



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91111373.8

[51] Int.Cl⁵

C01F 7/02

[43] 公开日 1992年6月24日

[22]申请日 91.12.11
 [71]申请人 浙江省明矾石综合利用研究所
 地址 325000 浙江省温州市马鞍池路
 [72]发明人 张美鸽 林兰生 赵高伦 白东文

[74]专利代理机构 温州市专利事务所
 代理人 吴继道

C01B 13/32

说明书页数: 8 附图页数:

[54]发明名称 超微细高纯氧化铝的制备方法

[57]摘要

本发明关于一种通过低碳醇铝水解反应制备超微细高纯氧化铝的方法,其特点是采用纯度大于99.99%的低碳醇铝参加水解反应,通过对中间产物制品一水氧化铝的焙烧温度控制,将得到超微细高纯无水氧化铝,进一步对水解反应中老化等条件的控制,能得到纯度大于99.99%,粒度均匀,粒径 $<0.1\mu\text{m}$ 、 $<0.3\mu\text{m}$ 、 $<0.6\mu\text{m}$ 等不同等级的超微细高纯氧化铝产品。

>17<

权 利 要 求 书

1. 一种超微细高纯氧化铝的制备方法，采用低碳醇铝水解反应方法制备，其特征在于采用纯度大于99.99%的低碳醇铝参加水解反应，得到的一水氧化铝进行焙烧制得高纯超微细氧化铝，焙烧速度的控制为：用4—6小时使其从室温升温至 $500^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ ，从 $500^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ 升至烧成 γ 或 β - Al_2O_3 ，温度为3—6小时，维持烧成温度时间2~6小时。

2. 根据权利要求1所述的超微细高纯度氧化铝的制备方法，其特征在于水解反应后在沸程为 $80^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 的烃类化合物存在下进行老化，老化的温度为 $50 \sim 180^{\circ}\text{C}$ ；时间为0.5~160小时，烃类化合物的加入量为低碳醇铝的1.5~7倍（重量）。

3. 根据权利要求2所述的超微细高纯度氧化铝的制备方法，其特征在于老化后直接蒸出烃类化合物，得到的一水氧化铝也直接进入焙烧。

4. 根据权利要求1或2或3所述的超微细高纯氧化铝的制备方法，其特征在于水解反应时间为2~48小时，反应温度为 $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

说 明 书

超微细高纯氧化铝的制备方法

本发明关于一种通过低碳醇铝水解反应制备氧化铝的方法，特别指制得超微细高纯氧化铝。

迄今，人们对超细的定义尚未统一认识，一般认为颗粒小于1微米为超细粒子，纯度达99.9%以上被认为高纯，超细高纯氧化铝用途甚广，例如用于透光性氧化铝烧结体、萤光体用载体，特别气体用添加剂、单晶材料、高级瓷器、高压钠灯管、人工骨、半导体及集成电路基板、录音磁带填充剂、涡轮机、原子能设备和机器、蓝宝石、轴承、催化剂及其载体、研磨材料、激光材料、切削工具等等。超细高纯氧化铝制备方法主要有以下几种：铵明矾热解法、有机铝水解法、氯乙醇法、火花放电法、碳酸铝铵热分解法等，其中有机铝法以醇铝水解法文献报导较多，日本公开特许昭63.185.802涉及到一种金属烷氧基化合物加入水/油类乳状液中水解最终制得球状 Al_2O_3 的方法，《硅酸盐通报》86年第4期涉及到一种由有机铝水解产物在110°C下干燥，1000°C烧成 $\gamma-Al_2O_3$ ，1100~1250°C烧成 $\alpha-Al_2O_3$ 的方法。上述两遍文献均未涉及得到一种高纯超微细的氧化铝产品的具体方法，日本公开特许昭58.02.205则公开了一种能得到粒径为0.5 μm （平均值）而纯度为98~100%的 $\alpha-Al_2O_3$ 的方法，该方法系将金属烷氧基化合物（金属包括Al、Mg、Si……）加热至粘滞，然后呈酱色，

最后成为氧化物，具体方法步骤如：异丙醇铝于反应器中加热至 120℃，然后以 1℃/分升温至沸点 249℃，回流 1.5 小时再于 1 大气压下升至 300℃，然后碾磨 24 小时于 1200℃烧成得 98~100% 的 δ -Al₂O₃，进一步碾磨至粒径为 0.5 μm 的产品，如何得到纯度高粒径又细的无水氧化铝是目前正致力于研究的课题。

本发明的目的是要提供一种制造高纯度超细微的无水氧化铝方法，制得的产品具有广泛的应用前景。

该发明采用低碳醇铝水解反应方法，其特点是选用纯度达 99.99% 的低碳醇铝参加水解反应，反应完成而分离老化后，首先得到一水氧化铝，进而焙烧制得高纯超微细氧化铝，焙烧速度的控制为：用 4—6 小时使其从室温升温至 500℃±50℃，从 500℃±50℃升至烧成 γ 或 δ -Al₂O₃，温度时间为 3~6 小时，维持烧成温度时间为 2~6 小时。

对焙烧速度与温度的控制能得到颗粒均匀微细的 γ 或 δ -Al₂O₃，，本发明的另一特点是在水解反应后在沸程为 80℃~450℃ 的烃类化合物存在下进行老化，将能得颗粒更为均匀微细，纯度 $\geq 99.99\%$ 的 Al₂O₃，，老化的温度为 50~180℃，时间为 0.5~160 小时，烃类化合物的加入量为低碳醇铝的 1.5~7 倍（重量）。

通过控制老化时间等条件，进而对焙烧条件的规律性控制，克服了颗粒团聚现象，能得到纯度 $\geq 99.99\%$ ，粒度均匀，粒径 < 0.1 μm、< 0.3 μm、0.3~0.6 μm 等不同等级的超微细高纯氧化铝，得到的产品本身特征呈球状粒子，超微细，粒

径分布均匀，粉末的体积密度和压缩粉体的体积密度大，在较低的烧结温度下可得高的烧结密度，烧结时难以引起异常的粒子成长等。表1为本发明各实施例得到的制品物化性能指标。

本发明涉到的低碳醇铝包括仲丁醇铝、异丙醇铝、乙醇铝等。低碳醇铝的水解一般与相应的低碳醇—水共沸物进行回流搅拌水解反应，水解反应温度为60~130℃，最好也是在低沸点的烃类化合物存在下与含水量低于化学计量的低碳醇—水共沸物进行水解反应，当然也可不加上述的烃类化合物，但加入将有助于水解，就象有助于老化，加入烃类化合物可在水解反应前加入，也可以在水解反应后蒸出脱水低碳醇后或蒸出低碳醇—水共沸物后加入。水解反应后在一定温度下老化再蒸出可作下次老化或与水解用辅助剂用的溶剂，得到的一水氧化铝直接可进入焙烧，该工艺特点不需要象以往的工艺那样先分离含水氧化铝中的醇和其他溶剂、过滤、烘干的几道工序，简化了工艺，有利于降低成本。当然，老化后不直接蒸出溶剂也可用去离子水低碳醇或及其溶液先分离出烃类化合物后，过滤、烘干首先制得一水氧化铝。

下面用实施例进一步说明本发明：

例1. 在10升带搅拌和回流冷凝管的三口烧瓶里，放有2210克纯度>99.99%的异丙醇铝，加入2100毫升汽油（沸程145—200℃），在搅拌下加热升温到82℃，将加热到80℃的3738.6毫升化学纯异丙醇和403毫升去离子水及10毫升分析纯盐酸混合液（相当于88%异丙醇）滴加入烧瓶中，进行4小时回流水解反应，蒸出2500毫升含水量0.2%的异丙醇，加入486毫升去离子水，蒸出含水量为12%的异丙醇

3080毫升，在120℃下老化4小时后又80—90℃老化120小时，加入50%的异丙醇水溶液以分离汽油，搅拌1小时后进行分离过滤，滤液中汽油与异丙醇水溶液分层可分别作下次分解分离循环使用。滤饼在140℃下烘8小时后移入高温炉中进行焙烧，从常温至500℃时慢速升温，用6小时将温度升至500℃，再用5小时将温度从500℃升至1250℃，在1250℃下恒温焙烧2小时，冷却后取出氧化铝，得 γ -氧化铝重542克，氧化铝得率为98%，氧化铝为球形状，粒径分布为0.03~0.09微米，平均粒径为0.05微米，其他物化性能指标见表1。

例2. 在10升带搅拌和回流冷凝管的三口烧瓶里，放有1656克纯度>99.99%的异丙醇铝，加入2291克汽油（沸程145~200℃），在搅拌下加热升温至82℃，将加热至80℃的2369克含水量为12%的高质量的工业异丙醇滴加入烧瓶中，进行4小时回流水解反应，蒸出含水量0.19%的异丙醇1415克，加入去离子水352克，蒸出含水量11.84%异丙醇1966克。在140℃下老化4小时，升温至200℃，蒸出汽油1209克，得一水 Al_2O_3 ，1300克，放在高温炉中焙烧，在4小时内将炉温升至500℃±50℃，再用3小时将炉温从500℃升至1250℃，并在1250℃里烧4小时，冷却后得 γ - Al_2O_3 ，403.5克， Al_2O_3 得率为98%，异丙醇回收率为85.1%，溶剂回收率为52.7%，氧化铝为球形状，平均粒径为0.32微米，其他物化性能指标见表1。

例3. 在10升带搅拌机回流冷凝管的三口烧瓶中，放有2490克纯度为99.99%的异丙醇铝，加热升温至85℃，在搅拌下将

加热至 80°C 的含水量为 12% 的异丙醇 4663 毫升滴加入烧瓶中，进行 5 小时回流水解反应，其他方法步骤同例 2。只是不老化差别，得到 Al_2O_3 ，粒度较大，为球形或架接为菱形状，为 0.45 微米，其他物化性能指标见表 1。

例 4. 在 10 升带搅拌和回流冷凝管的三口烧瓶中，放有 2210 克纯度 $>99.99\%$ 的异丙醇铝，加热至 90°C ，在搅拌下将加热至 80°C 的含水为 12% 的异丙醇 4142 毫升与 3300 毫升的汽油 ($145-200^{\circ}\text{C}$) 混合液滴加入烧瓶中，进行 6 小时回流水解反应，蒸出 0.2% 异丙醇 2845 毫升，加去离子水 485 毫升，蒸出含水量 12% 的异丙醇 2390 毫升。 140°C 下老化 8 小时后又在 $50^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 老化 40 小时，蒸出汽油，得一水 Al_2O_3 ，放在高温炉中，以 5 小时内将炉温升至 500°C 后以 5 小时将炉温升到 1150°C ，并在 1150°C 下恒温焙烧 5 小时，冷后得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，呈球形状粒径范围为 $0.08-0.41$ 微米，平均粒径为 0.21 微米，其他物化性能指标见表 1。

例 5. 在 500 毫升带有搅拌和回流冷凝管的三口烧瓶中，盛有 100 克纯度 $>99.99\%$ 的异丙醇铝，加热升温至 90°C ，将 170 毫升高质量的工业异丙醇， 18.2 毫升去离子水和 200 毫升汽油混合液加热至 80°C 后滴加入烧瓶，在搅拌下进行 4 小时回流水解反应，蒸出含水量 0.2% 的异丙醇 134 毫升加入 22 毫升去离子水，蒸出含水量 12% 异丙醇 75 毫升，老化 8 小时后蒸出汽油后得一水 Al_2O_3 ，经测试其比表面为 $380\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $1.188\text{m}^3/\text{g}$ 。孔半径为 63\AA ，将一水 Al_2O_3 ，置于高温炉中焙烧以 5 小时将炉温升至 500°C ，再以 5 小时将炉温升至 1250

℃，再在 1250℃下烧 3 小时，得 δ -Al₂O₃，为球形状，其粒径范围为 0.12~0.45μm，平均粒径为 0.25μm，其他物化性能指标见表 1。

例 6. 改汽油为煤油（沸程 175~325℃），其他同例 5，其结果与例 5 相似，焙烧后得 δ -Al₂O₃，接近球形状，粒径范围为 0.08~0.55μm，平均粒径为 0.28 微米。

例 7. 在 10 升带搅拌和回流冷凝管的三口烧杯中，放有 2200 克纯度 > 99.99% 的异丙醇铝，加热升温至 90℃，将加热至 80℃ 的 4141 毫升含水量为 12% 的异丙醇和 3300 毫升汽油（沸程 145—200℃）滴入烧杯，在搅拌下进行 5 小时回流水解反应，蒸出含水量 0.2% 异丙醇 2550 毫升，加去离子水 486 毫升和 4150 毫升汽油，蒸出含水量 12% 异丙醇 2900 毫升，在 120℃ 下老化 8 小时后又在 70—80℃ 下老化 64 小时再蒸出汽油，得一水 Al₂O₃，置于高温炉焙烧，以 5 小时将炉温升至 500℃，再以 3 小时将温度升至 1050℃，在 1050℃ 恒温两小时，以 1 小时升温至 1150℃，并在 1150℃ 恒温 2 小时，得 δ -Al₂O₃，为球形状其粒径范围为 0.05μm~0.40μm，平均粒径为 0.17 微米，其他物化性能见表 1。

例 8. 本实例改变例 7 的焙烧温度，即将所得一水 Al₂O₃，放在高温炉中，以 5 小时将炉温升至 500℃，再以 5 小时将炉温升至 980℃，并在 980℃ 下恒温焙烧 2 小时，冷后得 γ -Al₂O₃，为无定型带球形状，粒径范围为 0.05~0.38 微米，平均粒径为 0.12 微米，其他性能见表 1。

例 9. 在 1 升搅拌和回流冷凝管的三口烧瓶中，盛有 50 克纯度

> 99.99% 乙醇铝，加热至 85℃，将加热至 75℃ 的 166 克含水量为 4.5% 的乙醇与 350 克白油（沸程 350~450℃）混合液滴加入烧瓶中，在搅拌下进行 4 小时回流水解反应，蒸出含水量 0.3% 的乙醇 50g，加去离子水 8 克，蒸出含水量 4.5% 乙醇 148 克，在 180℃ 下老化 4 小时，过滤，得一水 Al_2O_3 ，置于高温炉中焙烧，以 4 小时将炉温升至 500℃，以 3 小时升至 1150℃ 并在 1250℃ 下煅烧 6 小时，得 γ - Al_2O_3 ，接近球形状，其粒径范围为 0.06 μm ~0.50 μm ，平均粒径为 0.24 微米。

表1 产品物化性能指标

| 例子序号 指标 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |
|-----------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----|
| 外观 | 白色粉末或块状物 | | | | | | | | | |
| 纯度% | ≥99.99 | ≥99.99 | ≥99.99 | ≥99.99 | ≥99.99 | ≥99.99 | ≥99.99 | ≥99.99 | ≥99.99 | |
| 杂质最高含量 mg/kg | Si | 33 | 32 | 20 | 15 | 25 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | Na | 11 | 6.8 | 10 | 15 | 10 | 10 | 15 | 10 | 10 |
| | Ca | 10 | 10 | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | Mg | 12 | 12 | 20 | 10 | 10 | 10 | 15 | 15 | 20 |
| | Fe | 6.9 | 6.8 | 5 | 5 | 5 | 10 | 7 | 7 | 5 |
| | Cu | 0.67 | 0.67 | 3 | 3 | 3 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| 平均粒径 | 0.08 | 0.32 | 0.45 | 0.21 | 0.25 | 0.28 | 0.17 | 0.12 | 0.24 | |
| 晶型 | α | α | α | α | α | α | α | γ | α | |

- 注：1. 微量杂质含量用石墨炉原子吸收分光光度计测定；或用发射光谱仪测定。
2. 粒径用电子显微镜扫描测定，用多次拍片的粒径分布情况统计出粒径范围和平均粒径。
3. 纯度据杂质测定结果统计确定。
4. 晶型用X—衍射仪测定。