

树脂原料净化吸附剂用活铝球的研制

贾显鹏, 阎爱萍, 李明, 刘爱萍, 高建阳

(山东铝业股份有限公司, 山东 淄博 255065)

摘要: 在快脱法生产活铝球工艺的基础上, 试验采取提高 ρ -氧化铝的焙烧温度、改进焙烧条件、成型时加入助剂、强化生球水化条件等方式, 使活铝球比表面指标由原 $230\text{m}^2/\text{g}$ 提高到 $300\text{m}^2/\text{g}$; 通过加入扩孔剂和改进水化方式, 活铝球的孔容指标由 $0.42\text{mL}/\text{g}$ 提高至 $0.45\text{mL}/\text{g}$ 以上, 可以满足市场需求。

关键词: 活铝球; 吸附剂; 孔容; 比表面; ρ -氧化铝

中图分类号: TQ426.94 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620(2005)01-0042-03

Development of Activated Alumina Sphere for Resin Purity

JIA Xian-peng, YAN Ai-ping, LI Ming, LIU Ai-ping, GAO Jian-yang

(Shandong Aluminum Co., Ltd., Zibo 255065, China)

Abstract: Based on the speedy dewatering technology, the BET of activated alumina sphere is increased from $230\text{m}^2/\text{g}$ to $300\text{m}^2/\text{g}$ by improving calcinations temperature of ρ -Alumina, reforming calcinations condition, aggrandizing the hydrating condition of crude sphere with molding additives. Its porosity volume is also increased from $0.42\text{mL}/\text{g}$ to $0.45\text{mL}/\text{g}$ to fill the market while adding and modifying hydrating condition.

Key words: activated alumina sphere; adsorbent; porosity volume; specific surface area; ρ -alumina

1 概述

活性氧化铝作为催化剂及载体, 在用于催化反应时, 由于其比表面大, 有效的活性反应中心多, 因而催化活性高, 可提高催化反应的效率。孔容指标也是活性氧化铝的重要质量指标。在比表面指标相同时, 孔容大, 活性氧化铝的大孔径分布较多, 适用于大分子反应的催化剂及载体使用; 孔容小, 活性氧化铝的小孔径分布较多, 适用于小分子反应的催化剂及载体使用。可根据用户的要求进行生产。

山东铝业股份有限公司(简称山铝)于1967年开始用喷动法生产活性氧化铝球, 在用于催化剂及载体时, 具有反应活性高的优点, 但因成本高等原因, 于1997年停产。同时, 山铝引进快脱法新工艺生产活性氧化铝球, 研制出了具有低堆比、快速吸收特性的AA-315活铝球产品(主要用于化肥行业宽温耐硫变换催化剂)、低钠活铝球产品(主要用于石油化工行业裂解催化剂载体)和AA-317活铝球产品(用于生产双氧水用催化剂)。

2 快脱法生产活性氧化铝工艺及机理

2.1 快脱法活性氧化铝生产工艺

快脱法活性氧化铝生产工艺流程如图1所示。

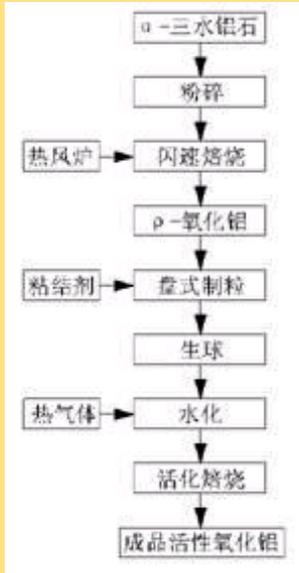


图1 生产工艺流程

原料 α -三水铝石经干燥、粉碎、细化后，进入快脱工序，在 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ 高速湍流的热气体中停留 $0.1\sim 1.0\text{s}$ ，形成 ρ -氧化铝快脱料；分离出来后，加入要求的助剂，在成型机中制成用户所需规格的圆球。根据不同品种，采用不同的水化条件；最后，在活化工序采用不同温度、时间气氛等制得成品活性氧化铝。

2.2 快脱法生产活性氧化铝机理

在真空条件下，氢氧化铝于 300°C 生成具有水合能力的 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ：



利用快脱工序使细 α -三水铝石颗粒遇热气脱水，同时热气从其外部快速流过，颗粒内部形成真空负压，大部分 α -三水铝石转变为 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，转化率达80%以上。

$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种不稳定晶态，易与水结合放出热量，形成高强度的一水软铝石胶凝物质。这就是快脱法能制取高强度活铝球的原因。快脱料水化后主要形成一水软铝石及少量非晶态物质，活化焙烧后活铝球成品的X-射线衍射图谱表明，其主要晶相为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，还含有少量 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，这是由于快脱料中少量 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 未水化所致。

3 工艺改进试验

3.1 提高活性氧化铝球比表面指标

3.1.1 提高 ρ -氧化铝比表面指标 ρ -氧化铝为活铝球成型原料，是由晶型为 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 的氢铝原料通过闪速焙烧制取的。控制不同的 ρ -氧化铝焙烧条件，取样品进行物化指标分析，结果如表1所示。分析结果表明，通过提高 ρ -氧化铝焙烧温度，可明显提高 ρ -氧化铝的比表面指标。

用表1中不同焙烧温度的 ρ -氧化铝成型，制取的活铝球活化焙烧后，取样品进行物化指标分析，结果见表2。由表2可知，通过提高活铝球成型原料 ρ -氧化铝比表面指标，可相应提高活性氧化铝球比表面指标。

表1 不同焙烧温度对 ρ -氧化铝比表面指标的影响焙烧

焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	ρ -氧化铝定量/%	孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	比表面/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	灼减/%
--------------------------	-----------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------

750	80.2	0.194	160.18	8.68
800	78.2	0.198	209.53	8.34
900	71.2	0.193	242.05	7.95

表2 ρ -氧化铝对活铝球比表面指标的影响焙烧

焙烧温度/°C	比表面/m ² .g ⁻¹	强度/N.颗 ⁻¹	孔容/mL.g ⁻¹	灼减/%
750	287.12	77.2	0.425	7.31
800	302.36	74.0	0.421	7.28
900	311.70	72.8	0.416	7.21

3.1.2 焙烧大比表面活铝球的温度条件 变换活铝球的不同焙烧温度，确定焙烧出大比表面活铝球的条件，表3为不同焙烧温度的活铝球分析指标。

表3 活化焙烧温度和活铝球比表面指标的关系

焙烧温度/°C	比表面/m ² .g ⁻¹	强度/N.颗 ⁻¹	孔容/mL.g ⁻¹	灼减/%
380	286.77	96.7	0.435	9.39
400	305.66	91.7	0.442	8.62
420	313.34	107.9	0.436	8.07
440	302.06	105.1	0.439	6.69
460	290.67	93.5	0.437	5.82

由表3可知，随着活铝球焙烧温度的提高，比表面指标开始明显增加，420°C焙烧时，比表面指标可达到313.34m²/g；但焙烧温度提高到460°C时，比表面指标下降至290.67m²/g。因此可知，活铝球在420°C焙烧时，比表面指标最高。

3.1.3 添加剂对提高活铝球比表面指标的作用 在活铝球成型时加入添加剂A，在活化焙烧时，添加剂A受热分解而逸出，从而留下微孔，提高了活铝球的比表面。表4为活铝球加入添加剂A后对比表面指标的影响。

表4 添加剂A不同加入量对活铝球比表面指标的影响

添加剂A加入量/%	比表面/m ² .g ⁻¹	强度/N.颗 ⁻¹	孔容/mL.g ⁻¹	灼减/%
0	287.14	90.2	0.403	8.65
1	306.35	91.7	0.410	8.73
3	312.19	93.4	0.411	8.86
5	317.55	62.1	0.417	8.91

由表4可知，加入添加剂A可显著提高活铝球比表面指标。但加入量为5%时，活铝球焙烧时添加剂A分解比较剧烈，导致部分活铝球掉粉严重，且强度指标急剧下降。所以加入量选择3%比较适宜，此时可提高比表面指标10~20m²/g。

3.1.4 水化对提高活铝球比表面指标的作用 活铝球生球进行水化，有助于生球中 ρ -氧化铝转化为一水铝石和无定形氢氧化铝凝胶，所以在活化焙烧时，有助于提高活铝球比表面指标。表5为不同水化条件对活铝球比表面指标的影响。

表5 水化对提高活铝球比表面指标的作用

水化条件	比表面/m ² .g ⁻¹	强度/N.颗 ⁻¹	孔容/mL.g ⁻¹	灼减/%
室温水化	292.98	74.3	0.416	7.65
蒸汽水化2h	305.72	75.7	0.430	7.86
蒸汽水化4h	312.98	77.0	0.435	8.05
蒸汽水化8h	313.21	75.3	0.436	8.11

由表5可知,通过强化活铝球水化条件,即进行蒸汽水化,可提高活铝球比表面指标 $10\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。蒸汽水化选择4h比较合适,该条件既能保证 ρ -氧化铝晶相转化比较充分,又能降低水化成本。

3.2 提高活铝球孔容指标

3.2.1 水化方式对活铝球孔容指标的影响 活铝球生球进行水化,有助于生球中 ρ -氧化铝转化为一水铝石和无定型氢氧化铝凝胶,焙烧时转化为 γ -氧化铝,孔容指标为 $0.43\sim 0.45\text{mL}/\text{g}$,而 ρ -氧化铝孔容指标为 $0.18\sim 0.20\text{mL}/\text{g}$ 。因此,生球水化有利于提高活铝球孔容指标。由表5可以看出,通过强化活铝球水化条件,即水蒸汽水化4~8h,可提高活铝球孔容指标 $0.02\text{mL}/\text{g}$ 左右。

3.2.2 加入扩孔剂提高活铝球孔容指标 活铝球的孔容指标可以通过加入扩孔剂的方式来提高。试验加入山铝研究院生产的大孔容拟薄水,其孔容指标在 $0.75\text{mL}/\text{g}$ 以上。该方式工艺简单,孔容指标易于调节,生产上容易实现。表6为大孔拟薄水添加量与活铝球孔容指标的关系。

表6 大孔容拟薄水加入量与活铝球孔容等指标的关系

拟薄水加入量/%	比表面/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	强度/ $\text{N}\cdot\text{颗}^{-1}$	孔容/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
0	302.98	74.3	0.416
5	305.60	70.4	0.425
10	307.32	61.7	0.451
15	305.73	47.3	0.478
20	310.41	31.6	0.489

由表6中的数据可以看出,随着大孔容拟薄水加入量的增多,活铝球孔容指标明显升高。将大孔容拟薄水的高孔容特性引入活铝球,达到了提高活铝球孔容指标的目的。同时可知,随着大孔容拟薄水添加量的增多,强度指标有下降的趋势,所以建议拟薄水加入量为10%左右,此时的孔容指标为 $0.45\text{mL}/\text{g}$,同时又能满足用户对强度指标大于 $50\text{N}/\text{颗}$ 的要求。

3.3 使用效果

样品经用户试用后表明,在生产聚乙烯树脂过程中,活铝球作为乙烯原料净化吸附剂使用时,具有良好的效果。

4 结 论

4.1 用 900°C 闪速焙烧的 ρ -氧化铝做原料,加入3%的添加剂A进行活铝球成型,生球存放变硬后,蒸汽水化4h,最后于 420°C 进行活化焙烧,活铝球比表面指标可提高至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

4.2 活铝球生球强化水化条件,即水蒸汽水化4h,可提高活铝球孔容指标约 $0.02\text{mL}/\text{g}$;加入扩孔剂(大孔拟薄水)10%,活铝球孔容指标由 $0.42\text{mL}/\text{g}$ 提高至 $0.45\text{mL}/\text{g}$ 。

4.3 试验方案经多次重复,结果重复性好,样品送用户做活性评价后,符合使用要求,可满足市场对比表面指标 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上活铝球的需求。

[返回上页](#)