75min;

[0065] (5) 停止加入硅酸钠,浓硫酸流速调整至0.3m<sup>3</sup>/h,继续加入浓硫酸,调整PH值达到4.5;

[0066] (6) 停止加入浓硫酸,将温度调整至58±1℃,制得浆料;

[0067] (7) 将浆料送至压滤机进行洗涤、过滤,过滤压力为0.5MPa,洗涤压力为0.6MPa,至洗涤排水电导率6±0.5ms/cm时停工艺用水,制得的料饼;

[0068] (8) 将料饼输送至制浆机进行精制,制得浓浆料,测得浓浆料的固含量18.6%,pH值为5.4;

[0069] (9) 浓浆料经喷雾干燥设备进行快速高温干燥,干燥塔上段温度为490℃,干燥塔出口温度为120℃,雾化器转速:8000r/min,干燥塔负压为-120Pa,一次性形成二氧化硅产品。

[0070] 实施例1~4制得的二氧化硅的性能参数见表1

[0071] 表1实施例1~4制得的二氧化硅的性能参数

测试项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
BET比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	127	131	117	119
CTAB比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	121	123	109	112
DBP吸收量 (ml/g)	2.26	2.21	2.32	2.29
堆积比重	0.226	0.223	0.230	0.228
(105℃) 加热减量	6.4	6.2	6.0	6.1
(1000℃) 灼烧减量 (%)	4.0	4.0	4.1	4.0
可溶性盐含量 (%)	1.5	1.5	1.6	1.5
重金属含量 (以铅计ppm)	≤30	≤30	≤30	≤30
45μm筛余 (%)	0.05	0.05	0.07	0.06

[0073] 从测试结果可知,本发明的BET、CTAB表面积都较低,而且要者要保持较小的差值,以保证轮胎性能达标的同时,使得轮胎加工性能优越。

[0074] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施例,均属于技术方案范围内。