聚合氯化铝制备球形拟薄水铝石和 γ -Al₂O₃的研究 ——制备条件探讨

何劲松 1 赵长伟*,1 屠梦波 2 倪 帆 1 王 涛 3 栾兆坤 1

(1中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085)

(2 中国矿业大学化学与环境工程学院,北京 100083)

(3湘潭大学化工学院,湘潭 411105)

摘要:采用实验室自制的聚合氯化铝为原料,结合溶胶-凝胶法和油滴法制备球形拟薄水铝石及其衍生物 γ -Al₂O₃,采用 XRD, TEM 和 N₂ 吸附法对样品进行了分析表征,探讨了不同 pH 值、不同铝形态含量的聚合氯化铝、不同煅烧温度及不同表面活性剂 对产物结构性质的影响。结果表明:pH 值在 8.5 附近合成的水合氧化铝以拟薄水铝石为主;高 Al₆ 含量的聚合氯化铝有利于形 成高比表面积的球形产物;在 450~750 ℃下煅烧产物为球形 γ -Al₂O₃,并且随温度升高,产物比表面积下降、孔径增大,孔容变化 不明显,在 1000 ℃下煅烧产物为球形 θ -Al₂O₃ 与 γ -Al₂O₃ 的混合物;随着聚乙二醇表面活性剂分子量的增加,所得球形 γ -Al₂O₃ 的孔容和孔径增大,聚乙二醇 10000 的扩孔效果最好,450 ℃下煅烧所得球形 γ -Al₂O₃ 的比表面积、孔容分别达 326 m²·g⁻¹、 0.55 cm³·g⁻¹。

关键词:聚合氯化铝;球形拟薄水铝石;制备;Al₂O₃;聚乙二醇 中图分类号:0614.3⁺1;TQ426.65 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2010)09-1533-06

Preparation of Pseudo-boehmite and γ-Al₂O₃Granules by Polyaluminum Chloride —Preparation Conditions

HE Jin-Song¹ ZHAO Chang-Wei^{*,1} TU Meng-Bo² NI Fan¹ WANG Tao³ LUAN Zhao-Kun¹ (¹State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 2871, Beijing 100085) (²School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083)

(³College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105)

Abstract: Pseudo-boehmite granules and their derivatives γ -Al₂O₃ were prepared from polyaluminum chloride by sol-gel method and oil-drop method. The samples were characterized by XRD, TEM and nitrogen adsorption-desorption techniques. The effects of pH value, Al species content of polyaluminum chloride, calcination temperature and surfactant on the physical properties of pseudo-boehmite granules were investigated. The results show that alumina hydrate is mainly pseudo-boehmite prepared at pH value near 8.5. Polyaluminum chloride with high content of Al_c enhances the surface area of granules. γ -Al₂O₃ granules can be obtained at 450 °C to 750 °C. The surface area decreases and pore size increases while pore volume changes little with the increase of calcination temperature. At 1 000 °C, the granules show θ -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ phases. With the increase of PEG molecular weight, the pore volume and pore size of γ -Al₂O₃ granules increase. PEG10000 is most suitable for increasing surface area of γ -Al₂O₃, with surface area of 326 m² · g⁻¹ and pore volume of 0.55 cm³ · g⁻¹ obtained at 450 °C.

Key words: polyaluminum chloride; pseudo-boehmite granule; preparation; Al₂O₃; polyethylene glycol

*通讯联系人。E-mail:zhaocw@rcees.ac.cn,Tel:010-62849198,Fax:010-62849198

收稿日期:2010-05-17。收修改稿日期:2010-06-23。

国家自然科学基金(No.50708109)、教育部留学回国人员科研启动基金(No.ITLXHG2009071702)和环境水质学国家重点实验室专项经费(No.09Y02ESPCR)资助项目。

第一作者:何劲松,女,24岁,硕士研究生;研究方向:催化剂载体的制备。

0 引 言

拟薄水铝石及其衍生物 γ-Al₂O₃ 被广泛地应用 在催化剂、催化剂载体、分子筛及吸附剂等领域[1-3]。 特别是作为催化剂或催化剂载体,球形氧化铝在石 油化工及精细化工等领域得到了广泛应用。球形氧 化铝的制备方法包括喷雾干燥法、转动滚球法、油 氨柱成型法、挤出成型法、喷腾成球法等码。油氨柱 成型法即溶胶-凝胶法和油滴法相结合作为一种低 温液相合成方法,由于其(1)容易调控制备参数,(2) 合成产物结构均匀、强度高^[5],(3) 各种铝源、模板 剂、反应条件等均适用%、在球形氧化物制备与合成 领域得到了广泛的应用[7-9]。目前文献中采用上述方 法制备球形氧化铝的原料有有机醇铝[8,10-12]、金属铝 粉、无机铝盐^码等,然而不同铝源制备的前驱体及其 球形氧化铝结构差异很大,因此,拓宽铝源寻求新 的原材料,制备具有不同结构特性的球形拟薄水铝 石及其衍生物十分必要。

聚合氯化铝是通过人工控制的强制铝盐水解 聚合反应过程而得到的无机高分子聚合物,其溶液 中存在着多种聚合形态^[13-16]。近年来,聚合氯化铝不 仅在絮凝剂领域得到了广泛应用,在催化、无机纳 米复合材料、精细化工、地球化学等领域也表现出 越来越广泛的应用前景^[17]。之前我们报道了利用聚 合氯化铝制备拟薄水铝石粉末的研究^[18],然而目前 还未见应用聚合氯化铝为原料制备球形拟薄水铝 石及其衍生物的报道,因此,开展不同铝形态含量 的聚合氯化铝制备球形拟薄水铝石及其衍生物的 研究工作具有重要的研究价值。本工作在实验室前 期工作的基础上,利用实验室自制的不同铝形态含 量的聚合氯化铝来制备球形拟薄水铝石及其衍生物的 量的聚合氯化铝来制备球形拟薄水铝石及其衍生物的 影响,以期为球形拟薄水铝石及其衍生物的制备提 供一种新的原料。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸为优级纯,氨水、聚乙二醇(PEG)、液体石 蜡均为分析纯(北京化学试剂公司),聚合氯化铝溶 液(PAC,实验室自制),其形态含量如表 1,制备方法 详见文献^[19]。

	表1	实验室自制的不同铝形态含量聚合氯化铝的物种分布
Table 1	Different Al	species distributions in self-prepared polyaluminum chloride solutions

Sample	Total aluminum concentration (Al_T) / $(\mathrm{mol} \boldsymbol{\cdot} \mathrm{L}^{\text{-l}})$	Al_a / %	Al_b / $\%$	Al_{c} / %
1	0.2	3.6	80.8	15.6
2	0.2	1.1	49.6	49.3

Note: Al_{τ} =Total Al species concentration, Al_{a} =Al monomers concentration, Al_{b} =Al oligomers and polymers concentration, Al_{c} =Al colloidal hydroxides concentration.

1.2 实验方法

采用溶胶-凝胶法和油滴法相结合制备球形拟 薄水铝石及其衍生物。具体制备方法如下:

(1) 分别以实验室自制的两种不同铝形态含量的 聚合氯化铝溶液为原料,加热至 65~70 ℃,强烈搅拌 下缓慢加入 4wt%的氨水至 pH 值为 8.5,生成大量白 色胶体,恒温搅拌 30 min 后加入一定量的聚乙二醇 表面活性剂,继续恒温搅拌 10 min 后将胶体抽滤,洗 涤至中性,所得滤饼加酸胶溶制得铝溶胶待用。

(2)将铝溶胶滴入油氨柱中形成球形凝胶颗粒,凝胶颗粒在氨液中老化6h,取出经40℃干燥,随后转入马弗炉中,在450~1000℃范围内煅烧6h 得到球形颗粒。

1.3 物性表征

样品的外观形貌采用 Nikon C-PS 型光学显微

镜观察;采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍 射仪(XRD)分析样品物相,光源采用 Cu Kα 辐射(λ = 0.154 18 nm),管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速 度 5°·min⁻¹,扫描范围:10°~80°;采用荷兰 PHILIPS TECNOL 20 型透射电镜对样品的微观形貌进行观 察。比表面积、孔容及孔径分布的测定采用 N₂ 吸附 法在 ASAP2000 型比表面孔分布仪进行,比表面积 和孔容采用吸附等温线计算,孔径分布采用脱附等 温线测定。

2 结果与讨论

2.1 pH值对合成水合氧化铝的影响

采用溶胶-凝胶法和油滴法结合制备球形拟薄 水铝石过程中,铝溶胶的制备是关键。本实验中采 用酸法合成水合氧化铝作为晶种来制备铝溶胶,考 察了不同 pH 值对合成水合氧化铝的影响。图 1 为 不同 pH 值下合成的水合氧化铝干胶的 XRD 图。



对比 PDF 标准卡片 (00-021-1307,01-074-1119),从图 1 中可以看出,当 pH 值为 7 时,出峰不 明显,物相转化不完全;当 pH 值为 8.5 时,其衍射 图为典型的薄水铝石的 XRD 图,但样品主要衍射 峰宽化,并向低角度偏移,因此初步断定样品为拟 薄水铝石;随着加碱量的增加,当 pH 值为 9.5 时, 生成物为拟薄水铝石和拜耳石的混合物。经研究证 实,采用水合氧化铝制备铝溶胶时,要求单一晶相, 杂晶不利于水合氧化铝胶溶^[4],拜耳石杂质的存在 阻碍了铝溶胶的形成,且由拜耳石制备的产物在低 温煅烧时晶型不单一^[20]。pH 值在 8.5 附近的生成 物,为单一晶相的拟薄水铝石,可以用于制备铝溶 胶,为制备球形拟薄水铝石的较佳条件。 铝溶胶经油氨柱成形过程中,控制加酸(1 mol· L⁻¹ HNO₃)量 $n_{\rm H}/n_{\rm Al}$ 。比为 0.07,在该条件下铝溶胶成 球较容易控制,干燥后所得球形样品直径为 1~2 mm,其外观形貌见图 2。



图 2 球形样品的光学照片 Fig.2 Optical photograph of the granules

2.2 聚合氯化铝的铝形态分布对球形产物性质的 影响

实验中以两种不同铝形态含量的聚合氯化铝 为原料(具体铝形态分布见表 1 中样品 1 和样品 2), 在 pH 值为 8.5 条件下,加入一定量的表面活性剂, 样品在不同温度下煅烧,所得球形颗粒的孔结构参 数见表 2。

表 2 以不同铝形态含量的聚合氯化铝为原料在不同煅烧温度下所得球形颗粒的孔结构 Table 2 Pore structure of spherical granules prepared by PAC solutions with different Al species contents at different calcination temperatures

	Dried at 40 $^\circ \!\!\! \mathbb{C}$		Calcinated at 450 °C		Calcinated at 750 °C	
	Sample 1	Sample 2	Sample 1	Sample 2	Sample 1	Sample 2
BET surface area / $(m^2 \boldsymbol{\cdot} g^{\text{-l}})$	58	67	286	347	184	244
Pore volume / $(\mathrm{cm}^3 \! \cdot \! \mathrm{g}^{\! - \! \mathrm{l}})$	0.13	0.12	0.42	0.42	0.40	0.39
Pore size / nm	4.0	3.5	5.2	4.5	6.6	5.4

Note: Al species ditribution for Sample 1 and Sample 2 is given in Table 1.

从表 2 中发现,在同一温度下,样品 1 和样品 2 制备出的产物孔容相近,但由样品 2 制备的产物比 表面积比由样品 1 制备的产物的比表面积高,孔径 则反之。导致两种不同铝形态含量的聚合氯化铝制 备出的球形样品的结构性质差异的原因可能是因 为铝形态结构上的差异所致,Al。是聚合氯化铝中 大的高分子聚合形态,所含水分子和羟基多^[21-22],在 煅烧条件下,高聚合态 Al。更易发生脱水脱羟基,使 孔隙贯通,从而形成大量的小孔导致平均孔径降低、比表面积增大。这方面的理论研究有待进一步 深入。

2.3 煅烧温度对球形产物性质的影响

实验中以表 1 中样品 2 为原料,pH 值为 8.5, 以聚乙二醇 10000 为表面活性剂,样品在 450~ 1 000 ℃范围内煅烧,所得样品的 XRD 图如图 3 所示。



图 3 所得球形颗粒在不同温度下煅烧的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of spherical granules prepared at different calcination temperatures

对比 PDF 标准卡片 (00-021-1307,00-010-0425,00-001-1304), 从图 3 可以看出,40 °C干燥未 经煅烧的样品是球形拟薄水铝石,与图 1 中 pH=8.5 条件下的生成物相对应且没有其他杂质存在;450~750 °C 下煅烧后所得样品的主峰位置与标准 γ -Al₂O₃ 主峰位置一致,表明煅烧后样品应为球形 γ -Al₂O₃,间接证明 pH 值在 8.5 附近合成的水合氧 化铝为拟薄水铝石;在 1000 °C煅烧后所得样品主要为 θ -Al₂O₃,同时包括少量 γ -Al₂O₃。实验结果同之前报道的拟薄水铝石粉末的物相转化对比,干燥未 经煅烧的球形样品为纯度较高的拟薄水铝石,450~1000 °C下煅烧后的晶型转化基本一致^[18]。

在 450~750 ℃煅烧温度下所得球形 γ-Al₂O₃ 的 孔结构参数如表 3 所示,N₂ 吸附–脱附等温线和孔 径分布如图 4 所示。

表 3 结果表明,450~750 ℃煅烧下所得的球形



图 4 不同煅烧温度下所得球形 γ-Al₂O₃ 的 N₂ 吸附--脱附等温线和孔径分布图

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of γ-Al₂O₃ granules obtained at different calcination temperatures

 γ -Al₂O₃ 为介孔结构,图 4 中 N₂ 吸附--脱附等温线出 现滞后环,为 型等温线,也表明该球形 γ -Al₂O₃ 为 介孔结构^[23],与表 3 结果相一致。此外,从表 3 可以 看出,煅烧温度在 450~750 ℃范围内,随煅烧温度 的升高,球形 γ -Al₂O₃ 的比表面积逐渐降低,平均孔 径逐渐增大,孔容变化不明显,这主要与 Al₂O₃ 晶型 转化有关。从图 4 可以看出,样品在 450 ℃煅烧时, γ -Al₂O₃ 结晶不完善,分散度大,颗粒尺寸小,小孔占 的百分比大,比表面积大,相应的平均孔径小,而随 着温度的升高, γ -Al₂O₃ 变得紧密,结晶逐渐趋于完 善,颗粒尺寸增大,大孔占的百分比相对增多,导致 比表面积下降,平均孔径增大。这种变化趋势与已 有文献报道一致^[18,24-25]。

表 3 不同煅烧温度下所得球形 γ-Al₂O₃ 的孔结构

Table 3	Pore structure of γ -Al ₂ O ₃	granules obtained at diffe	erent calcination temperature
---------	--	----------------------------	-------------------------------

Calcination temp. / °C	BET surface area / $(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume / $(cm^3 \cdot g^{-1})$	Pore size / nm
450	326	0.55	62
450	320	0.53	0.2
600	296	0.53	6.5
750	221	0.46	7.3

综上可以得到,不同煅烧温度可以得到晶型不同的球形氧化铝,450~750 ℃煅烧下可得到球形 γ-Al₂O₃,其孔结构参数可通过煅烧温度控制。

2.4 表面活性剂对球形拟薄水铝石产物扩孔效果 的影响

之前我们报道了不同表面活性剂对拟薄水铝 石粉末扩孔效果的影响^[18],在此基础上,本实验进一 步讨论了不同分子量的聚乙二醇(PEG)对球形拟薄 水铝石及其衍生物扩孔效果的影响。

实验中以表 1 中样品 2 为原料,在制备过程中 选取聚乙二醇 1000、聚乙二醇 4000 和聚乙二醇 10000 等一系列不同分子量的聚乙二醇作为扩孔 剂,样品在 450 ℃下煅烧后的孔结构参数如表 4 所 示,样品对应的 TEM 照片如图 5 所示。

从表 4 可以看出, 所得球形 γ-Al₂O₃ 为蠕虫状 介孔结构, 同时对于不同分子量的聚乙二醇扩孔

表 4 不同表面活性剂所得球形 γ -Al $_2O_3$ 的孔结构					
Table 4	Pore structure of γ-Al ₂ O ₃ gran	ules obtained with different	surfactants		
Surfactant	BET surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume / $(cm^3 \cdot g^{-1})$	Pore diameter /		

Surfactant	BET surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / $(cm^3 \cdot g^{-1})$	Pore diameter / nm
PEG1000	302	0.34	4.4
PEG4000	347	0.42	4.5
PEG10000	326	0.55	6.2





剂,随着聚乙二醇分子量的增加,所得球形 γ -Al₂O₃ 的孔容随之增加,同时孔径也呈增大趋势,孔径的 大小与扩孔剂分子尺寸大小成正相关。从图 5 中的 TEM 照片也可以看出,聚乙二醇 10000 的扩孔效果 好于其他两者,与表 4 的孔结构数据相对应。从实 验结果得出,聚乙二醇 10000 的扩孔效果最佳, 450°C下煅烧得到的比表面和孔容分别为 326 m²· g⁻¹、0.55 cm³·g⁻¹,孔径为 6.2 nm。

3 结 论

结合溶胶-凝胶法和油滴法采用实验室自制的 聚合氯化铝为原料,可以制备出球形拟薄水铝石及 其衍生物。

不同 pH 值对合成水合氧化铝晶种有很大影响,pH 值在 8.5 附近合成的拟薄水铝石晶相单一, 不含杂晶,可用于制备铝溶胶,为制备球形拟薄水 铝石的较佳条件。

不同铝形态含量的聚合氯化铝会影响产物的 孔结构,实验中发现高 Al_e含量的聚合氯化铝有利 于形成高比表面积的球形拟薄水铝石及其衍生物 γ-Al₂O₃。

控制煅烧温度可以得到不同形态、不同结构的 球形拟薄水铝石及其衍生物。

聚乙二醇作可用作球形拟薄水铝石及其衍生物 γ-Al₂O₃ 的扩孔剂,随聚乙二醇分子量的增加,所

得球形 γ -Al₂O₃ 的孔容增大,孔径的变化同聚乙二 醇分子尺寸变化成正相关,聚乙二醇 10000 对球形 γ -Al₂O 的扩孔效果最好。以高 Al₆ 含量的聚合氯化 铝为原料,以聚乙二醇 10000 为扩孔剂,在 450 ℃ 煅烧下所得球形 γ -Al₂O₃ 的比表面积、孔容分别达 326 m²·g⁻¹、0.55 cm³·g⁻¹。

参考文献:

- SHANG Lian-Di(商连弟), WU Huan-Rong(武换荣), ZHANG Yan-Hong(张艳红). Inorg. Chem. Industy(Wujiyan Gongye), 2009,41(12):11-13
- [2] Zhang Z R, Hicks R W, Pauly T R, et al. J. Am. Chem. Soc., 2002,124:1592-1593
- [3] CAI Wei-Quan(蔡卫权), YU Xiao-Feng(余小锋). Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan), 2007,19(9):1322-1330
- [4] MA Qun(马 群), XUE Xiu-Nan(薛秀男), YANG Zu-Run (杨祖润), et al. Inorg. Chem. Industy (Wujiyan Gongye), 2003(3):49-521
- [5] YAO Nan(姚 楠), XIONG Guo-Xing(熊国兴), HE Ming-Yuan(何鸣元), et al. Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan), 2000,12 (4):376-384
- [6] YANG Ling(杨 泠), FENG Xuan(冯 炫), LIU Ying-Liang (刘应亮). Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan), 2010,22(1):32-43
- [7] Choi J, Kim B, Kim J. J. Chem. Eng. Jpn., 2006,39(9):1000-1003
- [8] Buelna G, Lin Y S. Micropor. Mesopor. Mater., 1999,30:359

-369

- [9] Buelna G, Lin Y S, Liu L X, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2003.42:442-447
- [10]Junseo C, Jinsoo K, Kye S Y, et al. Powder Technol., 2008, 181:83-88
- [11]Wang Z W, Lin Y S. J. Catal., 1998,174:43-51
- [12]ZHANG Bo(张 波), ZHANG Hao-Jie(张豪杰), WANG Jing
 (王 晶). J. Dalian Railway Institute(Dalian Tiedao Xueyuan Xuebao), 2005,26(3):67-71
- [13]Hu C Z, Liu H J, Qu J H, et al. Environ. Sci. Techn., 2006, 40:325-331
- [14]ZHAO Hua-Zhang(赵华章), PENG Feng-Xian(彭凤仙), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), et al. Environ. Chem. (Huanjing Huaxue), 2004,23(2):202-207
- [15]Gao B Y, Chu Y B, Yue Q Y, et al. J. Environ. Manag., 2005,76:143-147
- [16]LUAN Zhao-Kun (栾兆 坤). Thesis for the Doctorate of Research Center for Eco-Environmental Science, CAS(中国 科学院生态环境研究中心博士学位论文). 1997.
- [17]GUO Yu-Jie(郭宇杰), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), FAN Bin (范 彬). Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao), 2007,23(1):63-69
- [18]ZHAO Chang-Wei(赵长伟), HE Jing-Song(何劲松), REN

Xiao-Jing(任晓晶), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao), **2010,26**(3):521-524

- [19]JIA Jian-Jun (贾建军), ZHAO Chang-Wei (赵长伟), ZHANG Jing-Bo (张静波), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2009.25(2):345-349
- [20]ZHANG Peng-Yuan (张鹏远), ZHENG Li-Li (郑丽丽), CHENG Jian-Feng(陈建峰). J. Beijing University of Chemical Technology (Beijing Huagong Daxue Xuebao), 2003,30 (2): 10-13
- [21]Bertsch P M,Thomas G W, Sarnhisel R I. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986,50:825-830
- [22]CHENG Zhao-Yang(陈朝阳). Thesis for the Doctorate of Research Center for Eco-Environmental Science, CAS(中国 科学院生态环境研究中心博士学位论文). 2006.
- [23]YU Yi-Fu(于一夫), ZOU Zhi-Qiang(邹志强), MENG Ming
 (孟明), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao),
 2010,26(2):223-239
- [24]LI Dong-Yun(李冬云), YANG Hui(杨 辉), XIE Tian-Tian (谢田甜), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao), 2006,22(1):96-100
- [25]GAO Qing-Fu(高庆福), ZHANG Chang-Rui(张长瑞), FENG Jian(冯 坚), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao), 2008,24(9):1456-1460