

文章编号:1674-2869(2014)012-0001-04

利用四氯铝酸钠对活性氧化铝多孔材料的制备

郭嘉^{1,2},何清泉^{1,2},陈旭泽^{1,2},吴华东^{1,2}

1. 武汉工程大学 化工与制药学院,湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430074

摘要:铝是当今世界上除钢铁外使用量最大的金属,在各行各业均有广泛应用,在化工产业的废料中也含有各种铝盐,如果不加以利用,不仅会对环境带来污染,也是有限资源的浪费. 利用工业废水中的铝盐(四氯铝酸钠)制备了活性氧化铝多孔材料. 固体四氯铝酸钠用过量的乙醇水溶液溶解后加入过量水生成六水合三氯化铝,然后制备得到不同浓度的水合氧化铝,调节 pH 值,控制老化时间形成 α -水铝石,再用滴加法滴入油胺柱内形成球状物,干燥后放入马弗炉中焙烧得到活性氧化铝多孔材料. 制备得到的活性氧化铝比表面积在 $173 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容能达到 $1.34 \text{ m}^3/\text{g}$,大孔分布(孔径大于 100 nm)50%以上,介孔分布比较理想,适合作为吸附剂或者催化剂载体.

关键词:活性氧化铝;吸附;环保;比表面积

中图分类号: P619.25

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2014.012.001

0 引言

作为当前世界上大量使用的无机化工产品之一,球形活性氧化铝吸附剂为白色、球状、多孔性的颗粒构造,其粒度比其他催化剂或催化剂载体更为均匀,表面十分光滑,同时具备较大的机械强度,较强的吸湿能力,并且吸水后不会膨胀,不会破裂,依然保持原状,无毒性、无味道、不溶于水和乙醇溶液^[1]. 球形活性氧化铝大孔颗粒在具有多孔,比表面积高是活性氧化铝的物理特性,所以活性比较大^[2-3]. 作为广泛的催化剂和催化剂载体在石油化工、化肥工业中得到应用^[4-7]. 活性氧化铝球的吸附能力十分强,可以作为气体和液体的干燥剂或者吸附剂、饮用水制造中也可以作为除氟剂、还可以消除工业污水中的颜色和气味等^[8].

制备活性氧化铝一般可以采用以下两种制备方案:1)通过快速煅烧 α -三水铝石制成“快脱粉”,然后滚动成型;2)通过碳化法、碱法、酸法、中和法或醇铝法生产拟薄水铝石,然后通过油-氨柱成型、挤出成型和喷雾干燥成型^[9-10].

拟薄水铝石产品晶相纯度较高,成型较好,具有触变性凝胶的特点,主要用于生产催化剂载体、活性氧化铝的原料,也可用于分子筛、硅酸盐耐火

材料制品成型的粘结剂^[11-12].

针对工业含铝废水的排放和铝元素的不充分利用,以及现有活性氧化铝的生产成本和再生利用,本文提供一种高温热稳定性好,高比表面积的活性氧化铝多孔吸附材料的制备方法. 至今国内外鲜有利用四氯铝酸钠为铝源来制备活性氧化铝的文献. 由该四氯铝酸钠制备得到的活性氧化铝比表面积在 $173 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,孔容能达到 $1.34 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,大孔分布(孔径大于 100 nm)50%以上,介孔分布比较理想,适合作为吸附剂或者催化剂载体在工业中得到应用.

1 实验部分

1.1 原料

四氯铝酸钠(湖北一泰科技有限公司),有乙醇,氨水(无锡市展望化工试剂有限公司),自制蒸馏水,聚乙二醇 2000(国药集团化学试剂有限公司),盐酸(常州市武卫试剂有限公司).

1.2 仪器

数显恒温水浴锅;马弗炉;分光光度计(722/721型,上海光谱仪器有限公司),精密 pH 计(PHS-3C型,上海今迈仪器仪表有限公司);集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101B型,郑州长城科工贸有限公司).

收稿日期: 2014-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(51346005);武汉工程大学第九期大学生校长基金(2014001)

作者简介: 郭嘉(1969-),男,湖北武汉人,教授,博士. 研究方向:吸附分离理论与技术、撞击流技术及应用、生物质综合利用.

1.3 实验步骤

1) 将 19.2 g 固体四氯铝酸钠用适量的乙醇水溶液溶解水解, 过滤回收不溶性的氯化钠;

2) 再往步骤 1) 所得的溶液中加入适量的水, 生成不溶于乙醇的六水合三氯化铝;

3) 步骤 2) 所得六水合三氯化铝制备成不同浓度 (17.1, 34.2, 51.3, 68.4 g/mL) 加入不同质量浓度的氨水 (3.5, 7.0, 10.5, 14.0 g/mL) 反应生成水合氧化铝悬浮液, 再进行老化, 老化时间 2 h, pH 控制在 7 左右, 使之变成 α -水铝石, 洗涤至无氯离子;

4) 将 α -水铝石用酸胶溶成流动性能较好的溶胶, 滴加法滴入油氨柱内, 在油中受表面张力作用收缩成球, 再进入氨水中, 经中和和老化后形成较硬的凝胶球状物, 经水洗油氨后进行干燥;

5) 将所得氢氧化铝在马弗炉中焙烧, 焙烧温度规定 600~1 000 °C, 得到活性氧化铝多孔材料。

1.4 分析与表征

将不同反应条件下 (温度, pH, 质量浓度, 老化时间, 焙烧温度等) 得到的活性氧化铝多孔材料进行参数测定。其中采用比表面积及介孔分布测定仪测, BET 法计算可以求得; 孔分布采用 PASCAL140/240 型压泵仪分析测试; 晶相分析采用 XRD。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

当反应温度为 50 °C 时, 由表 1 可知具有超标准的堆密度, 比表面积过小, 并且具有低于标准的孔容大小, 大孔所占比例较小, 不符合要求。通过比较 60、70、80 °C 反应温度下的 γ - Al_2O_3 的形成情况, 可知温度控制在 60 °C 比较适宜。

2.2 反应液 pH 对 γ - Al_2O_3 性能的影响

由表 2 可知, 当 pH 值为 6, 8, 9 时, 比表面积较小, 孔容较小, 均低于标准大小, 并且大孔分布较少。当 pH 为 7 时, 堆密度适中, 比表面积符合条件, 孔容大小适中, 孔径分布比较合理, 大孔所占比例较多, 符合试验要求。当 pH 过大或者过小时会促进不定形结构的形成, 从而阻塞了大孔, 减少大孔比例, 同时增加了小孔比例, 故选择 pH 为 7 最适宜。

2.3 反应物质量浓度的影响

反应条件: pH 控制在 7, 规定水浴 60 °C 反应温度, 1 h 反应持续时间, 老化时间规定 2 h。反应物浓度对 γ - Al_2O_3 性能的影响如表 3。由表可知, 当三水合氯化铝质量浓度 51.3 g·mL⁻¹, 氨水质量

浓度为 10.5 g·mL⁻¹ 时, γ - Al_2O_3 具有比表面积和较大的孔容, 大孔比例分布在 50% 以上, 孔径分布十分可观。当溶液反应物浓度过低或者过大时, 会严重影响分散性或者孔径分布, 从而难得到符合实验要求的理想活性氧化铝球。

2.4 加入 PEG 对 γ - Al_2O_3 性能的影响

反应条件: 规定反应液 pH 为 7, 温度控制在水浴 60 °C, 三水合氯化铝质量浓度再次控制条件下提前制备为 51.3 g·mL⁻¹, 氨水质量浓度提前制备为 10.5 g·mL⁻¹, 反应持续时间 1 h, 老化时间持续 2 h。加入 PEG 对 γ - Al_2O_3 影响如表 4。从表 4 可知, PEG 的加入 γ - Al_2O_3 的性能影响较大。加入 PEG 会略增加活性氧化铝颗粒的比表面积和孔容, 100 nm 以下的孔径比例增加一定程度, 同时会减少 100 nm 以上的大孔的分布状态。另外, 在中和过程中加入 PEG, 对活性氧化铝颗粒的各部分孔径分布 (小于 50 nm, 50~100 nm, 大于 100 nm) 发生较大差异, 介孔比例增大比较明显; 如果 PEG 在老化过程加入, 对孔径分布的影响相比中和过程中加入 PEG 小; 如果 PEG 在老化结束后加入, 对孔径分布的影响相对老化前和老化 x-斜线衍射标准中加入而言较小, 和不加 PEG 效果相似, 对孔径分布影响不明显。

2.5 不同焙烧温度下得到的 XRD 谱图

图 1 为不同焙烧温度下得到的 XRD 谱图, 显示了不同温度下活性氧化铝的 XRD 图谱差异。

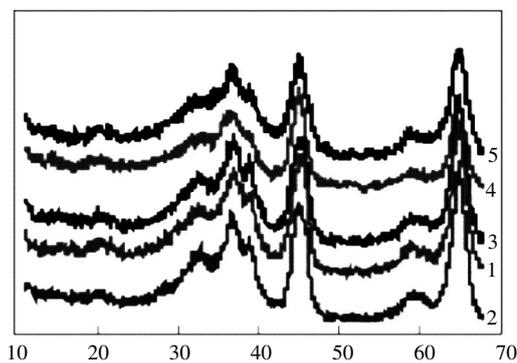


图 1 不同焙烧温度下 (650~850 °C) XRD 谱图

Fig. 1 XRD chromatogram

注: 1~5 分别为 650、700、750、800、850 °C 焙烧温度下得到的氧化铝 XRD 谱图。

3 结语

a. 采用工业废水提纯的四氯铝酸钠可以通过有效手段制备三水合氯化铝, 从经济性和环保角度考虑能创造更高的经济效益;

b. 用铝盐和氨水制作拟薄水铝石操作过程简单, 便于在实验室条件下进行和工业化;

表 1 反应温度对 γ - Al_2O_3 性能的影响Table 1 Influence of precipitation temperature on properties of γ - Al_2O_3

反应温度/ /°C	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	堆密度/ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	孔容/ ($\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	50 nm 以下 所占比例/%	50~100 nm 所占比例/%	100 nm 以上 所占比例/%
50	145	0.352	0.89	57.3	21.4	21.3
60	173	0.263	1.34	32.5	15.4	52.1
70	163	0.289	1.03	33.1	29.3	37.6
80	159	0.307	1.05	34.2	29.5	36.3

表 2 反应液 pH 对 γ - Al_2O_3 性能的影响Table 2 Influence of pH on properties of γ - Al_2O_3

反应液 pH	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	堆密度/ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	孔容/ ($\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	50 nm 以下 所占比例/%	50~100 nm 所占比例/%	100 nm 以上 所占比例/%
6	153	0.423	0.78	63.4	17.0	19.6
7	173	0.263	1.34	32.5	15.4	52.1
8	176	0.334	0.98	45.7	30.9	23.4
9	181	0.351	0.87	53.4	15.5	31.1

表 3 反应物浓度对 γ - Al_2O_3 性能的影响Table 3 Influence of reactant concentration on properties of γ - Al_2O_3

三水合氯化铝质量浓度/ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	氨水质量浓度/ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	堆密度/ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	孔容/ ($\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	50 nm 以下 所占比例/%	50~100 nm 所占比例/%	100 nm 以上 所占比例/%
17.1	3.5	153	0.436	0.31	64.8	13.9	21.3
34.2	7.0	176	0.368	0.93	41.1	23.1	35.8
51.3	10.5	173	0.263	1.34	32.5	15.4	52.1
68.4	14.0	159	0.394	0.45	67.9	15.9	16.2

表 4 加入 PEG 对 γ - Al_2O_3 性能的影响Table 4 Influence of PEG on properties of γ - Al_2O_3

PEG 的 加入时间	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	堆密度/ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	孔容/ ($\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	50 nm 以下 所占比例/%	50~100 nm 所占比例/%	100 nm 以上 所占比例/%
中和过程加入	198	0.214	1.43	46.3	22.3	31.4
老化过程加入	191	0.224	1.37	39.7	23.4	36.9
老化结束加入	182	0.256	1.35	35.6	14.7	49.7
不加入 PEG	173	0.263	1.34	32.5	15.4	52.1

c. 用该方法制作的活性氧化铝具有强度高,比表面积大($173 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),堆密度小,孔容较大($1.34 \text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$)以及孔径分布好(100 nm 以上大孔分布超过 50%)的优点;

d. 适当的提高反应温度,控制合理的 pH 值能够调节活性氧化铝的孔结构和孔径分布状态,但有合适的界定值;

e. 加入 PEG 可以增加介孔部分比例,同时使大孔部分比例减少。

致 谢

感谢国家自然科学基金委和武汉工程大学科技处对本研究的资助。

参考文献:

- [1] Guzman-Castillo M L, Bokhini X, Toledo-Antonio A, et al. Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite [J]. J physchem B, 2001, 105 (11): 2099-2106.
- [2] 时昌新, 支建平, 张玉林. 低密度大孔体积 γ - Al_2O_3 的制备与表征 [J]. 石油化工, 2009, 38(6): 618-621. SHI Changxin, ZHI Jianping, Zhang Yulin. Preparation and characterization of γ - Al_2O_3 with Low Bulk Density and large pore volume [J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(6): 618-621. (in Chinese)
- [3] 蔡卫权, 余小锋, 等. 高比表面大中孔拟薄水铝石和 γ - Al_2O_3 的制备研究 [J]. 化学进展, 2007, 19(9):

- 1322-1330.
- CAI Wei-quan, YU Xiao-feng. Preparation of Macro-Mesostructured pseudoboehmite and γ - Al_2O_3 with high surface area [J]. Progress in Chemistry, 2009, 19 (9): 1322-1330. (in Chinese)
- [4] MANGE F, FAUCHADOUR D, BARRE L, et al. A Microstructural investigation of nanostructured boehmite films prepared by the Sol-Gel route [J]. Colloids Surf, A, 1999, 155(2-3): 199-210.
- [5] 李国印, 支建平, 张玉林. 不同扩孔方法对氧化铝载体物化性质的影响, 工业催化, 2001, 9(1): 62-64.
- LI Guo-yin, ZHI Jian-ping, ZHANG Yu-lin. The influence of the physical and chemical properties of alumina carrier by different broaching method, Industrial catalysis, 2001, 9(1): 62-64. (in Chinese)
- [6] 高志贤, 程昌瑞. 拟薄水铝石酸分散性能的研究 [J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(2): 16-19.
- GAO Zhi-xian, CHENG Chang-ru. Studies on the acid dispersion property of pseudoboehmite [J]. Petroleum processing and petrochemicals, 1999, 30 (2): 16-19.
- [7] 李振华, 张孔远, 刘静怡, 等. 成胶条件对硫酸铝法制备拟薄水铝石性能的影响 [J]. 工业催化, 2010, 18 (4): 27-30.
- LI Zhen-hua, ZHANG Kong-yuan, LIU Jing-yi, et al. Influence of precipitation condition on properties of pseudo-boehmite prepared by aluminum sulfate method [J]. Industrial Catalysis, 2010, 18(4): 27-30. (in Chinese)
- [8] 刘晓军. 耐高温高比表面积活性氧化铝的制备与性能研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- LIU Xiao-jun. Preparation and property research of activated alumina with large specific surface area and high temperature stability [D]. Shenyang: Dongbei University, 2009. (in Chinese)
- [9] 李志平, 赵瑞红, 郭奋. 高比表面积有序介孔氧化铝的制备与表征 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 1: 13-17.
- LI Zhi-ping, ZHAO Rui-hong, GUO Fen. Preparation and characterization of ordered mesoporous Alumina with high specific surface area with F127 as template [J]. Chemical journal of Chinese universities, 2008, 1: 13-17. (in Chinese)
- [10] 张哲民, 杨清河, 聂红, 等. NaAlO_2 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 法制备拟薄水铝石成胶机理的研究 [J]. 石油化工, 2003, 32 (7): 552-554.
- ZHANG Zhe-min, YANG Qing-he, NIE Hong, et al. Studies on precipitation mechanism of pseudo-boehmite prepared by neutralization of sodium meta-aluminate solution with aluminum sulfate solution [J]. Petrochemical Technology, 2003, 32 (7): 552-554. (in Chinese)
- [11] ROUSSEAU J M, WEISBECKER P, MUHR H, et al. Aging of precipitated amorphous alumina gel. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(24): 6059-6069.
- [12] 甘志宏. 高稳定性介孔氧化铝的合成、形貌控制与表征 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- GAN Zhi-hong synthesis, morphology control, and characterization of highly stabilized mesoporous alumina [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008. (in Chinese)

Preparation of active alumina oxide porous materials from sodium tetrachloroaluminate

GUO Jia^{1,2}, HE Qing-quan^{1,2}, CHEN Xu-ze^{1,2}, WU Hua-dong^{1,2}

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: Alumina is widely used in many areas as the largest consumption followed steel and iron in the world. If the alumina-contained solid wastes from chemical industries are not utilized properly, they not only cause environmental pollution, but also waste the limited sources. In this paper, the preparation of active alumina oxide porous materials from sodium tetrachloroaluminate was studied. Solid sodium tetrachloroaluminate was dissolved with extra amount of alcohol and produced aluminium trichloride with different concentrations. Then we adjusted the pH values and controlled aging time to produce pseudo boehmite. Finally, the active alumina oxide was obtained by adding oleyl amine and drying. The prepared materials have a good pore distribution and can be used as adsorbent or catalyst carrier with high surface area of $173\text{ m}^2/\text{g}$, pore volume of $1.34\text{ m}^3/\text{g}$, and macropore (larger than 100nm) fraction above 50%.

Keywords: alumina oxide; adsorption; environmental protection; surface area

本文编辑: 张 瑞