

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C04B 35/185

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98101568.9

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1069886C

[22] 申请日 1998.4.21 [24] 颁证日 2001.5.2
[21] 申请号 98101568.9
[73] 专利权人 中国石化兰州炼油化工总厂
地址 730060 甘肃省兰州市西固区玉门街 10 号
[72] 发明人 刘从华 潘仲良 张永明
[56] 参考文献
CN1011337A 1987. 6. 3 C04B35/60
JP - A - 6256356 1994. 9. 13 C07F7/08
审查员 陈玉娥

[74] 专利代理机构 兰州炼油化工总厂专利事务所
代理人 师 瑄

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种合成莫来石的方法

[57] 摘要

本发明是一种合成莫来石的方法,其特点是以廉价的高岭土为原料,通过加入 相变助剂,在 600—900℃下部分生成莫来石,最后经酸、碱抽提即可得到纯度达 85% 以上的莫来石。本发明与已有技术相比,原料便宜,反应温度 降低很多,方法比较简单,得到的莫来石的纯度比较高,其晶粒尺寸明显小于 硅铝凝胶法制得的莫来石晶粒。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种合成莫来石的方法，其特征在于制备过程包括以下步骤：
 - (1) 将高岭土和钒化合物相变助剂混合均匀，在 120℃ 下干燥、磨匀，500-550℃ 下预焙烧 1-5 小时；
 - (2) 将 (1) 步预焙烧的含钒化合物相变助剂的高岭土在 600-900℃ 下焙烧 0.25-10 小时；
 - (3) 将 (2) 步焙烧后的高岭土与浓度 5-30% 的盐酸溶液混合，在 60-100℃ 下反应 0.1-8 小时，进行过滤、洗涤，滤饼与浓度为 3-30% 的氢氧化钠溶液混合，在 60-150℃ 下反应 0.1-8 小时，经沉降，倾去上层清液，再经洗涤、过滤、干燥即得成品，所述的盐酸溶液的量（以 HCl 计）是高岭土重量的 20-200%，所述的氢氧化钠溶液的量（以 NaOH 计）是高岭土重量的 30-200%。
2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的钒化合物相变助剂选自五氧化二钒、偏钒酸铵、环烷酸钒中的任意一种，其加入量（以金属元素计）为高岭土重量的 0.5-7%。
3. 按照权利要求 1，2 所述的方法，其特征在于所述的五氧化二钒为相变助剂时，可省去预焙烧的步骤 (1)，直接与高岭土混合后焙烧。
4. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (1) 所述的预焙烧温度 510-540℃、时间 2-4 小时。
5. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (2) 所述的焙烧温度 650-800℃，时间 1-8 小时。
6. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (3) 所述盐酸溶液的浓度 6-20%，其加入量（以 HCl 计）为高岭土重量的 50-160%，盐酸与焙烧高岭土反应温度 80-95℃、时间 1-8 小时。
7. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 (3) 所述的氢氧化钠溶液的浓度 6-25%，其加入量（以 NaOH 计）是高岭土重量的 50-160%，抽提后的高岭土与氢氧化钠溶液反应温度为 80-130℃、时间 1-6 小时。

说明书

一种合成莫来石的方法

本发明属于陶瓷、耐火材料技术领域，更具体地说，是一种以高岭土为原料合成莫来石的方法。

莫来石是一种结晶的硅铝氧化物，典型的组成是 $3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 2SiO_2 ，其熔点较高、硬度大、高温蠕变值小、抗化学腐蚀性好（任国斌等编，“实用耐火材料”，冶金工业出版社，1988年第一版，P361），广泛地应用于陶瓷、冶金、半导体、石油化工等领域。一般合成莫来石的方法主要有电熔法和烧结法。电熔法是将混合后的原料在电弧中熔融而成如CN85108307A专利申请提出的以氧化铝和硅石为原料，合成高纯电熔莫来石，主要是以工业氧化铝熔解决起弧困难和灭弧问题，但电熔法最大的问题是耗电量大，操作条件苛刻。烧结法合成莫来石报导的内容比较多，按所用原料性质可分为以下三种：

(1) 无机硅铝凝胶法：将含铝物种如铝盐、薄水铝石、碱式氯化铝和硅物种如各种硅胶、水玻璃、白炭黑，按一定的化学组成（71-73% Al_2O_3 、27-29% SiO_2 ）制成硅铝干胶，然后在1200-1500℃下焙烧而成（JP6256356，GB228705，J. Am. Ceram. Soc.，72[3]: 377-382，1989）。这种方法的缺点是能耗极高。

(2) 有机硅铝凝胶法：采用 $\text{Si}_3(\text{OEt})_4$ 等有机硅为硅源，以 $\text{Al}_2(\text{OCCHMeEt})_3$ 等有机铝为铝源，按一定的化学组成（Al74-75%，Si25-26%）制成硅铝胶体，然后在1000-1200℃焙烧。该方法所采用的硅、铝原料昂贵，同时能耗也较高（J. Am. Ceram. Soc.，72[3]: 162-163，1988）。

(3) 矿物相变法：在1200℃以上的高温时，高岭土、叶蜡石等粘土矿物可以部分形成莫来石（Chem. Mater.，9: 677-684，1997）。这种方法优点是高岭土原料价格低廉，缺点是能耗高。另外，由于矿物组成与莫来石组成存在较大差异，在高温下只能部分转化成莫来石，因此难以制得较纯的莫来石，如高岭土在1200℃以上生成莫来石的极限量只有50-60%。

本发明的目的是克服已有技术的不足，提供一种以高岭土为原料，在较低的温度下制备纯度达85%以上的莫来石的方法。

实现本发明的目的主要技术方案，以廉价高岭土为原料，加入相变助剂，在较低的温度下生成莫来石，最后经酸、碱抽提使莫来石纯度达到85%以上。

本发明的制备方法包括以下过程：

1. 将平均粒径小于15 μm 的高岭土和相变助剂混合均匀，在120℃下干燥、磨匀，500-550℃，最好是510-540℃预焙烧1-5小时，最好是2-4小时；

2. 将(1)步预焙烧的含助剂的高岭土在600-900℃,最好是650-800℃下焙烧0.25-10小时,最好是1-8小时,焙烧后的高岭土含莫来石5-50%;

3. 将焙烧的高岭土与浓度为5-30%、最好是6-20%盐酸溶液混合,在60-100℃、最好是80-95℃反应0.1-10小时、最好是1-8小时,然后过滤、洗涤,滤饼与浓度3-30%最好是6-25%氢氧化钠溶液混合,在60-150℃、最好是80-130℃下反应0.1-8小时、最好是1-6小时,经沉降,倾去上层清液,再用热水洗涤、过滤、干燥即得成品,所述的盐酸量(以HCL计)是高岭土重量的20-200%、最好是50-160%,所述的NaOH溶液量(以NaOH计)是高岭土重量的30-200%、最好是50-160%。

所述的相变助剂包括五氧化二钒、偏钒酸铵、环烷酸钒在内的钒的化合物,其加入量(以金属元素计)为高岭土重量的0.5-7%。使用五氧化二钒作助剂可省去步骤(1),直接与高岭土混合后焙烧;若使用固体偏钒酸铵,可用1-10%、最好2-6%的 H_2O_2 溶液溶解,制得含钒0.1-1.5%、最好0.2-1.0%的溶液;若使用环烷酸钒,可用环己烷和环烷酸钒混合制备含钒0.1-10%、最好是1-5%的溶液。

本发明的方法还可以使用包括蜡石、云母、长石、蒙脱土在内的其它粘土作原料。

本发明的主要优点:

本发明的方法与常规的硅铝凝胶法相比,原料便宜,反应温度降低很多,制得的莫来石的纯度可达85%以上,而且晶粒明显小于硅铝凝胶法制得的莫来石的晶粒;本发明的方法与矿物相变法相比,最明显的优点在于莫来石的生成温度降低到了高岭土向偏高岭土转变的温度区域,该区域内高岭土中的氧化铝和氧化硅都具有较高的反应活性,很容易被酸和碱抽提出来,从而可制得相当纯的莫来石;本发明的方法虽然采用酸、碱抽提工艺,但此工艺不复杂,因此总的来说,本发明的方法比较简单,特别是温度降低很多,这样就更容易操作,由本发明的方法制得的莫来石是一种特别的载体材料,具有很好的开发前景。

下面用实例进一步阐述本发明的特点:

实例1

在1350毫升水中加入150克双氧水(分析纯),将18.2克偏钒酸铵(分析纯)溶于所制得的稀双氧水中,获得钒物种助剂。在上述助剂中加入180克高岭土(平均粒径3.6微米)搅匀、烘干、磨匀,在540℃焙烧2小时后在800℃焙烧1小时,制得焙烧高岭土CK₁。X射线衍射分析表明CK₁中生成了28%的莫来石。

实例2

其它条件同实例1,只是预焙烧温度510℃、时间4小时,焙烧温度680℃、时间8小时,制得焙烧高岭土CK₂。经分析,CK₂中生成了28%的莫来石。

实例3

取实例1中CK₁20克,浓度为20%的盐酸溶液150毫升,混合均匀,在80℃下反应6小时后过滤,制得CK₁-A₁。在滤饼中加入浓度为25%的氢氧化钠溶液120毫升,在80℃下反应6小时,经沉降,倾去上层清液,另加入300毫升热水打浆、过滤、干燥,制得CK₁-AB₁。

实例4

取实例1中CK₁20克,加入浓度为6%的盐酸溶液170毫升,混合均匀,在95℃下反应1小时后过滤,制得CK₁-A₂。在滤饼中加入浓度为6%的氢氧化钠溶液165毫升,在130℃下反应1小时,经沉降,倾去上层清液,另加入300毫升热水打浆、过滤、干燥,制得CK₁-AB₂。

对比例

在57毫升水玻璃溶液(SiO₂250克·升⁻¹,模数3.0)中,依次加入100毫升水、100毫升浓度为15%的氨水、500毫升含170克结晶氯化铝的水溶液,搅拌均匀。用15%的氨水调PH=9.5,老化、过滤,再用4500毫升热水分三次打浆、过滤,烘干滤饼。在1450℃下焙烧13小时,合成莫来石DM-1。

实例3,4和对比例的实验结果见表1。从表1看出,采用本发明方法制备的莫来石晶粒明显小于凝胶法合成的莫来石晶粒。

实例5

CK₁和酸用量同实例3,只是碱的加入量为浓度25%的氢氧化钠水溶液60毫升,制得CK₁-AB₃。

实例6

CK₁和酸用量同实例2,只是碱的加入量为浓度25%的氢氧化钠水溶液30毫升,制得CK₁-AB₄。

实例3,5,6的实验结果见表2。

实例7

实例3中的CK₁改为CK₂,酸的加入量为浓度20%的盐酸水溶液35毫升,其它条件同实例3,酸抽提制得CK₂-A₁,碱抽提制得CK₂-AB₁。

实例8

其它条件与实例7相同,只是酸抽提反应时间为8小时,酸抽提制得CK₂-A₂,碱抽提制得CK₂-AB₂。

实例3,7,8的实验结果见表3。

实例9

在60克高岭土(平均粒径13.1微米)中加入3.4克偏钒酸铵,磨匀,在540℃下焙烧4小时,然后在720℃下焙烧3小时,制得焙烧高岭土CK₃。X射线衍射分析表明,CK₃中生成了19%的莫来石。

实例10

取实例9中CK₃20克,酸、碱抽提反应条件与实例3相同,分别制得CK₃-A₁、CK₃-AB₁,其中莫来石含量分别为24%,86%。

表 1、实例3,4和对比例比较

项 目	实例3, CK ₁ -AB ₁	实例4, CK ₁ -AB ₂	对比例 CM-1
主要原材料	高岭土	高岭土	硅、铝化学试剂
产品物相分析	莫来石、方英石	莫来石、方英石	莫来石、少量 β -方英石和 α -Al ₂ O ₃
莫来石含量, %	90	87	92
外观	白色	白色	白色
晶粒*, 纳米	23.9	24.2	42.4

*X 射线衍射线宽法测定, 以莫来石 121 晶面表示。

表 2、实例3,5,6的实验结果

项 目	实例3 CK ₁ -AB ₁	实例5 CK ₁ -AB ₃	实例6 CK ₁ -AB ₄
物相分析	莫来石, 少量方英石	莫来石, 少量方英石	莫来石, 较多方英石
外观	白色	白色	灰白
莫来石含量, %	90	85	60

表 3、实例3, 7, 8 的实验结果

项 目	实例3 CK ₁ -A ₁ CK ₁ -AB ₁	实例7 CK ₂ -A ₁ CK ₂ -AB ₁	实例8 CK ₂ -A ₂ CK ₂ -AB ₂
抽提时间, 小时	1	1	8
莫来石含量, %	30 90	30 75	32 88