



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105347375 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201510809869.5

(22)申请日 2015.11.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105347375 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100027 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石化催化剂有限公司
中石化催化剂(北京)有限公司

(72)发明人 史建公 张文平 刘志坚 张敏宏
文建军 罗道威 史建新 蒋绍洋
张新军 伊红亮 钟健 李卫红

(74)专利代理机构 北京悦成知识产权代理事务
所(普通合伙) 11527

代理人 樊耀峰

(51)Int.Cl.
C01F 7/14(2006.01)

审查员 高琼

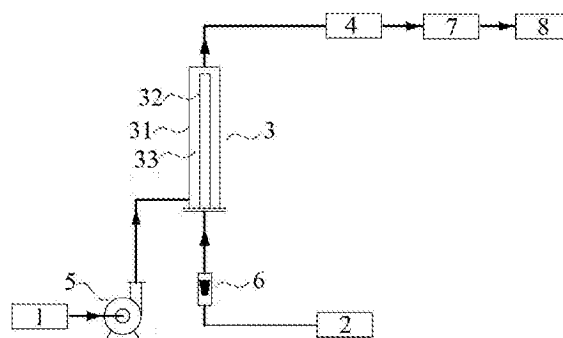
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

拟薄水铝石的生产装置及方法

(57)摘要

本发明公开了一种拟薄水铝石的生产装置及方法。本发明的生产装置包括成胶装置,所述成胶装置包括偏铝酸盐供给单元、二氧化碳供给单元,无机膜反应器;所述的无机膜反应器包括壳体和无机膜组件,所述的无机膜组件设置在所述的壳体的内部,并与所述的壳体密封连接;所述的偏铝酸盐供给单元用于向无机膜反应器供给偏铝酸盐溶液;所述的二氧化碳供给单元用于向无机膜组件供给二氧化碳气体;无机膜组件用于容纳二氧化碳气体,并将所述的二氧化碳气体扩散至所述的腔体的偏铝酸盐溶液中。本发明的装置及方法可以生产出质量稳定的拟薄水铝石。



1. 一种拟薄水铝石的生产装置,包括成胶装置,其特征在于,所述成胶装置包括偏铝酸盐供给单元、二氧化碳供给单元和无机膜反应器;

所述的无机膜反应器包括壳体和无机膜组件,所述的无机膜组件设置在所述的壳体的内部,并与所述的壳体密封连接;所述的壳体和无机膜组件之间形成腔体;所述的壳体上设置有液相入口和反应产物出口;所述的无机膜组件上设置有气相入口;

所述的偏铝酸盐供给单元与所述的壳体的液相入口连接,用于向所述的无机膜反应器的腔体供给偏铝酸盐溶液;

所述的二氧化碳供给单元与所述的无机膜组件的气相入口连接,用于向所述的无机膜反应器的无机膜组件供给二氧化碳气体;

所述的无机膜组件用于容纳二氧化碳气体,并将所述的二氧化碳气体扩散至所述的腔体的偏铝酸盐溶液中;

所述的腔体用于容纳偏铝酸盐溶液和二氧化碳气体,并使得偏铝酸盐溶液和二氧化碳气体发生反应以形成反应产物;

其中,所述的无机膜组件包括无机膜;所述的无机膜为管状的陶瓷膜。

2. 根据权利要求1所述的生产装置,其特征在于,所述的生产装置还包括:

计量输送单元,其设置在所述的偏铝酸盐供给单元与所述的壳体的液相入口之间的管线上,用于可控地向所述的无机膜反应器的腔体供给偏铝酸盐溶液;和

流量控制单元,其设置在所述的二氧化碳供给单元与所述的无机膜组件的气相入口之间的管线上,用于可控地向所述的无机膜反应器的无机膜组件供给二氧化碳气体。

3. 根据权利要求1所述的生产装置,其特征在于,所述的生产装置还包括:

老化单元,其与所述的无机膜反应器的壳体的反应产物出口连接,用于将腔体中形成的反应产物容纳,并将其老化;

分离洗涤单元,其与老化单元连接,用于将老化产物进行固液分离以得到固体物质,并将所述固体物质洗涤;和

干燥单元,其与分离洗涤单元连接,用于将洗涤产物干燥以形成拟薄水铝石。

4. 一种利用权利要求1~2任一项所述的生产装置生产拟薄水铝石的方法,包括成胶步骤,其特征在于,所述的成胶步骤如下:

将偏铝酸盐供给单元中的偏铝酸钠溶液输送至无机膜反应器的腔体;将二氧化碳供给单元中的二氧化碳气体输送至无机膜反应器的无机膜组件;将二氧化碳气体经无机膜组件扩散至腔体的偏铝酸钠溶液中,二氧化碳气体与偏铝酸钠溶液接触并发生反应以形成反应产物;

在所述的成胶步骤中,反应温度为20~100℃,反应产物的pH值为9~10.5;偏铝酸盐溶液的平均流量为150~200毫升/分钟;二氧化碳气体的平均流量为10~30升/分钟,二氧化碳气体的压力大于0.1MPa;在偏铝酸盐溶液中,以氧化铝计的偏铝酸盐浓度为20~50克/升。

5. 一种利用权利要求3所述的生产装置生产拟薄水铝石的方法,其特征在于,包括如下步骤:

成胶步骤:将偏铝酸盐供给单元中的偏铝酸钠溶液输送至无机膜反应器的腔体;将二氧化碳供给单元中的二氧化碳气体输送至无机膜反应器的无机膜组件;将二氧化碳气体经

无机膜组件扩散至腔体的偏铝酸钠溶液中,二氧化碳气体与偏铝酸钠溶液接触并发生反应以形成反应产物;

老化步骤:将反应产物在老化单元进行老化以形成老化产物;

分离洗涤步骤:将老化产物在分离洗涤单元进行固液分离得到固体物质,将固体物质洗涤获得洗涤产物;

干燥步骤:将洗涤产物在干燥单元中干燥得到拟薄水铝石;

在所述的成胶步骤中,反应温度为20~100℃,反应产物的pH值为9~10.5;偏铝酸盐溶液的平均流量为150~200毫升/分钟;二氧化碳气体的平均流量为10~30升/分钟,二氧化碳气体的压力大于0.1MPa;在偏铝酸盐溶液中,以氧化铝计的偏铝酸盐浓度为20~50克/升;

在所述的老化步骤中,老化温度为40~60℃,老化时间为50~200分钟;

在所述的分离洗涤步骤中,洗涤温度为20~100℃,洗涤次数为5~15次;最终的洗涤废水的pH值为6.8~7;

在所述的干燥步骤中,干燥温度为105~130℃,干燥时间为2~24小时。

拟薄水铝石的生产装置及方法

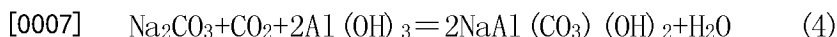
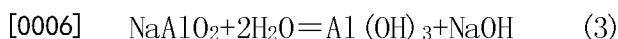
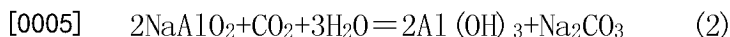
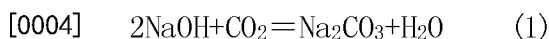
技术领域

[0001] 本发明涉及一种拟薄水铝石的生产装置及方法,尤其是一种碳化法生产拟薄水铝石的装置及方法。

背景技术

[0002] 氧化铝粉末在化工领域经常用来作为干燥剂、吸附剂、催化剂和催化剂载体。但是,天然或人工生产的一水氧化铝和三水氧化铝的比表面积低、孔容小、活性低,因而不能用来做干燥剂、吸附剂、催化剂和催化剂载体。拟薄水铝石具有高比表面积、大孔容、大孔径、高活性等特点,适合于作干燥剂、吸附剂及石油化工、化肥及尾气等领域的催化剂和催化剂载体等。因此,需要将一水氧化铝或三水氧化铝转化为拟薄水铝石。拟薄水铝石结晶度低,含水量高于薄水铝石,常以胶态存在。目前,拟薄水铝石的生产方法主要包括醇铝水解法、酸法和碱法(碳化法)。

[0003] 醇铝水解法生产拟薄水铝石的主要步骤是将金属铝在催化剂存在下与高级醇反应生成醇铝。醇铝水解法的产品纯度高,但是生产过程中会形成大量废水,有机醇回收费用大,造成拟薄水铝石价格过高。酸法是以硫酸铝、硝酸铝、氯化铝等铝盐为原料,与氢氧化钠、碳酸钠、氨水等可溶性碱进行中和反应制备拟薄水铝石,制备步骤包括成胶、老化、洗涤干燥等。酸法的主要缺点是生产拟薄水铝石的成本较高。我国主要采用碳化法生产拟薄水铝石。同济大学化学系、上海石油化工研究院、温州精晶氧化铝有限公司等单位对碱法制拟薄水铝石进行了深度开发。碱法的基本工艺步骤包括胶化、老化、分离和洗涤、干燥等。在碳化法成胶过程中,存在NaOH和CO₂快速中和反应,NaAlO₂与CO₂中和反应、NaAlO₂自发水解反应、CO₂与生成的氢氧化铝(水合氧化铝)及Na₂CO₃复合反应,具体反应方程式如下:



[0008] 反应(2)生成的氢氧化铝在适宜条件下转化为拟薄水铝石,而反应(3)生成的氢氧化铝则转化为三水铝石,且反应(2)和反应(3)为平行反应。因此,碳化法的产物中拟薄水铝石或三水铝石含量取决于反应(2)和反应(3)的速率和反应程度。

[0009] 碳化法制备拟薄水铝石可以依托烧结法生产氧化铝工艺,利用中间产物NaAlO₂溶液和CO₂作为反应原料,工艺简单,是成本最低的工艺路线。生产中的形成废液可返回氧化铝生产流程再利用,基本无废料排出,环境污染小,是一种较有竞争优势和前途的方法。

[0010] 中国专利文献CN1091428C公开了一种拟薄水铝石的制备方法:将偏铝酸钠或铝酸钠溶液和含二氧化碳的气体接触,以间歇或连续的方式成胶,老化得到的氢氧化铝,分离出固体产物,洗涤并干燥;所述成胶的终点pH值或过程pH值控制在6~9.5的范围内,成胶反应的时间或停留时间少于40分钟,成胶反应的温度10~100℃,成胶反应结束后迅速加入碱性物质,使浆液的pH值上升至9.5以上或迅速进行固液分离并洗涤。中国专利文献

CN103449484A公开了一种连续生产拟薄水铝石的方法：将偏铝酸钠溶液连续地加入到反应装置中，同时通入空气和二氧化碳的混合气体，使偏铝酸钠溶液形成强劲的液流与二氧化碳气体进行充分混合；控制混合气体和偏铝酸钠溶液的流量，使反应生成的料浆温度为25~55℃，pH值为9.5~11；料浆通过具有多个u型弯的管道后进行老化、过滤、水洗及干燥处理，得到拟薄水铝石。上述方法采用向反应装置内直接通入CO₂进行分解成胶，因而存在如下缺点：工艺设备落后，自动化水平低，劳动效率低；传统分解槽对CO₂吸收率低，生产能力小；反应时间长，产品质量波动大；生产设备易结疤，运行周期短；较难实现连续化生产。

[0011] 中国专利文献CN2264173A公开了用于制备氢氧化铝的新型反应器，该反应器以气体鼓泡取代机械搅拌，在反应器的塔体和塔底连接处装有气体分布板，气体分布板的开孔区直径等于塔体的直径。中国专利文献CN2616525A公开了用于制备氢氧化铝的新型反应器，对上述反应器进行了改进，增加了气体二次分布的气体分布板，提高了气体利用率和反应器的搅拌效率。中国专利文献CN104667850A公开了一种拟薄水铝石的反应器，包括反应器筒体，其中反应器筒体内设有隔板将反应器内腔沿轴向分成两个区域，隔板设在中心轴上，隔板随中心轴转动而旋转；在每个区域中，在相应反应器筒体下部设有进料口，在相应反应器筒体外侧设有至少一条物料循环管线，循环物料出口在上部，循环物料入口在底部，在相应反应器筒体上部设有溢流口，其位置高于循环物料出口。但是上述反应器仍然很难实现产品质量稳定、并可以连续化生产。

[0012] 因此，迫切需要一种拟薄水铝石的生产装置及方法，其产品质量稳定，可以实现连续化生产。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供一种拟薄水铝石的生产装置及方法，其可以生产出质量稳定的拟薄水铝石。本发明进一步的目的在于提供一种拟薄水铝石的生产装置及方法，其可以实现连续化生产。

[0014] 本申请的发明人进行了锐意研究，发现如下技术方案可以实现上述目的。

[0015] 本发明提供一种拟薄水铝石的生产装置，包括成胶装置，所述成胶装置包括偏铝酸盐供给单元、二氧化碳供给单元，无机膜反应器；

[0016] 所述的无机膜反应器包括壳体和无机膜组件，所述的无机膜组件设置在所述的壳体的内部，并与所述的壳体密封连接；所述的壳体和无机膜组件之间形成腔体；所述的壳体上设置有液相入口和反应产物出口；所述的无机膜组件上设置有气相入口；

[0017] 所述的偏铝酸盐供给单元与所述的壳体的液相入口连接，用于向所述的无机膜反应器的腔体供给偏铝酸盐溶液；

[0018] 所述的二氧化碳供给单元与所述的无机膜组件的气相入口连接，用于向所述的无机膜反应器的无机膜组件供给二氧化碳气体；

[0019] 所述的无机膜组件用于容纳二氧化碳气体，并将所述的二氧化碳气体扩散至所述的腔体的偏铝酸盐溶液中；

[0020] 所述的腔体用于容纳偏铝酸盐溶液和二氧化碳气体，并使得偏铝酸盐溶液和二氧化碳气体发生反应以形成反应产物。

[0021] 根据本发明所述的生产装置，优选地，所述的无机膜组件包括无机膜；所述的无机

膜的形状为管状、中空纤维状、卷状或螺旋状。

[0022] 根据本发明所述的生产装置,优选地,所述的无机膜包括基体和负载于基体上的功能层,所述的功能层的材质包括金属、合金、玻璃或者陶瓷,所述基体的材质包括多孔玻璃、烧结金属或陶瓷。

[0023] 根据本发明所述的生产装置,优选地,所述的无机膜为管状的陶瓷膜。

[0024] 根据本发明所述的生产装置,优选地,所述的生产装置还包括:

[0025] 计量输送单元,其设置在所述的偏铝酸盐供给单元与所述的壳体的液相入口之间的管线上,用于可控地向所述的无机膜反应器3的腔体33供给偏铝酸盐溶液;和

[0026] 流量控制单元,其设置在所述的二氧化碳供给单元与所述的无机膜组件的气相入口之间的管线上,用于可控地向所述的无机膜反应器的无机膜组件供给二氧化碳气体。

[0027] 根据本发明所述的生产装置,优选地,所述的生产装置还包括:

[0028] 老化单元,其与所述的无机膜反应器的壳体的反应产物出口连接,用于将腔体中形成的反应产物容纳,并将其老化;

[0029] 分离洗涤单元,其与老化单元连接,用于将老化产物进行固液分离以得到固体物质,并将所述固体物质洗涤;和

[0030] 干燥单元,其与分离洗涤单元连接,用于将洗涤产物干燥以形成拟薄水铝石。

[0031] 本发明还提供一种利用上述生产装置生产拟薄水铝石的方法,包括成胶步骤,所述的成胶步骤如下:

[0032] 将偏铝酸盐供给单元中的偏铝酸钠溶液输送至无机膜反应器的腔体;将二氧化碳供给单元中的二氧化碳气体输送至无机膜反应器的无机膜组件;将二氧化碳气体经无机膜组件扩散至腔体的偏铝酸钠溶液中,二氧化碳气体与偏铝酸钠溶液接触并发生反应以形成反应产物。

[0033] 根据本发明所述的方法,优选地,在所述的成胶步骤中,反应温度为20~100℃,反应产物的pH值为9~10.5;偏铝酸盐溶液的平均流量为150~200毫升/分钟;二氧化碳气体的平均流量为1~30升/分钟,二氧化碳气体的压力大于0.1MPa;在偏铝酸盐溶液中,以氧化铝计的偏铝酸盐浓度为20~50克/升。

[0034] 根据本发明还提供利用上述生产装置生产拟薄水铝石的方法,优选地,包括如下步骤:

[0035] 成胶步骤:将偏铝酸盐供给单元中的偏铝酸钠溶液输送至无机膜反应器的腔体;将二氧化碳供给单元中的二氧化碳气体输送至无机膜反应器的无机膜组件;将二氧化碳气体经无机膜组件扩散至腔体的偏铝酸钠溶液中,二氧化碳气体与偏铝酸钠溶液接触并发生反应以形成反应产物;

[0036] 老化步骤:将反应产物在老化单元进行老化以形成老化产物;

[0037] 分离洗涤步骤:将老化产物在分离洗涤单元进行固液分离得到固体物质,将固体物质洗涤获得洗涤产物;和

[0038] 干燥步骤:将洗涤产物在干燥单元中干燥得到拟薄水铝石。

[0039] 根据本发明所述的方法,优选地,

[0040] 在所述的成胶步骤中,反应温度为20~100℃,反应产物的pH值为9~10.5;偏铝酸盐溶液的平均流量为150~200毫升/分钟;二氧化碳气体的平均流量为1~30升/分钟,二氧

化碳气体的压力大于0.1MPa;在偏铝酸盐溶液中,以氧化铝计的偏铝酸盐浓度为20~50克/升;

[0041] 在所述的老化步骤中,老化温度为40~60℃,老化时间为50~200分钟;

[0042] 在所述的分离洗涤步骤中,洗涤温度为20~100℃,洗涤次数为5~15次;最终的洗涤废水的pH值为6.8~7;

[0043] 在所述的干燥步骤中,干燥温度为105~130℃,干燥时间为2~24小时。

[0044] 本发明将偏铝酸盐溶液与二氧化碳气体置于无机膜反应器中进行反应,在无机膜反应器中二氧化碳浓度可以得到有效控制,从而促进偏铝酸盐与二氧化碳的中和反应、并抑制偏铝酸盐自发水解反应,从而得到质量稳定的拟薄水铝石。根据本发明优选的技术方案,采用管式无机膜反应器,中空纤维式无机膜反应器可以实现连续化生产。

附图说明

[0045] 图1为本发明的一种生产装置示意图。

[0046] 图2为本发明实施例1制备的拟薄水铝石的XRD图。

[0047] 附图标记说明如下:

[0048] 1-偏铝酸盐供给单元;2-二氧化碳供给单元;3-无机膜反应器;4-老化单元;5-计量输送单元;6-流量控制单元;7-分离洗涤单元;8-干燥单元;31-壳体;32-无机膜组件;33-腔体。

具体实施方式

[0049] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0050] 本发明的“拟薄水铝石”化学式为 $(Al_2O_3 \cdot xH_2O, 2 > x > 1)$,也称为“假一水软铝石”,其结构上与一水软铝石($(Al_2O_3 \cdot H_2O)$)类似,但其结晶度很低,接近于凝胶体,其结晶水量高于一水软铝石(参见“化工百科全书,北京:化学工业出版社,1998年,第10卷,第938页”)。

[0051] 本发明的“二氧化碳气体”包括纯的二氧化碳气体、含二氧化碳的混合气。混合气可以为工业尾气、例如电厂烟气、工业锅炉尾气、FCC尾气;也可以为二氧化碳与其他惰性气体(例如空气、氮气等)形成的混合气。

[0052] 本发明的“wt%”表示重量百分数。

[0053] <生产装置>

[0054] 本发明的拟薄水铝石的生产装置,包括成胶装置。任选地,本发明的生产装置还可以包括老化单元、分离洗涤单元和干燥单元。本发明的成胶装置包括偏铝酸盐供给单元、二氧化碳供给单元,无机膜反应器。优选地,所述的生产装置还包括计量输送单元和流量控制单元。

[0055] 本发明的无机膜反应器包括壳体和无机膜组件,所述的无机膜组件设置在所述的壳体的内部,并与所述的壳体密封连接。这样,壳体和无机膜组件之间就形成腔体。可以采用本领域常规的方法进行密封,这里不再赘述。

[0056] 在本发明中,所述的壳体上设置有液相入口,其与偏铝酸盐供给单元连接,用于接纳偏铝酸盐供给单元供给的偏铝酸盐溶液。所述的壳体上设置有反应产物出口,其与老化

单元(下面描述)连接,用于将腔体中形成的反应产物输出。所述的无机膜组件上设置有气相入口(壳体上亦有相应的气相入口),其与二氧化碳供给单元连接,用于接纳二氧化碳供给单元供给的二氧化碳气体。在本发明中,所述的无机膜组件用于容纳二氧化碳气体,并将所述的二氧化碳气体扩散至所述的腔体的偏铝酸盐溶液中。在本发明中,所述的腔体用于容纳偏铝酸盐溶液和二氧化碳气体,并使得偏铝酸盐溶液和二氧化碳气体发生反应以形成反应产物。

[0057] 本发明的无机膜反应器可以选自管式无机膜反应器或中空纤维式无机膜反应器。这里所述的管式、中空纤维式均是指无机膜的形状。作为优选,本发明的无机膜反应器为管式无机膜反应器或中空纤维式无机膜反应器。

[0058] 本发明中,无机膜组件包括无机膜。本发明的无机膜可以包括金属膜、合金膜、陶瓷膜或玻璃膜;优选为陶瓷膜或玻璃膜;更优选为陶瓷膜。本发明的无机膜的形状可以为管状、中空纤维状、卷状或螺旋状。本发明的无机膜可以为管状或中空纤维状的陶瓷膜,管状或中空纤维状的玻璃膜,卷状或螺旋状的金属膜,或者为卷状或螺旋状的合金膜。作为优选,本发明的无机膜可以为管状或中空纤维状的陶瓷膜,更优选为管状的陶瓷膜。通常认为,管状、中空纤维状、卷状或螺旋状的无机膜不适合用于拟薄水铝石的连续生产;本发明则发现上述形状的无机膜,尤其是管状或中空纤维状的陶瓷膜,可以用于拟薄水铝石的连续生产。

[0059] 本发明中,无机膜包括基体和负载于基体上的功能层,所述的功能层的材质包括金属、合金、玻璃或者陶瓷,所述的基体的材质包括多孔玻璃、烧结金属或陶瓷。本发明的功能层优选为玻璃材料或陶瓷材料,更优选为陶瓷材料;本发明的基体优选为玻璃材料或陶瓷材料,更优选为陶瓷材料。

[0060] 本发明的偏铝酸盐供给单元与无机膜反应器的壳体的液相入口连接,用于向无机膜反应器的腔体供给偏铝酸盐溶液。根据本发明的一个具体实施方式,本发明的偏铝酸盐供给单元包含搅拌设备,用于将偏铝酸盐原液与稀释用水混合均匀。

[0061] 本发明的二氧化碳供给单元与无机膜反应器的无机膜组件的气相入口连接,用于向无机膜组件供给二氧化碳气体。据本发明的一个具体实施方式,二氧化碳供给单元包括缓存罐和压力检测装置,用于控制二氧化碳气体的压力和流量。

[0062] 本发明的计量输送单元设置在偏铝酸盐供给单元与无机膜反应器的液相入口之间的管线上,用于可控地向无机膜反应器的腔体供给偏铝酸盐溶液。计量输送单元的实例包括但不限于计量泵。所谓的“可控”表示偏铝酸盐溶液的流量和/或压力可以控制,例如是定量输送。

[0063] 本发明的流量控制单元设置在二氧化碳供给单元与无机膜反应器的气相入口之间的管线上,用于可控地向无机膜反应器的无机膜组件供给二氧化碳气体。流量控制单元的实例包括但不限于质量流量计。所谓的“可控”表示二氧化碳气体的流量和/或压力可以控制,例如是定量输送、定压输送。

[0064] 本发明的老化单元与无机膜反应器的壳体的反应产物出口连接,用于将腔体中形成的反应产物容纳,并将其老化。本发明的老化单元可以为反应槽或反应釜等容器。本发明的分离洗涤单元与老化单元连接,用于将老化产物进行固液分离以得到固体物质,并将所述固体物质洗涤。本发明的分离洗涤单元的实例包括但不限于过滤器或离心机等。本发明

的干燥单元与分离洗涤单元连接,用于将洗涤产物干燥以形成拟薄水铝石。本发明的干燥单元的实例包括但不限于厢式干燥器、带式干燥器、流式床干燥器、气流干燥器、喷雾干燥器、滚筒干燥器、回转圆筒干燥器、红外线和远红外线干燥器、高频干燥器和微波干燥器、真空干燥器、立式干燥器、竖式粉碎气流干燥器等。

[0065] <生产方法>

[0066] 本发明的生产拟薄水铝石的方法包括成胶步骤。任选地,本发明的生产拟薄水铝石的方法还包括老化步骤、分离洗涤步骤和干燥步骤。

[0067] 本发明的成胶步骤为:将偏铝酸盐供给单元中的偏铝酸钠溶液输送至无机膜反应器的腔体;将二氧化碳供给单元中的二氧化碳气体输送至无机膜反应器的无机膜组件;将二氧化碳气体经无机膜组件扩散至腔体的偏铝酸钠溶液中,二氧化碳气体与偏铝酸钠溶液接触并发生反应以形成反应产物。

[0068] 在本发明中,所述的成胶步骤的反应温度可以为20~100℃,优选为25~35℃,更优选为28~29℃。在本发明中,所述的成胶步骤的反应产物的pH值可以为9~10.5,优选为9.1~10,更优选为9.2~9.8。

[0069] 在本发明中,所述的偏铝酸盐溶液的pH值为10~14,优选为12~14。本发明的偏铝酸盐溶液包括偏铝酸盐、水和pH调节剂。本发明的偏铝酸盐可以为可溶性的碱金属偏铝酸盐,例如偏铝酸钠或偏铝酸钾等,优选为偏铝酸钠。本发明的pH调节剂可以为氢氧化钠、氢氧化钾或氨水等,优选为氢氧化钠。在本发明的偏铝酸盐溶液中,以氧化铝计的偏铝酸盐浓度为20~50克/升,优选为30~40克/升,更优选为33~35克/升。在本发明中,在所述的成胶步骤中的偏铝酸盐溶液的平均流量为150~200毫升/分钟,优选为160~180毫升/分钟,更优选为165~175毫升/分钟。

[0070] 本发明所述的偏铝酸盐可以采用工业氢氧化铝与强碱或碱金属碳酸盐反应制备,也可以采用工业废氢氧化铝与强碱或碱金属碳酸盐制备。

[0071] 在本发明中,在所述的成胶步骤中的二氧化碳气体的平均流量可以为1~30升/分钟,优选为10~25升/分钟,更优选为20~23升/分钟。在所述的成胶步骤中的二氧化碳气体的压力大于0.1MPa,可以为0.1~1.0MPa,优选为0.2~0.5MPa,更优选为0.25~0.26MPa。

[0072] 本发明的老化步骤为将反应产物在老化单元进行老化以形成老化产物。在本发明中,老化温度可以为40~60℃,优选为45~58℃,更优选为50~55℃;老化时间可以为50~200分钟,优选为55~100分钟,更优选为60~90分钟。

[0073] 本发明的分离洗涤步骤为将老化产物在分离洗涤单元进行固液分离和洗涤以获得洗涤产物。具体地,将所述老化产物进行固液分离以得到固体物质,然后采用水对所述的固体物质进行洗涤得到洗涤产物。在本发明中,固液分离的方法可以包括过滤、离心等,优选为过滤。本发明的固液分离的操作条件可以使用本领域已知的那些,这里不再赘述。在本发明中,洗涤温度可以为20~100℃,优选为30~80℃,更优选为35~50℃;洗涤次数可以为5~15次,优选为8~10次。在本发明中,洗涤用水的总量为10~30升,优选为13~20升;每次用水量可以相同也可以不同,最好是相同的用水量。在本发明中,最终的洗涤废水的pH值为6.8~7,优选为7。

[0074] 本发明的干燥步骤为将洗涤产物在干燥单元中干燥以得到拟薄水铝石。在本发明中,干燥温度可以为105~130℃,优选为106~120℃,更优选为110~115℃;干燥时间可以

为2~24小时,优选为3~15小时,更优选为4~10小时。

[0075] 根据本发明的方法得到的拟薄水铝石的孔容 V 为0.35~0.45毫升/克,优选为0.35~0.42毫升/克;比表面积 S 为330~500 m^2/g ,优选为340~450 m^2/g 。

[0076] 本发明的拟薄水铝石可以用于生产活性氧化铝,进而作为干燥剂、吸附剂、催化剂和催化剂载体。

[0077] <测试方法>

[0078] 比表面积、孔容采用低温氮吸附BET法测定(-196℃,美国康塔仪器公司的NOVA4000e型比表面与孔隙度分析仪)。

[0079] XRD图谱采用荷兰飞利浦公司的X'pert-MPD型X射线衍射仪($CuK\alpha$, $\lambda=0.154nm$,扫描范围5~80°,扫描速度4°/min)测定。

[0080] 以下实施例中使用的陶瓷膜为:陶瓷膜材料 $\alpha-Al_2O_3$,膜孔径为0.3 μm ,南京艾宇琦膜科技有限公司产品。

[0081] 实施例

[0082] 以下将结合附图对本发明进行更详细的说明。图1为本发明的一种生产装置示意图。本发明的拟薄水铝石的生产装置包括成胶装置、老化单元4、分离洗涤单元7和干燥单元8。

[0083] 上述成胶装置包括偏铝酸盐供给单元1(液相供给单元)、二氧化碳供给单元2、无机膜反应器3。无机膜反应器3包括壳体31和无机膜组件32,无机膜组件32设置在壳体31的内部,并与壳体31密封连接;壳体31和无机膜组件32之间形成腔体33;壳体31上设置有液相入口和反应产物出口;无机膜组件32上设置有气相入口;偏铝酸盐供给单元1与壳体31的液相入口连接,用于向无机膜反应器3的腔体33供给偏铝酸盐溶液;二氧化碳供给单元2与无机膜组件32的气相入口连接,用于向无机膜反应器3的无机膜组件32供给二氧化碳气体;无机膜组件32用于容纳二氧化碳气体,并将二氧化碳气体扩散至所述的腔体33的偏铝酸盐溶液中;腔体33用于容纳偏铝酸盐溶液和二氧化碳气体,并使得偏铝酸盐溶液和二氧化碳气体发生反应以形成反应产物。无机膜组件32包括无机膜,其为管状的陶瓷膜。

[0084] 上述成胶装置还包括计量输送单元5和流量控制单元6。计量输送单元5设置在偏铝酸盐供给单元1与壳体31的液相入口之间的管线上,用于可控地向无机膜反应器3的腔体33供给偏铝酸盐溶液;流量控制单元6设置在二氧化碳供给单元2与无机膜组件32的气相入口之间的管线上,用于可控地向无机膜反应器3的无机膜组件32供给二氧化碳气体。

[0085] 上述老化单元4与无机膜反应器3的壳体31的反应产物出口连接,用于将腔体33中形成的反应产物容纳,并将其老化。上述分离洗涤单元7与老化单元4连接,用于将老化产物进行固液分离以得到固体物质,并将所述固体物质洗涤。上述干燥单元8与分离洗涤单元7连接,用于将洗涤产物干燥以形成拟薄水铝石。

[0086] 上述生产装置生产拟薄水铝石的方法如下:

[0087] 在偏铝酸盐供给单元1中,将偏铝酸钠原液(氧化铝含量:200克/升)加水稀释形成偏铝酸钠溶液。将偏铝酸盐供给单元1的偏铝酸钠溶液(液相)经计量输送单元5输送至无机膜反应器3的腔体33。将二氧化碳供给单元2中的二氧化碳气体(气相)经流量控制单元6输送至无机膜反应器3的无机膜组件32。将二氧化碳气体经无机膜组件32(陶瓷膜组件)扩散至腔体33的偏铝酸钠溶液中,二氧化碳气体与偏铝酸钠溶液接触并发生反应以形成反应产

物,其中包含氢氧化铝。将反应产物在老化单元4进行老化以形成老化产物。将老化产物在分离洗涤单元7进行过滤以形成滤饼和滤液,将滤饼洗涤以获得洗涤产物。将洗涤产物在干燥单元8中干燥以得到拟薄水铝石。

[0088] 实施例1~5中,采用的二氧化碳气体为纯的二氧化碳气体,其他工艺条件参见表1,所得拟薄水铝石的性能参数参见表2。实施例1制备的拟薄水铝石的XRD图参见图2。

[0089] 表1

工艺条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3
偏铝酸钠溶液的偏铝酸钠浓度(以氧化铝计, g/L)	20	50	35
液相 pH	14	14	14
[0090] 液相平均流量(ml/min)	150	200	165
CO ₂ 流量(L/min)	22.3	21.6	22.1
气相压力(atm)	1.1	1.2	1.05
反应系统温度(°C)	20	50	70
反应出料(反应产物)pH	9.5	10	10.5
老化温度(°C)	50	55	45
老化时间(min)	60	90	120
[0091] 洗涤水温度(°C)	50	40	25
干燥温度(°C)	105	110	115
干燥时间(h)	4	5	3

[0092] 表2

[0093]

性能参数	实施例1	实施例2	实施例3
孔容V (ml/g)	0.35	0.40	0.41
比表面积 (m ² /g)	440.50.33	387.80	347.56

[0094] 实施例1~3所得拟薄水铝石的性能参数变化很小,这表明本发明的装置及方法可以得到质量稳定的拟薄水铝石产品。

[0095] 此外,将实施例1~3分别重复5次,所得拟薄水铝石的性能参数变化范围小于0.5%,这表明本发明的装置及方法重复性好。

[0096] 本发明并不限于上述实施方式,在不背离本发明的实质内容的前提下,本领域技术人员可以想到的任何变形、改进、替换均落入本发明的范围。

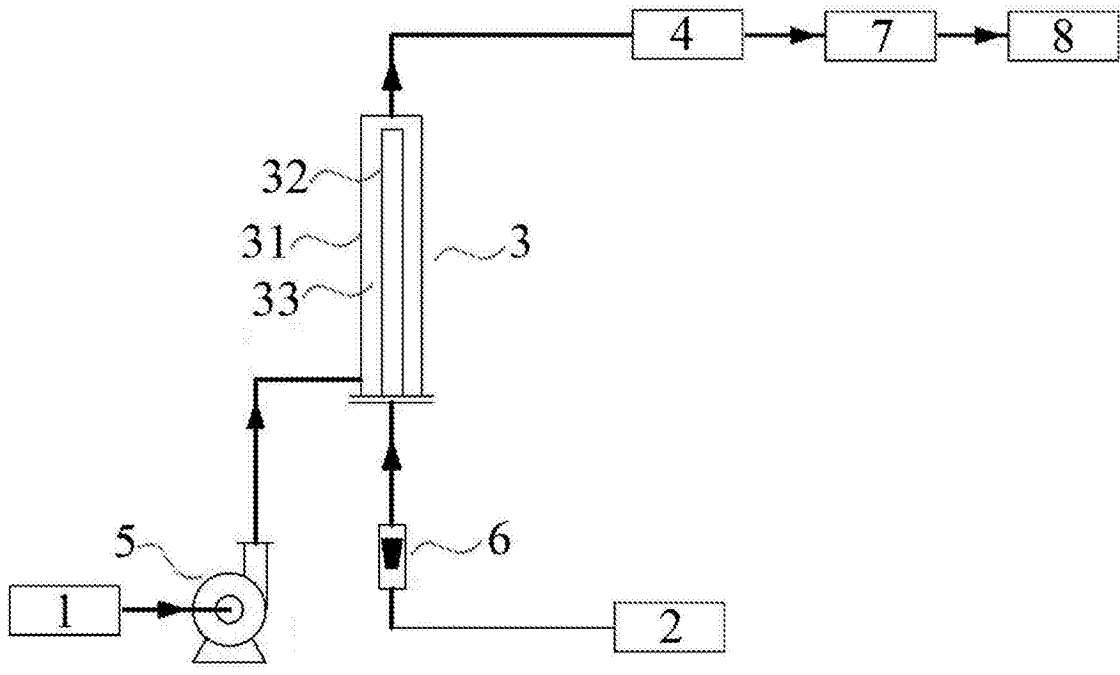


图1

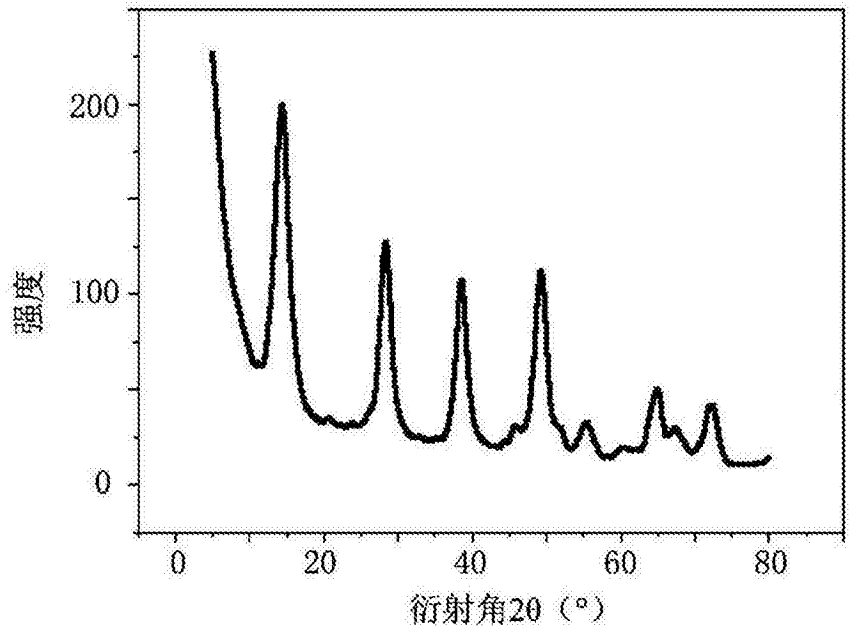


图2