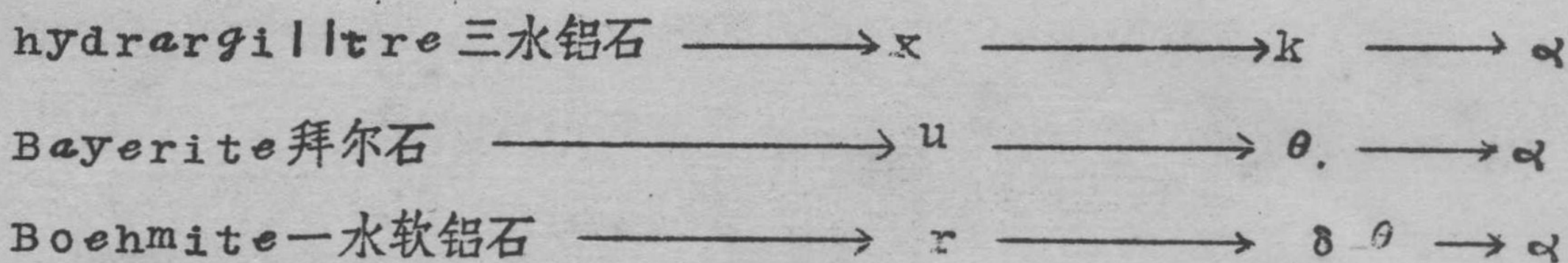


国外多品种氧化铝译文集

第四集

国外多品种氧化铝译文集

第四集



在本章的末尾可以找到有关这些过渡氧化铝和 α-氧化铝的 X 光衍射数据。

用三水氧化铝或氧化铝冻以中等温度获得的过渡氧化铝，其比表面积都在几百米²/克左右，其化学组成都接近于 $Al_2O_3 \cdot 0.5H_2O$ 。于高温下获得的过渡氧化铝，其结晶水含量更小些，表面发展也较差。

1.2 活性氧化铝的生产

当拜尔法制得的三水铝石的粗粒（苛性碱与铝土矿发生反应及新生成铝酸盐的分解）在脱水时不够小心，那么最初的热脱水过程就会造成一部分非活动一水软铝石，其比表面积为几个米²/克。一水软铝石的含量可达 40%。这个含量将随着脱水过程的进行，自由水越来越少而降低。但在最有利的传统条件下（例如，脱水在真空中或在通以极干燥的干燥空气的条件下进行），不会低于 20%。

在工业生产实践中，“活性氧化铝”是于 400~600°C (752-1112°F) 下，焙烧下述各种类型的氢氧化铝制得的：

制备时需大量原料的氧化铝冻，或者，用拜尔法制氢氧化铝。拜尔法制氢氧化铝虽是一种廉价的初始原料，但，如上所述，它却可导致所得产品的比表面积小，孔隙容积也小。

1.3 罗纳—普伦克活性氧化铝

根据彼施穆公司有专利权的原始工艺，拜尔型三水铝石在脱水时是以尽量少生成非活性一水软铝石的方式进行的。

76.812/QWD/114 - 3 -

国外各种氧化铝译集 第9集

而且，所获得的做为主要组成成分的过渡氧化铝具有极高的吸附性能，而这种性能，在极宽的结晶水含量范围内仍能保持。

另一种彼施控公司的有专利权的原始工艺是将活性氧化铝制成挤压品或甚至是具有平滑表面的球。这种工艺中所使用的具有高度活性的氧化铝粉使氧化铝在聚集过程中发生了极大的晶体结构变化，从而导致了比表面积和孔隙容积的增加以及不寻常的高机械强度。

1.4 主要用途

活性氧化铝有多种用途。在这些用途中有两大领域十分重视氧化铝的比表面积和吸附性能。

比表面积：氧化铝一般用做无机或有机合成工艺中的催化剂载体，但有时氧化铝也做为催化剂参加反应。罗纳—普伦克氧化铝公司生产很多种商业上通称为 *Spherulite* 的催化剂载体和催化剂并通过其子公司 *PROCATALYSE* 向石油化工和精炼工业供货（有专门涉及这个问题的小册子，函索即寄）。

吸附性能（干燥、选择吸附和净化）：这本小册子中主要谈的是做为干燥剂用的氧化铝。

1.5 吸 附

所谓吸附是指气体或蒸汽固定于一种固体的表面但并不与该固体紧密混合的现象：活性氧化铝、硅胶、活性碳或分子筛的吸附就是这种现象。在一般的条件下，为使吸附性能高，吸附剂的表面积就得大。固体上带有孔隙或很微小的毛细管时，常常导致该固体的比表面积高达几百

个米²/克。

其比表面积比原颗粒几何面积或称做外表面积大10000~100000倍。这通常是用于-195°C (-319°F)下吸附那些与吸附剂无特殊配合关系的气体(诸如氮、氩、氦)的方法确定的(B、E、T法)。

一般是, 气态化合物的凝聚温度越高吸附力越大。吸附力还随化合物的相对压力的增加而增大, 这种关系在一个恒定的温度下就表现为一个吸附等温线。在一个有限的温度间隔内, 所有的吸附等温线都非常相近, 但当间隔扩大时, 吸附力则将随温度的升高而减小。

吸附还取决于被吸附分子对于吸附固体的不同亲和力, 例如具有极分子的水对于氧化铝就有最大的亲和力。

1.6 关于一个吸附—解吸过程的描述

1.6.1 吸 附

当一种蒸汽与吸附剂接触时, 在吸附剂的表面首先形成一个单分子层。这是因为第一层的吸附大大大于下几层, 因之只有当第一层形成之后下几层才能开始形成。

拿罗纳—普伦克氧化铝吸附水蒸汽为例, 第一层的净热(吸附热与液化热之差)为每一被吸附克分子5~6千卡, 而下几层的净热则只有(影印不清)卡。

在单分子层的形成过程中, 吸附净热的变化很大。对于最初被吸附的那些水来说, 可以达到9千卡/克分子。这个值对于分子筛和最活泼的格点, 都大于1, 但当0.5%(重量)的水被吸附后, 这个值就要

迅速地下降。由于其对于水的大的亲合力，因此A级罗纳—普伦克活性氧化铝最适于使干料中的残留水降到最低水平。

图 1 A 所示为A级罗纳—普伦克氧化铝这种颗粒状氧化铝和分子筛按吸附水量的不同，吸附净热所发生的变化。

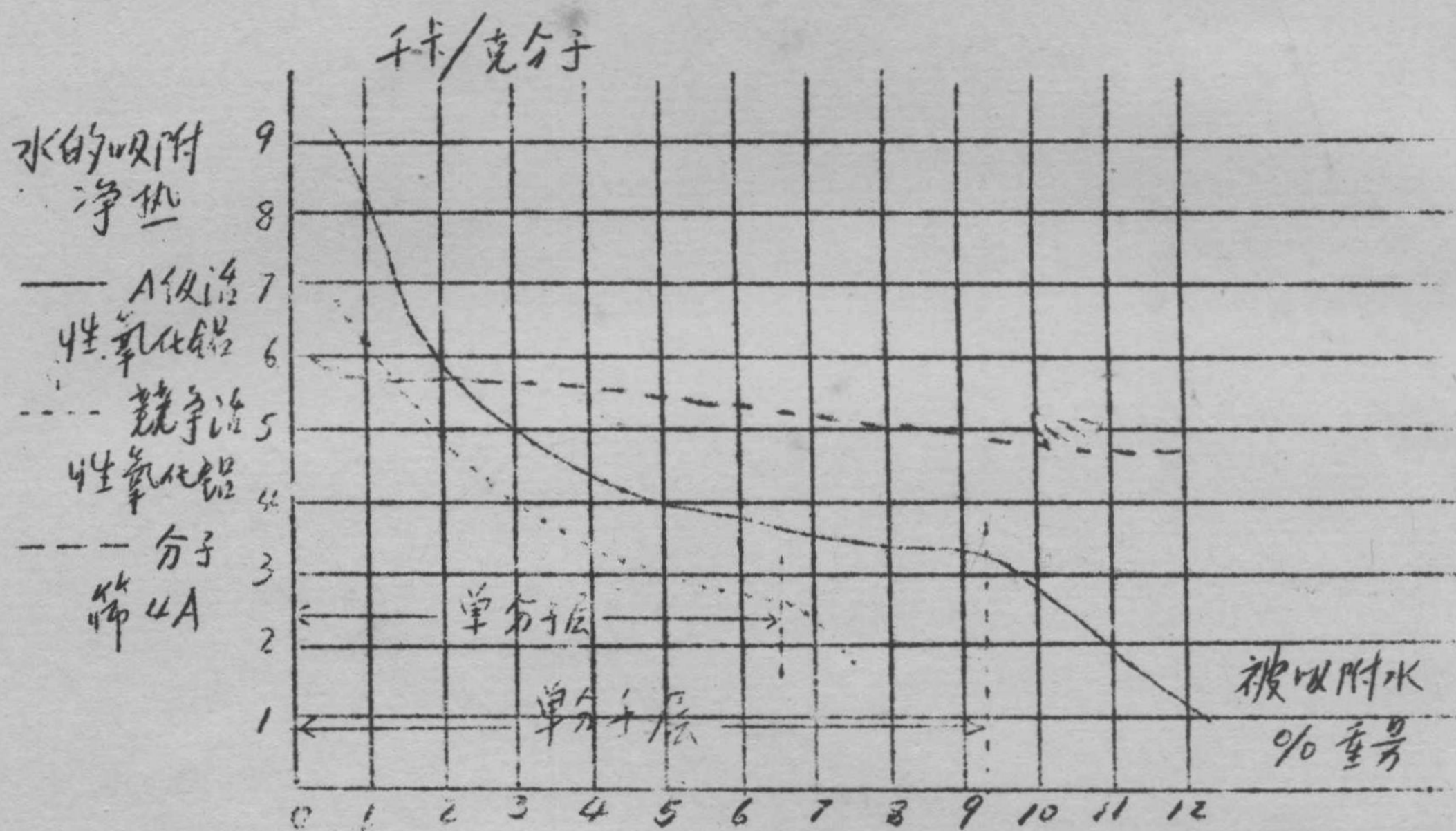


图 1 A

当蒸汽压力足够高时，由于毛吸管凝聚作用，从那些孔径最小的开始，孔隙被逐渐充填。饱和，即所有孔隙都填满时所吸附的液体总量即为吸附剂的孔隙容积。

氧化铝晶面间隔的X光衍射数据及相对线谱强度

氧化铝晶面层间隔的 X 光衍射数据及线相对线谱强度

X-RAY POWDER DIFFRACTION DATA OF ALUMINAS
INTERPLANAR SPACINGS AND RELATIVE LINE INTENSITIES
(CuKα RADIATION) (CuKα 辐射)

theta	theta	gamma	delta	Chi	KaPpa	alpha
(600°C-1112° F)	(950°C-1742° F)	(500°C-932° F)	(950°C-1742° F)	(500°C-932° F)	(1000°C-1832° F)	(1100°C-2012° F)
dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ
-	-	-	-	-	-	-
-	5.4	-	5.04	-	6.15	5
4.6	4.5	-	4.57	3	4.50	5
-	-	-	4.04	3	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	3.16	5
-	-	-	-	-	3.06	12
-	2.66	-	2.87	10	-	-
2.80	-	2.79	-	-	2.81	20
-	2.75	-	2.73	30	-	-
-	-	-	2.60	20	2.58	40
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2.557
-	50	70	2.42	30	2.40	25
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	2.386
-	2.32	50	2.31	15	2.32	15
2.28	-	-	2.28	20	-	-
-	2.26	35	2.15	8	-	-
-	-	-	-	-	2.12	15
-	-	-	-	-	2.12	30

氧化铝晶面层间隔的X光衍射数据及线相对线谱强度

X-RAY POWDER DIFFRACTION DATA OF ALUMINAS
INTERPLANAR SPACINGS AND RELATIVE LINE INTENSITIES
(CuKα RADIATION) (CuKα 辐射)

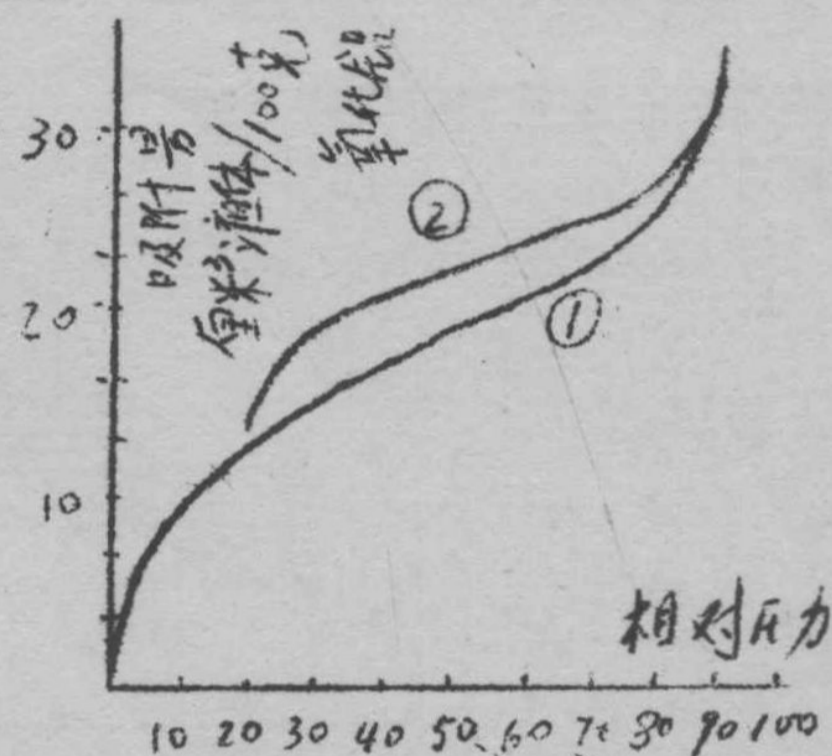
eta	theta	gamma	delta	chi	KaPPa	alpha	
(600°C-1112° F)	(950°C-1742° F)	(500°C-932° F)	(950°C-1742° F)	(500°C-932° F)	(1000°C-1832° F)	(1100°C-2012° F)	
dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	dÅ	
I	I	I	I	I	I	I	
-	-	-	-	-	-	2.090	100
-	2.03	-	-	-	-	-	-
1.98	-	1.99	1.99	-	-	-	-
-	-	1.95	1.95	-	-	-	-
-	1.91	-	1.91	1.91	1.87	-	-
-	1.80	-	1.80	-	1.83	-	-
-	1.73	-	-	-	1.75	5	1.747
-	-	-	-	-	1.64	12	-
-	-	-	1.60	-	-	-	1.605
-	1.54	-	1.54	3	-	-	1.549
1.52	1.48	1.53	1.51	5	-	-	1.515
kg	1.45	-	1.45	10	-	-	-
kg	1.43	-	-	5	1.43	25	-
-	1.40	1.40	1.40	40	-	-	1.408
1.40	1.39	1.39	1.39	60	1.39	45	-
-	-	-	-	-	-	-	1.379
-	-	-	-	-	-	-	50

The Violet numbers SHOW the MOST Characteristics differences between the Patterns of eta, theta, gamma, delta, chi and KaPPa aluminas

1.6.2 解吸

当达到饱和时，由于蒸汽压的降低，开始解吸。吸附量减少了。但如该固体带孔隙时则会出现一种解吸迟滞现象。在相同的相对压力下，在解吸过程中被吸附量仍比吸附过程中的大。

活性氧化铝A. 可逆
 吸附等温线
 有机物蒸汽的情况
 ① 吸附等温线
 ② 解吸等温线
 图1B



如蒸汽不被该固体所化学吸附，则全部蒸汽都将于压力为零时被全部解吸（图1B）。一条吸附等温线，例如氮的吸附等温线，可以确定根据孔径的大小排列的孔隙大小的分布。频率曲线也可以从这条等温线中推算出来（图1C）。这样就确定了罗纳—普伦克A级活性氧化铝有两个孔隙大小分布：第一个峰相当于直径为20 Å的孔隙，第二峰相当于直径为40~50 Å的孔隙。

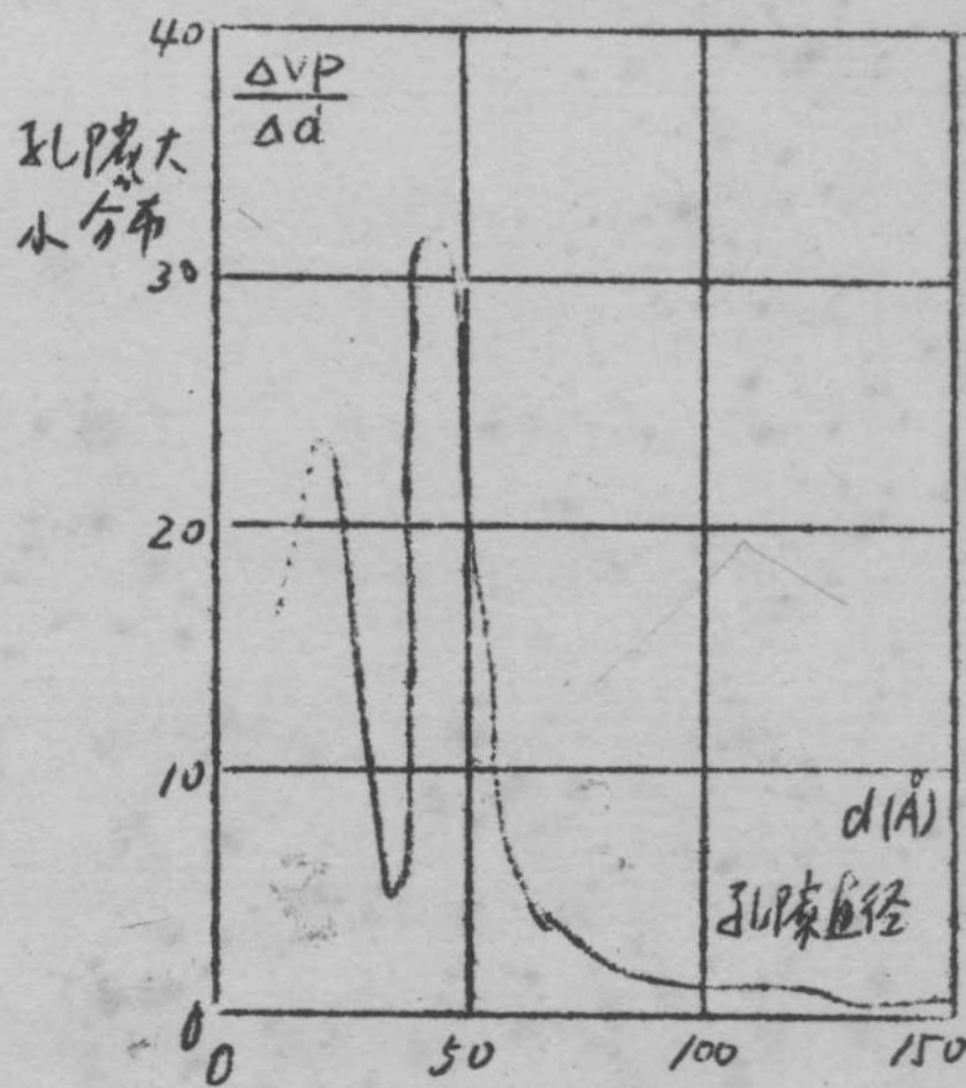
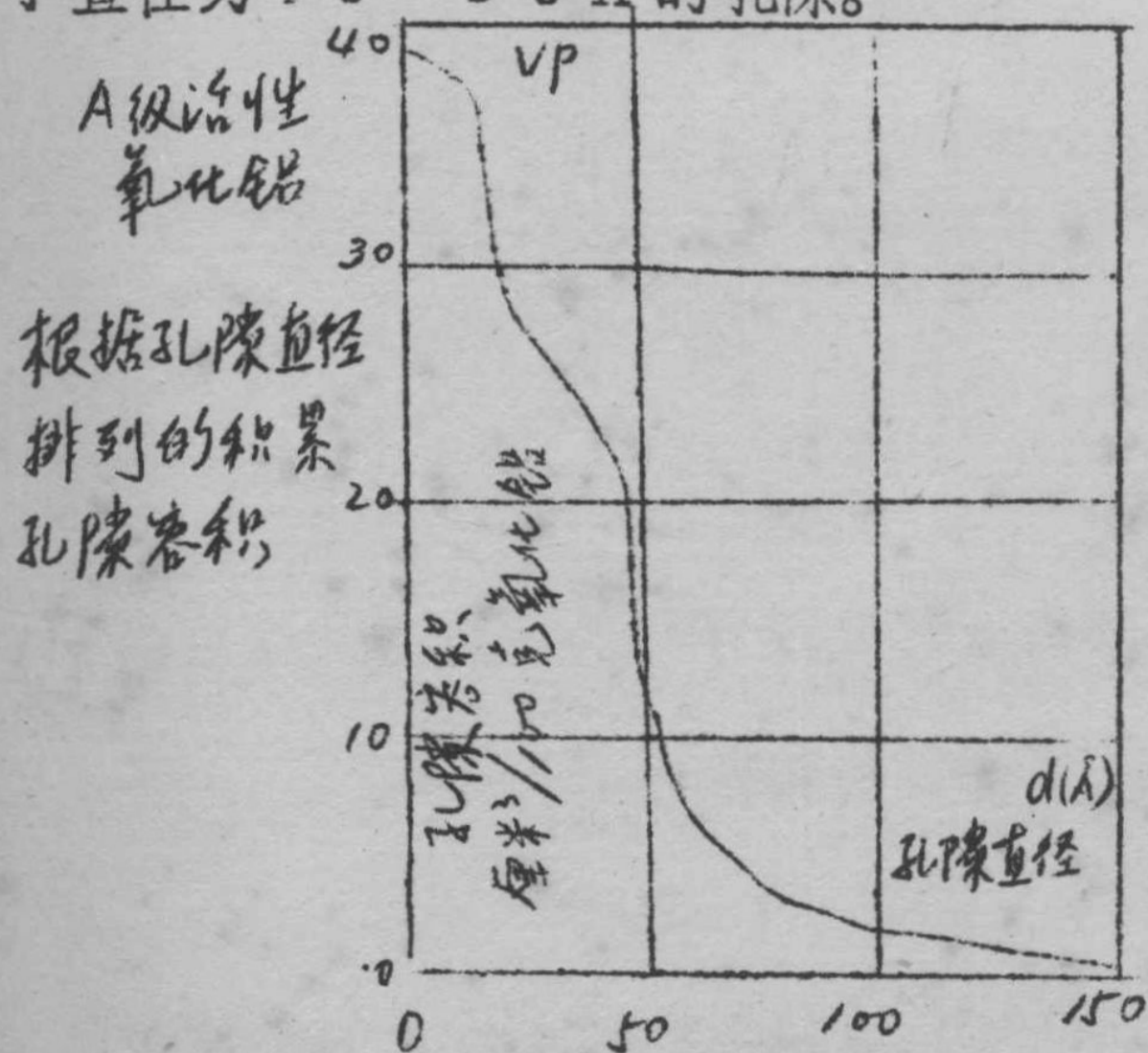
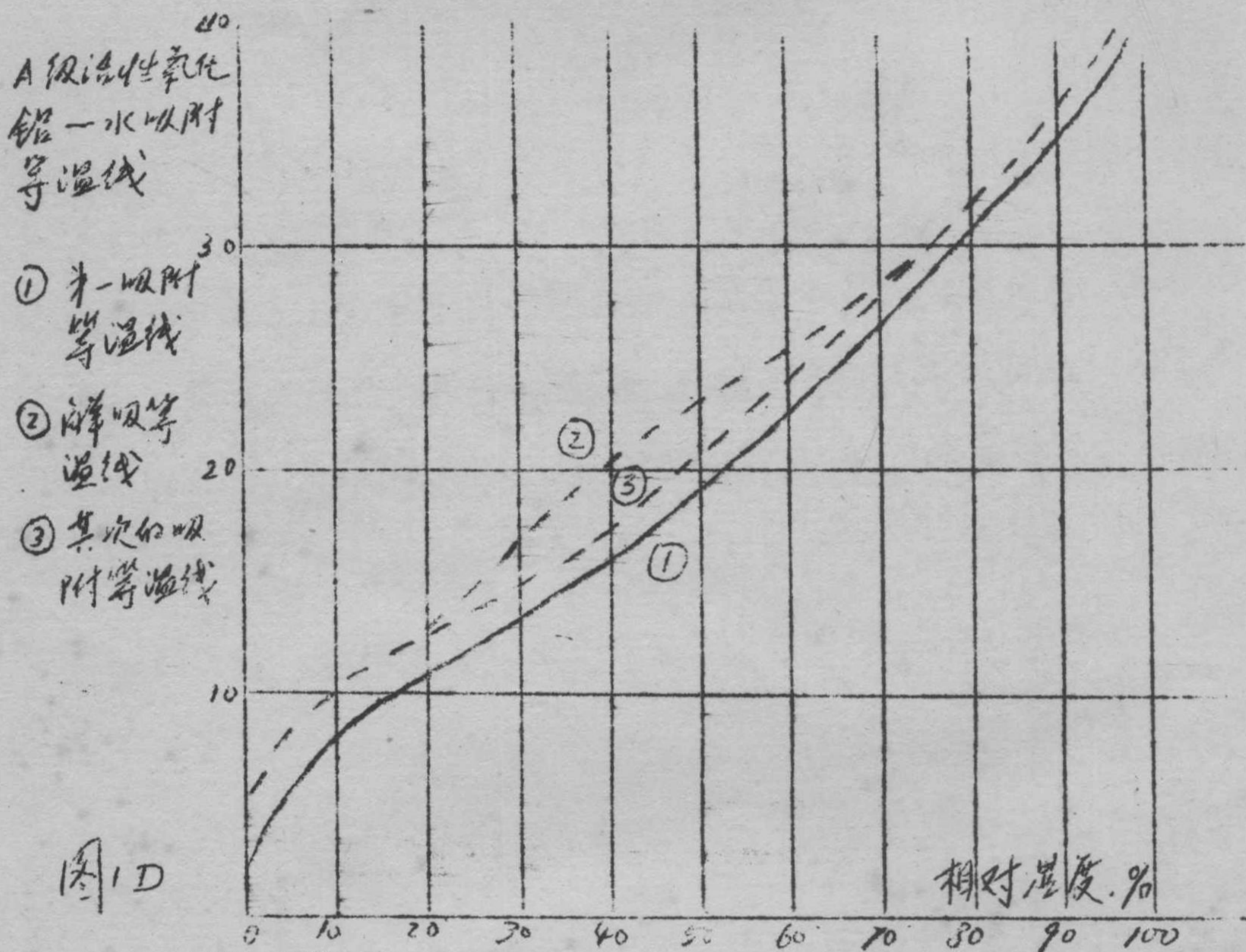


图1C

对于象水蒸汽以及其他的对氧化铝特别有亲合力的化合物来说，某些被吸附物质仍然牢固地固定于吸附剂上面，只在提高温度的条件下才可能脱离（图1B）。虽然罗纳—普伦克A级活性氧化铝对于水蒸汽有极大的亲合力，但只要将温度提高至 $160-200^{\circ}\text{C}$ ($320^{\circ}\text{F}\sim 392^{\circ}\text{F}$)左右实际上就可以恢复它们的吸附性能。



2、干燥理论

2.1 一般原理

在工业上，吸附问题是经常遇到的，其中最重要的就是气体站中的液体干燥问题。干燥是以吸附做为分离手段的特殊方面。

2.1.1 气体中水的含量

一种气体中水的含量是指气体单位重量或体积中所含水蒸汽的重量

或体积(重量 P P m 或体积 P P m)。在不同的温度下,这也可以用它们的相对温度,在同一温度下,这些蒸汽的实际蒸汽压力与其饱和压力之比来表示。

当其中气体未达到饱和时(相对温度低于 100%),其温度还可以再降低一些仍不致于出现凝聚现象。当开始凝聚现象的那个温度就叫做露点。一般都在一个大气压下用露点来表示它的气体中含水量。

对于一种含水蒸汽达到了饱和点的气体来说,水的凝结可以或者用低恒压下的温度,或者用提高恒温下的压力的办法达到。因此,一种处于恒温下的理想饱和气体,其含水量与该气体的压力成反比。但当该气体接近于其临界条件时,情况就不再是这样了。这时水的含量要大得多,因之,非理想因素也应当考虑在内。

在工业生产实践中,用冷却加压的办法来降低某种气体的含水量是经济的,因为其露点可以降至 $+55^{\circ}\text{C}$ (41°F);在某些情况下,低到 -40°C (-40°F) 的露点可用液体吸附剂达到,但更低的露点就要求使用固体吸附剂了。

2.1.2 一种液体的含水量

溶解水的含量是用重量百分比来表示的。对于一种不是水的互溶液体的液体来说,其相对饱和就是其水的实际含量与其饱和水含量之比。饱和水含量随温度的降低而降低。因此,水的含量可以用混浊点来表示,达到混浊点温度时,水就表象为一种分离的相。

象气体一样,饱和液体中的水的含量可因为受到冷却和分离出所形成的自由水而降低。

只要可能,任何可凝结气体的干燥都应在其液态下进行,因为在液体中的水含量总比其他饱和气相中的含量低得多。

例如,含水的饱和丁烷气在 32°C (90°F) 和 3 公斤/厘米² (43 磅/英寸²) 的绝对压力下时,可含水 15,600 重量 P P m。

也是在同样的温度下，只是压力稍稍增大一点时，丁烷气中的溶解水含量就降到了 375 P P m，即须去除的水已减至 $\frac{1}{40}$ 了。

2 · 1 · 3 干燥方法

用固体干燥剂来干燥液体时，在静或动的条件下都可以进行。在前一种条件下，是将一定量的固体干燥剂加进被封装的液体中，液体即被干燥并保持干燥状态。在以后一种条件下（这正是本文所要阐述的）则是使待干燥的液体穿越装有氧化铝的器皿或器皿系统。

在这一干燥周期的开始阶段，绝大部分从待干燥液体中吸出的水分都留在处在器皿入口处的氧化铝上，这时器皿中被吸附于氧化铝第一层上的水分与处于该点的进入液流中的水达到了平衡（氧化铝所能吸附的最大水量可在图D的曲线1即吸附量—相对温度的曲线1上找到）。当干燥继续进行时，待干燥液体中的大部分水分就被吸到器皿中氧化铝的下层或另一部分的氧化铝中，亦即，吸附是在器皿的全长上逐步完成的。

干燥的效率与该固体对于水的亲和力有关，并随着吸附等温线的初始坡度的增大而增加。罗纳—普伦克A级活性氧化铝的这一坡度就特别大，以至于当被干燥液体流出口皿时，水含量已减至 1 P P m 或甚至更低。对于那些与水只有部分共溶性的液体，一般也可以达到这么高的干燥效率。

在实践中，要求一个一定的最低露点。更低的露点有些时也可获得，于是吸附面的脚就可以达到柱的终端，露点也在增高。当增至一定值时就达到了临界点。

这时吸附于干燥剂上的用干的干燥剂为百分比表示的水的总量就是临界容量或叫做动吸附容量。

2 · 2 吸附的动力学

氧化铝上所发生的吸附现象可以准确地用下述方程式来表示：

$$\frac{dW}{d\theta} = (P - P_E)$$

式中：W = 被吸附水的量（重量%）

θ = 时间

P = 水蒸汽的部分压力

P_E = 当氧化铝吸附了 W 量的水时，相当于与氧化铝达到平衡的水蒸汽的部分压力。

K = 吸附率系数

关于系数 K，已经确立，当对一些稍微不易被吸附的气体进行干燥时，它的值与下列各因素无关：

— 温度，其范围在 $\theta \sim 40^\circ\text{C}$ ($32 - 104^\circ\text{F}$) 之间；

— 进行干燥时的全压力

— 雷诺号 (Reynolds number) * 超过 50 时的气体流速。

K 的值随已被吸附的水量变化稍做变化。它与吸附剂颗粒的外表面积成正比。

当一种在氧化铝床上的气体的雷诺号超过 50 时，K 的值即将几乎是恒定的。因此，临界容量与气体的线速度无关，它只取决于接触时间的长短。接触时间是空皿的容积与穿越皿的气体的实际体积之比，以秒为单位（它是空间速度的倒数。从上述方程式中派生出一种计算方法，它是在研究在干燥剂床上进行吸附分析床的长度和时间的增量得出来的。计算了每一增量的质量平衡和热量平衡，与此同时假设气体与固相之间也处于平衡状态。在出口处所计算得的各值即用做下一次增量的入口值以便建立下一个平衡。

计算时必须了解：

— 吸附等温线

— 吸附曲线的热（做为覆盖区的一个函数）

— 吸附率系数的确切值（与颗粒大小有关）。所得总结可以用不同方法表示：

做为一个时间函数，沿干燥床的吸附水量曲线。

做为一个时间函数，沿干燥床的气体温度变化。

做为一个时间函数，沿干燥床和温度变化曲线。

※ 变化的雷诺号是用公式 $Re = D_p \cdot G / \mu$ 得出的。

式中， D_p ：颗粒的有效直径（毫米）

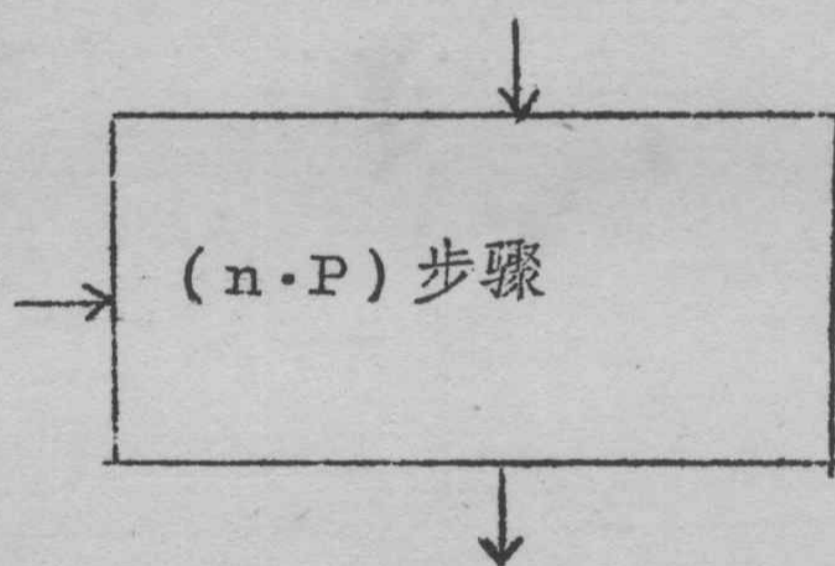
G ：表面质量速度（公斤/米² 秒）

μ ：液体粘度，厘。

现在让我们来看一看一个增量（ $n \cdot P$ ），其中 n 表示元素与干燥床长度的关系， P 则是与时间的关系。其平衡计算可用下表来表示：

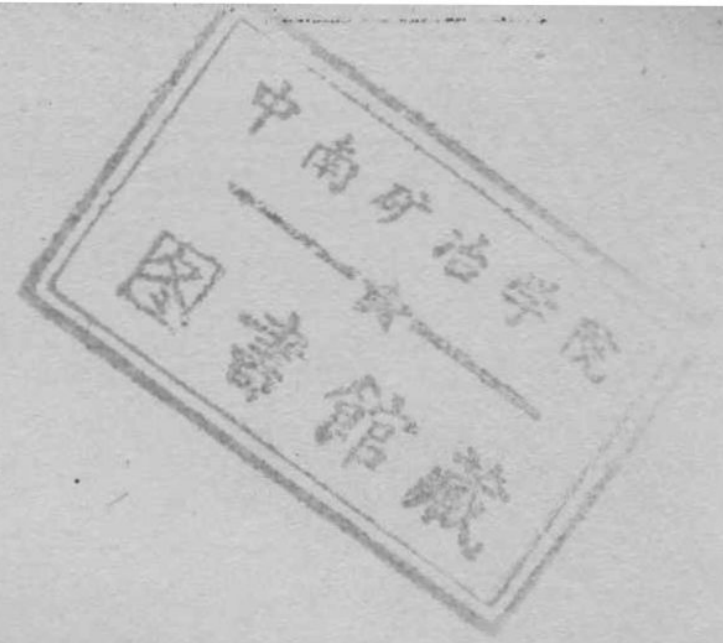
自干燥床增量（ $n-1$ ）得出的
气体的各入口处数值

干燥床增量 n 中的
固相的入口处各数值
（在时间增量
 $P-1$ 过程中）



固相的出口处各数值
（用做计算在时
间增量过程中（ P
+ 1）的入口处各
数值）

气相的各出口处数值（在时
间增量过程中（ P ）用做计
算干燥床增量（ $n+1$ ）的
入口处各数值）



2.3 空气干燥的计算实例

干燥的条件

20°C (68°F) 和 8 个绝对大气压 (116 绝对磅/英寸²) 下的饱和空气。

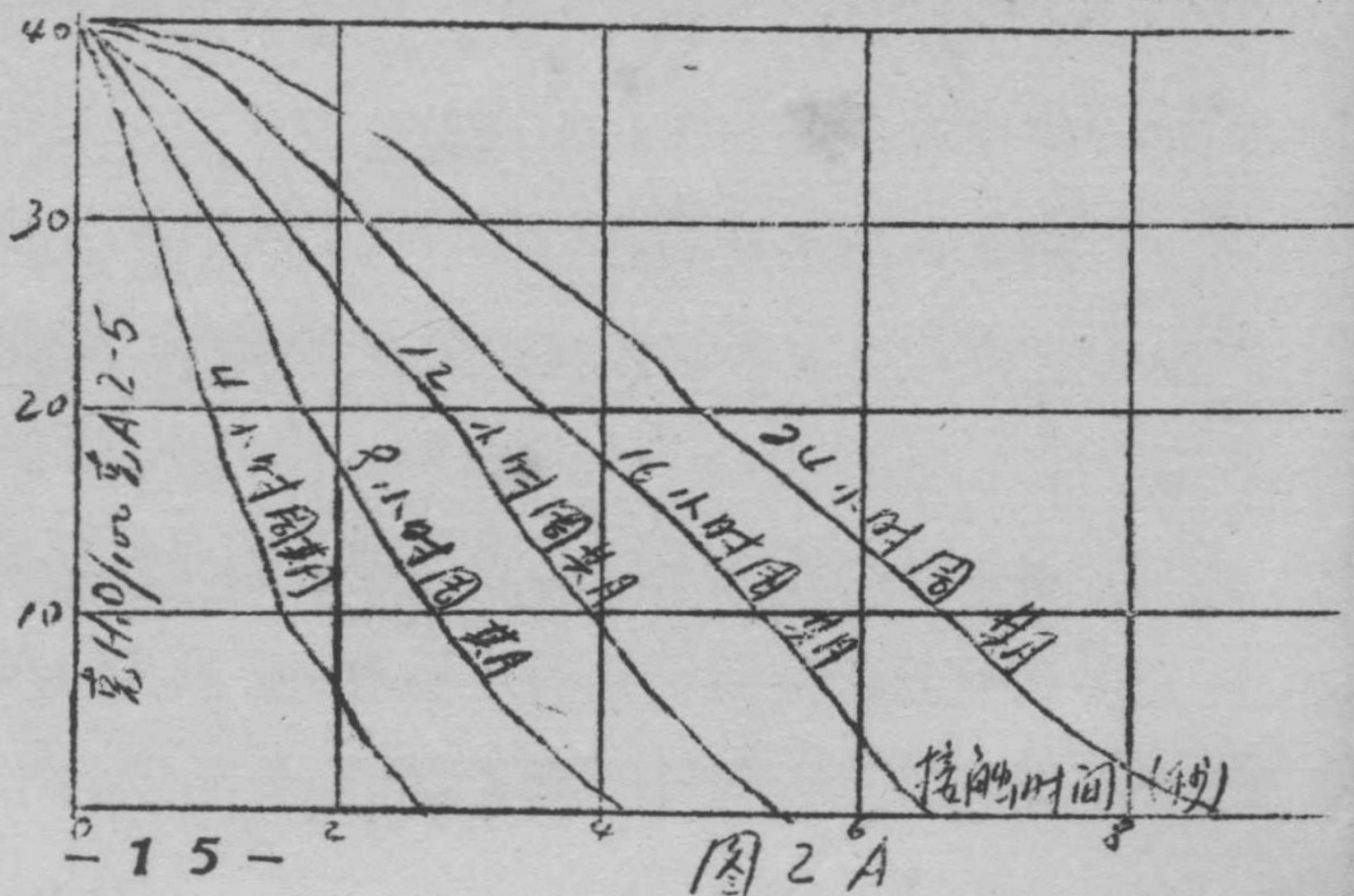
含水量: 3000 P P m (体积)

1866 P P m (重量)

对两种氧化铝进行了观察, 一种是新鲜氧化铝, 一种是使用过了的氧化铝, 它们的吸附等温线是:

R · H	克 H ₂ O / 100 克氧化铝	
	新 鲜	用 过
10%	7.8	3.5
40%	16	7.5
60%	22	10
75%	28	14
90%	35	31
100%	40	40

空气干燥吸附头
新鲜氧化铝 A 2-5
100 磅/英寸² 绝对
大气压
68°F 20°C



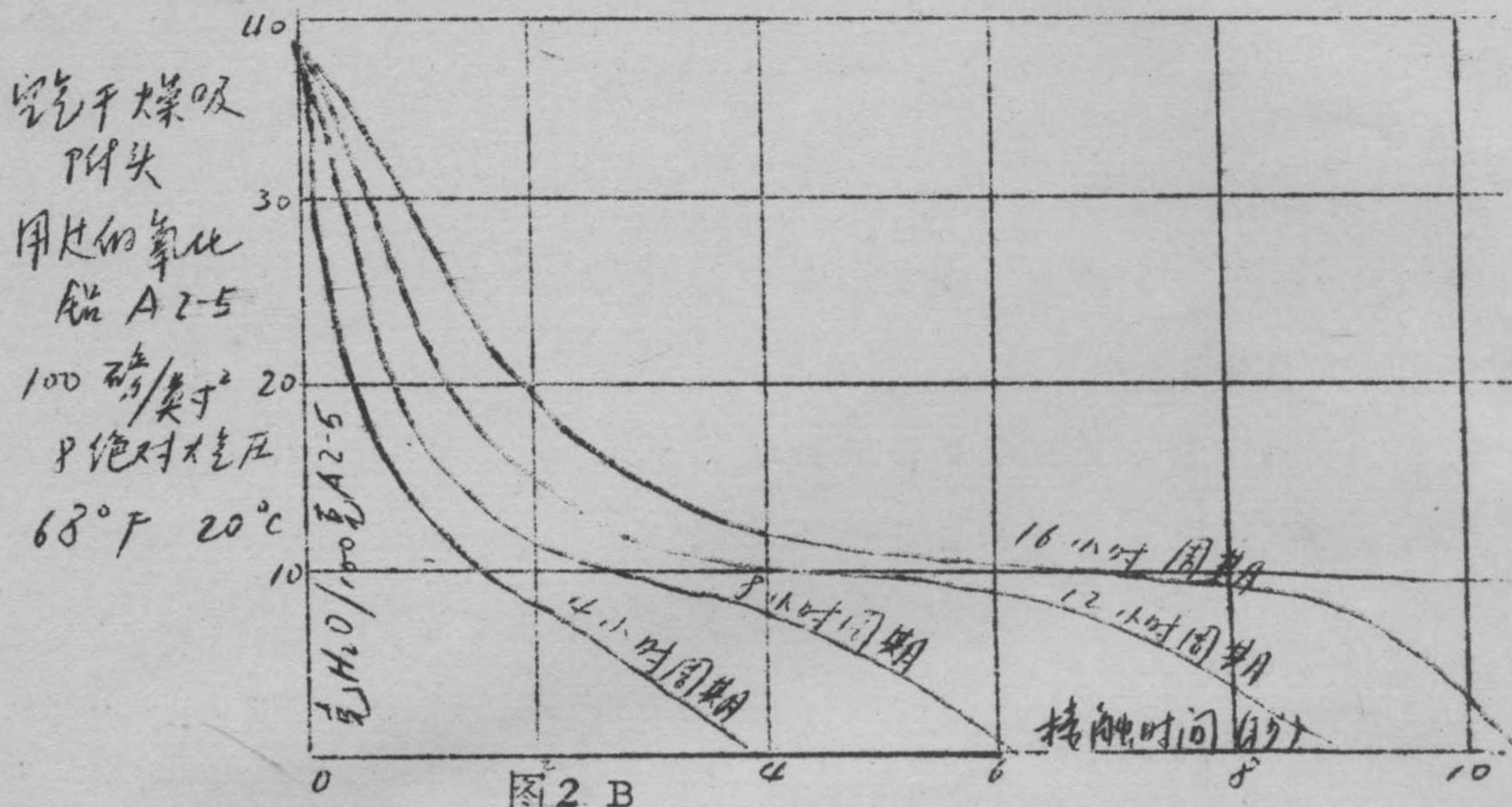


图 2 B

所得的计算结果都用吸附头来表示，新鲜氧化铝的结果见图 2 A，用过的氧化铝的结果见图 2 B。所画的曲线相当 4、8、12、16 和 24 小时的吸附周期。

在横坐标上，每一标出的接触时间都相当于一个一定的氧化铝的量。纵坐标表示每 100 克氧化铝所吸附的水的量。

注：一个周期长度的吸附头相当于 1 P P m 的临界点面积和临界点代表动吸附能力。

在接触时间短的情况下，随着接触时间的加长，吸附能力增加很大。但在接触时间长的情况下则曲线趋于向渐进线发展。

图 2 C 所示为随着接触时间的变化而发生的吸附能力的变化。当接触时间超过 16 秒时，1 P P m 的临界点达到了一条 26.5% 的渐进线。

通常一个干燥系统都设计得使其干燥周期固定为 3 小时。这一周期长度要一直维持到干燥剂用废为止。正如图 2 B 所示，为使周期维持在 8 小时所需的接触时间为 6 秒。