

硅胶的制备及主要用途

谷岩翡

(华北制药集团新药开发有限公司, 河北 石家庄 050015)

[摘要] 论述了硅胶产品的制备工艺, 剖析了工艺特性与成品胶质量参数的关系, 并将硅胶产品的用途与硅胶的特征进行了有机联系。

[关键词] 制备工艺; 硫酸法; 用途; 孔径; 吸附性; 比表面积

[中图分类号] TQ 424.26

[文献标识码] A

[文章编号] 1003-5095(2010)07-0040-03

硅胶的主要成分为二氧化硅, 其分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是一种孔结构很发达的多孔物质, 主要用作吸附剂、干燥剂及催化剂载体等。根据其孔径分布可分为粗孔、细孔, 细孔比粗孔比表面积大。对水蒸气的吸附量具有选择性, 在低湿度下, 细孔胶的吸附量较大, 在高湿度下, 粗孔胶的吸附量较大, 优质的球形硅胶表观光滑, 晶莹发亮。从粗孔到细孔, 呈乳白色、半透明、透明的球形颗粒。质量差的硅胶, 孔结构不发达, 吸附量低, 表观有裂纹, 强度差, 发污, 不透亮。分析其原因, 主要与原料、工艺指标、设备及操作技术水平有关^[1]。

1 硅胶的制备

硅胶的生产方法: (1) 硫酸法, 将硅酸钠和硫酸(也可用其他酸类)反应而得; (2) 复分解法, 用硅酸钠和水溶性盐类作用而得; (3) 沉淀法, 借助于各种有机化合物从碱金属硅酸盐类溶液中析出硅胶而得; (4) 电解法, 硅酸钠电解而得。硫酸法是目前常用的方法。

1.1 粗细孔块状硅胶

粗细孔块状硅胶呈玻璃状透明或半透明的无光泽的粒状体或块状体, 具有多微孔结构和高的热稳定性。主要用作干燥剂、防潮剂、防锈剂和石油化工催化剂的载体或吸附剂, 也可用于变压器油的除酸再生。所用原料为模数 3.3 ± 0.1 的硅酸钠、硫酸和氨水。待静置澄清的稀硅酸钠溶液(密度为 1.25 g/cm^3 , Na_2O 含量为 $6.0\% \sim 6.2\%$ 和浓度为 $30\% \pm 1.5\%$ 的稀硫酸, 用一定压力于 $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时分别由反应喷头处喷出, 相遇而高速化合出硅溶胶, 其反应:



[收稿日期] 2010-03-07

[作者简介] 谷岩翡(1981-), 男, 助工, 主要从事药物提取研究工作。

硅溶胶在酸性介质中极不稳定, 立即凝成硅凝胶:



硅凝胶在老化槽内老化 36 h 以上, 然后将凝胶割成 $\leq 3 \text{ cm}$ 的碎块并水洗, 除去硫酸钠(对细孔块状硅胶当水洗到一定程度时, 需用热的较淡的稀酸反复洗涤)。水洗后, 若制粗孔硅胶则把硅胶置于 $0.13\% \sim 0.18\%$ 稀氨水中, 于 $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下浸泡 16 h 直至凝胶中含碱量达到 0.03% 为止, 取出烘干。若制细孔硅胶则将硅胶置于 $0.016\% \sim 0.02\%$ 稀硫酸溶液中于 $25 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下浸泡 12 h 直至凝胶中含酸量达到 $0.01\% \sim 0.015\%$ 为止, 取出烘干^[2]。

1.2 粗细孔球形硅胶

粗细孔球形硅胶呈白色透明或不透明的球形颗粒。由于它表面光滑并呈球形, 因而机械强度高, 不易破碎, 阻力也较小。主要用作干燥剂、防潮剂、防锈剂和石油化工催化剂的载体或吸附剂, 特别适用于变压器油的除酸再生。

生产方法采用硫酸法。将稀硅酸钠和稀硫酸在一定的 pH 值下反应生成凝胶并在热油中成型, 经蒸汽老化、硫酸交换、漂油、水洗、干燥、筛选等步骤而得产品。将静置澄清的密度为 1.204 g/cm^3 , Na_2O 含量为 $5.12\% \sim 5.25\%$ 的硅酸钠稀溶液和浓度为 20% 的稀硫酸溶液用一定的压力分别打到反应喷头处, 使其高速化合成硅溶胶。

硅溶胶由伞形分配盘分散进入成型柱的油浴内, 借本身的表面张力而收缩成球形。由于硅溶胶在酸性介质 (pH 值 $=6 \sim 7.0$) 和在受热的情况下是极不稳定的, 因而在 $5 \sim 7 \text{ s}$ 内迅速凝成硅凝胶。

球形凝胶由成型柱底部的循环水带出, 进入筛子被分离出来。如制粗孔球形硅胶, 则把凝胶用蒸汽老

化 8 h 以上, 在水洗槽中用 0.1%~0.2% 稀硫酸溶液浸泡 12 h, 再用 0.06% 的合成洗涤剂洗去表面的油污, 最后再水洗除去 SO_4^{2-} , 用 0.07%~0.1% 的合成洗涤剂进行表面活化处理, 经干燥筛分后即得成品。如制细孔硅胶则直接把凝胶在水洗槽内进行 16 h 的酸交换, 交换液含硫酸 2%~2.3% 温度为 25~30 °C。然后用 0.06% pH 值 =4 的合成洗涤剂洗去油污, 再用 40~60 °C 热水进行水洗, 至胶中含酸量为 $(4\sim 6) \times 10^{-5}$ 后捞出, 干燥并筛分即得成品。

1.3 微球形细孔硅胶

具有多微孔结构, 比表面积、机械强度、二氧化硅含量高的透明或半透明微小颗粒。热稳定性好, 耐酸性好 (氢氟酸除外), 溶于浓碱, 无毒、无臭。对水蒸气及其他气体和溶剂具有强烈的吸附作用。用于石油化工、合成纤维、合成橡胶、医药等作为催化剂或催化剂载体, 也用于绝缘油的除酸再生及作为防潮剂和气体干燥剂等。

采用硫酸法将稀硅酸钠溶液与稀硫酸溶液反应生成凝胶, 并在油浴内成型, 经老化、酸泡、水洗、氨泡、干燥、活化、筛选即得成品。所用原料是硅酸钠、硫酸、氨水。先将硅酸钠溶液与硫酸反应制得球形硅凝胶 (生产方法见粗、细孔球形硅胶)。然后用 2%~2.5% 的硫酸浸泡 6 h 后, 进行水洗。再用 0.15%~0.2% 的氨水 (也可用硫酸钠) 浸泡以扩大孔径。氨水浸泡后的物料, 在滚筒干燥器内烘干, 干燥后的硅胶为微黄或棕黑色颗粒。干燥后把物料置于活化炉内, 在 500~550 °C 高温活化 20 min, 使颗粒从黑棕色转变成白色。活化后筛选即得不同规格的产品^[3]。

2 硅胶的用途

硅胶的多孔性以及广阔的孔分布范围, 且表面覆盖有大量的硅烷醇基的性质决定其用途的广泛性。

2.1 用于干燥剂

由于硅胶孔特性的不同决定了其作为干燥剂的性能不同。细孔胶由于孔径小、孔容小、比表面积大, 在低湿度条件下的吸附量大于粗孔胶。而粗孔胶的孔径大、孔容大、比表面积小, 在高湿度条件下的吸附量大于细孔胶。所以细孔胶适用于低湿度条件下的干燥。如用于压缩空气的干燥, 粗孔胶则适用于较高湿度条件下的干燥, 如用于化工原料气的脱水, 细孔胶的干燥深度要比粗孔胶大 (但是在湿度太小、温度太高的条件下, 即使是细孔胶也几乎失去了干燥能力, 这时则要选用分子筛或其他干燥剂干燥)。这也就说明了在干燥包装过程中, 环境温度高, 湿度也不算高

的情况下, 细孔胶的水分较粗孔胶的水分容易超标的道理。这里特别需要明确的是硅胶在吸附水分的过程中, 容易炸裂, 堵塞输气管道, 使仪表失灵, 影响生产, 遇水不裂硅胶的应用, 基本上解决了这个问题。在干燥过程中, 为了指示硅胶的吸湿程度, 掺入蓝胶指示剂, 通过指示剂的颜色变化来指示其吸湿程度, 还可粗略判断环境相对湿度。其实, 蓝胶指示剂也是一种细孔胶, 它的吸附量要比对应细孔胶小, 而变色范围也小; 另外, 一定量的细孔胶的比表面积大于粗孔胶的比表面积, 这也是造成细孔胶的吸附性有别于粗孔胶吸附性的一个重要原因。

2.2 用于变压吸附

由于其特殊的孔结构 (即孔分布范围小), 利用堆密度高的细孔胶在较高压力下选择性吸附 CO_2 , 在较低压力或真空时解吸的原理, 经过周期性的压力变化, 达到分离、净化、回收的目的。

2.3 用于催化剂

硅胶结构中, 水以羟基形式和硅原子相连形成硅烷醇基而覆盖于硅胶表面, 酸性较弱, 有一定的选择性与稳定性, 对某些反应亦有催化作用, 主要用于有机合成反应, 如甲烷和硫生成二硫化碳, 环氧乙烷异构化生成乙醛, 三聚氰胺气相合成等。用作催化剂的硅胶, 对其颗粒的大小、形状、孔结构及在反应器中的堆积方式都有一定的要求, 因为它直接影响一个反应系统的物理过程。硅胶颗粒大小不同所提供的催化活性外表面不同, 而孔结构决定了内部孔壁所提供的催化活性内表面, 高孔隙率的硅胶可提供大量的内表面, 同时, 孔隙大小还影响反应物分子进出难易 (多选用孔径较大的硅胶)。硅胶颗粒的大小、形状和堆积方式还决定催化床层中空隙大小及分布, 后者将影响流体流动时所受的阻力。例三聚氰胺在用尿素常压气相催化合成法生产时, 以氨气为载气, 以粗孔球形硅胶为催化剂, 粒度为 40~120 目, 采用流化反应床。

2.4 用于催化剂载体

载体是催化剂活性组分的分散剂、粘合剂及支承物。硅胶恰具备催化剂载体所应有的特性。

2.4.1 分散作用

多相催化是一种界面现象, 因此要求催化剂活性组分具有足够的表面积, 这样就须提高其分散度, 使其处于微米级或原子级的分散状态。载体可以使活性组分分散到一定分散度并保持其稳定, 但并非所有催化剂的比表面愈高愈好, 对于部分氧化反应, 高分散度会导致副反应增加。为此, 硅胶用作载体时, 多选用

粗孔或大孔性硅胶。低比活性（单位面积的活性）组分应用高比表面的载体，高比活性的活性组分则应根据反应系统的特性（反应系统的热负荷，反应的选择性等）选择适宜的比表面载体。而硅胶是一种多孔性物质，比表面、孔容的变化范围大，提供各种催化剂选择较合适孔结构的余地非常广泛。

2.4.2 稳定剂作用

对于强放热反应，催化剂表面温度相当高，采用热稳定性好、比表面积高的硅胶载体，可增加散热面积，利于传热过程，提高催化剂的热稳定性。同时，可将活性组分微晶阻隔开来，防止微晶在高温条件下转移，以至使活性组分的微晶发生半熔或再结晶。

2.4.3 支承作用

可以利用载体赋予固体催化剂以一定的形状和大小，使之符合工业上反应器中流体力学条件的需要，载体使催化剂具有一定机械强度是十分必要的，否则在使用中破碎会导致阻力增大，流体分布不均等，使反应难于进行。硅胶具有三维网状结构，强度高，活性组分主要分布在硅胶内孔中，在流化床的

反应过程中，硅胶载体是催化剂颗粒之间，粒子与器壁、挡板、旋风除尘器之间摩擦作用产生的力的主要承担者。

2.4.4 稀释剂作用

对于高活性的组分，若用硅胶载体时，同样可起到稀释作用，降低催化剂的活性，以保证热平衡，且保证了催化剂的活性、选择性，并节省了活性组分用量，降低了成本^[2]。

3 结束语

硅胶产品的用途与其工艺特性紧紧相连，专用性硅胶是未来硅胶市场的需要，主要利用硅胶的孔特性及由此产生的吸附性。因此，研究硅胶的工艺特性具有非常重要的现实意义。

[参 考 文 献]

- [1]刘洪章. 中国硅胶行业的生产现状和发展探讨 [J]. 化工科技市场, 1999, 22(8): 9-11.
- [2]戴志成, 等. 硅化合物的生产与应用 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1994.
- [3]孙继红, 等. 三嵌段共聚物合成 SiO₂ 中孔材料的制备化学 [J]. 无机材料学报, 2000, 15(1): 38-44.

(上接第 32 页)

于 3-位甲基上引入 N-甲基四氢吡咯基团，得到 7-(3-三甲硅烷胺基)-3-(1-甲基吡咯)甲基头孢-3-烯-4-三甲硅烷基羧酸酯。该化合物用醇或水脱除保护基，与氢碘酸成盐后与苯并三氮唑活性酯缩合，再经酸化得到了目标化合物头孢吡肟的硫酸盐。

路线 2 以 GCLH 为原料，脱出 7 位保护基，与 (Z)-2-甲氧亚胺基-2-(2-三苯甲胺基噻唑-4-基)乙酸缩合，在头孢-3-烯酸的 7-位氨基上引入了氨噻唑亚胺乙酰基团，得到了重要的中间产物 7-((Z)-2-(2-三苯甲胺基噻唑-4-基)-2-甲氧亚胺乙酰胺基)-3-卤甲基头孢-3-烯-4-羧酸二苯甲酯。经碘代活化后，与 N-甲基四氢吡咯反应，于 3-位甲基上引入了季铵基团，得产物。用三氟乙酸处理，脱除化合物的

4-位保护基，经硫酸酸化，得到了 BMF-28142 的三氟乙酸盐。

3 总结及展望

头孢类抗菌药物发展迅速，不断有新型的药物被研发出来，本文综述了头孢菌素类抗生素的代表药物的合成，可以根据已有的合成路线进行改进，使药物的合成更有利于投入大规模生产，使药物的普及率提高。

[参 考 文 献]

- [1]付明耀. 头孢菌素进展 [J]. 中国冶金工业医学杂志, 2003, 20(3): 172-174.
- [2]王汝龙. 头孢菌素类抗生素 (I) [J]. 首都医药, 2004, (4): 12-16.
- [3]王汝龙. 头孢菌素类抗生素 (II) [J]. 首都医药, 2004, (5): 27-33.