

撞击流技术用于拟薄水铝石合成工艺的研究

石淋淋, 于如军*, 王泽尧, 彭成, 姚风浩, 官凤刚, 山书锋

(山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255000)

摘要: 撞击流技术是一种过程强化手段, 对于快速沉淀反应可以瞬间达到高过饱和度, 有利于晶核的瞬间生成且抑制晶核的生长, 将撞击流技术用于拟薄水铝石合成可以解决拟薄水铝石产品粒径不均、孔径分布宽等问题。以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和 NaAlO_2 溶液为原料, 利用撞击流技术连续合成拟薄水铝石, 考察了成胶 pH、成胶温度、老化温度、干燥方式对拟薄水铝石结晶度、孔径分布、比表面积的影响。结果表明, 在成胶 pH 为 10、成胶温度和老化温度为 70°C 的条件下可以制得比表面积超过 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 的优质拟薄水铝石产品; 同时拟薄水铝石采用喷雾干燥的方式明显优于静态干燥方式。

关键词: 拟薄水铝石; 氧化铝; 催化剂载体; 撞击流; 混合; 双铝法

中图分类号: O614.3+1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0202-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.041

Study on synthesis of pseudo boehmite by impinging stream technique

SHI Lin-lin, YU Ru-jun*, WANG Ze-yao, PENG Cheng, YAO Feng-hao,

GUAN Feng-gang, SHAN Shu-feng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Impinging Streams (IS) technology is an effective process intensification method, which can make a rapid precipitation reaction reach high supersaturation instantly. IS technology is conducive to the instantaneous formation of crystal nucleus and can inhibit the growth of crystal nucleus. Therefore, the application of IS technology in the synthesis of pseudo boehmite can solve such problems as uneven particle size and large pore size distribution of products. In this study, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and NaAlO_2 solution are used as raw materials to synthesize pseudo boehmite by IS technology. The effects of gelling pH, gelling temperature, aging temperature and drying method on the crystallinity, pore size distribution and specific surface area of pseudo boehmite are investigated. The results show that the prepared pseudo boehmite with a high specific surface area (more than $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) can be obtained at gelling pH = 10, both gelling temperature and aging temperature at 70°C . A spray drying method is superior to static drying method in preparing pseudo boehmite.

Key words: pseudo boehmite; alumina; catalyst carrier; impinging stream; mix; double aluminum method

拟薄水铝石是具有特殊空间网状结构的氧化铝水合物, 它具有高的比表面积、大孔容等物理特性和在酸性条件下胶溶触变的化学特性, 这些特性使其广泛应用在许多行业中^[1-3]。拟薄水铝石在 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 间焙烧的产物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被广泛用作催化剂载体、催化剂和吸附剂等^[4-6]; 于 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 间煅烧可得纳米级 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 可广泛用作涂料添加剂、石油化工的高效催化剂等, 是一类具有广阔发展前景的新型材料^[7]。

目前拟薄水铝石工业生产方法主要为碳化法^[8]、双铝法^[9]、醇铝法^[10]。以双铝法为例, 采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和 NaAlO_2 溶液为原料混合成胶, 由于每次生产原料液的温度、成胶 pH、浓度等因素都会有所差别导致每批次产品质量不稳定。因此, 传

统双铝法间歇生产拟薄水铝石存在劳动强度大、产品重现性差、晶粒大小不均、孔径分布宽等缺点, 不利于产业的规模化^[11-12]。传统搅拌釜内物料混合效果较差, 所制备的拟薄水铝石比表面积小、孔径分布宽, 因此, 加深对反应器内物料流场的认识、开发新型反应器以提高混合传质效果, 也是双铝法改进的重点研究方向。

撞击流技术是一种过程强化手段, 其原理如图 1 所示, 高压空气在管路内高速流动形成负压从而把反应液吸入管路内, 然后高压气体迅速把反应液切割成大量的微液滴, 随后微液滴被高压气体撕裂带出喷嘴^[13], 两股高压气流在空间的某个面发生对撞并发生沉淀反应^[14]。撞击的结果形成了一个高度湍动、液体浓度最高的撞击区, 为强化传热、传

收稿日期: 2021-04-10; 修回日期: 2021-06-14

基金项目: 氢能综合利用前沿技术开发与应用-2(219212)

作者简介: 石淋淋(1996-), 男, 硕士研究生; 于如军(1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为不同性能氧化铝的制备, 通讯联系人, yu21cen@163.com。

质提供了极好的条件。伍沅等^[15]对循环浸没撞击流反应器与传统搅拌釜进行了微观混合时间的测定,发现浸没撞击流反应器微观混合时间小于100 ms,约为传统搅拌釜的1/8~1/5,在撞击区内迅速实现均匀微观混合,瞬间形成高度均匀的过饱和度,因此会有大量晶核瞬间生成,有助于抑制晶核生长,保证产品粒径均匀^[16-21]。

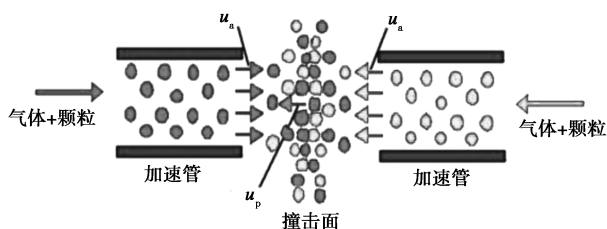


图1 撞击流原理图

1 材料及工艺流程

1.1 材料

硫酸铝(淄博市淄川区光正工业园,工业产品),偏铝酸钠(山东邹平科力工业园,工业产品)。

1.2 设备及测试仪器

撞击流设备自制,X射线衍射仪(XRD,DX-2700B,中国),全自动比表面及孔隙度分析仪(BET,Autosorb-IQ2-M,美国),扫描电镜(SEM,JSM-7900F,日本)。

1.3 实验流程

拟薄水铝石的合成采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和 NaAlO_2 溶液混合成胶,图2是实验流程图,图3是实验装置图。

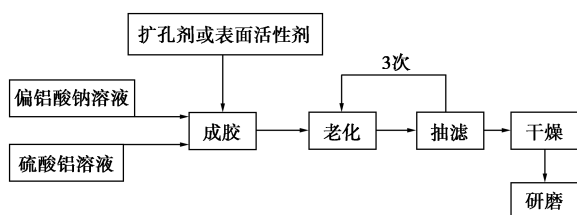


图2 撞击流技术用于生产拟薄水铝石的流程图

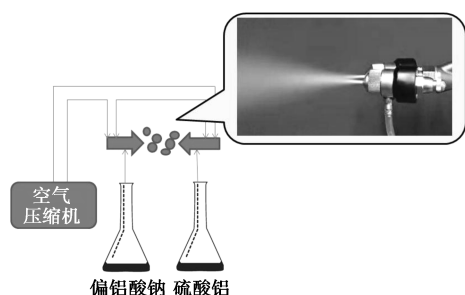


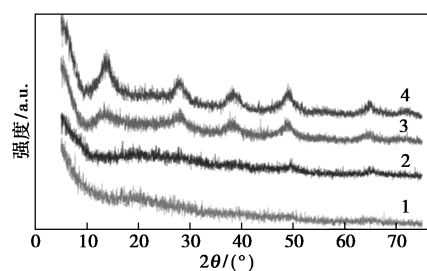
图3 撞击流技术用于拟薄水铝石合成的装置图

将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和 NaAlO_2 溶液对撞成胶,再经过老化和抽滤反复3次洗净杂质,在 200°C 下干燥2 h,然后研磨制得拟薄水铝石产品。

2 结果与讨论

2.1 不同成胶 pH 对产品性能的影响

成胶 pH 在制备拟薄水铝石过程中起到决定性作用,首先决定产品的结晶度和晶型^[22],其次还会影响到产品的比表面积和孔径分布^[23]。保持其他条件不变,测得不同成胶 pH 条件下拟薄水铝石的 XRD,如图4所示。



1—pH=7;2—pH=8;3—pH=9;4—pH=10

图4 不同成胶 pH 制得的拟薄水铝石 XRD 图

注:成胶温度为 75°C , NaAlO_2 溶液浓度为 20 g/L , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液浓度为 13 g/L ,老化温度为 75°C ,老化时间为 0.5 h 。

从图4可以看出,当 pH 为 7 时,无明显峰值,表明结晶度非常低;随着成胶 pH 增大到 8 时,在 $2\theta=48^\circ$ 左右开始出现特征峰,但峰值依旧很低,这表明在较低的 pH 下产物为无定形氧化铝;当成胶 pH 为 9 时,在 $2\theta=14^\circ, 28^\circ, 38^\circ, 48^\circ$ 处产生衍射峰,为拟薄水铝石的特征峰。由图可见,随着 pH 的增大衍射峰越来越窄,峰强增大,表明此时产物晶粒尺寸长大,结晶度增强。

有研究表明样品的晶粒大小对 XRD 谱图有较大影响^[24],当晶粒较大时,其 XRD 谱图将在 2θ 为 $60^\circ\sim 68^\circ$ 范围内出现两个强峰和两个弱峰;随着晶粒度逐渐变小两个强峰逐渐靠拢,两个小峰也逐渐变弱;当粒度小于 10 nm 时两个强峰合为一个峰,当粒度小到 5 nm 时两个小峰消失。从图4可以看出,当 pH 为 10 时样品在 2θ 为 $60^\circ\sim 68^\circ$ 范围只出现一个强峰和两小峰;当 pH 为 9 左右时样品只有一个强峰,而两个小峰已经完全消失。因此,从峰形也可以初步推断 pH 为 10 时样品晶粒度在 10 nm 左右, pH 为 9 时样品晶粒度在 5 nm 左右。

对于拟薄水铝石和薄水铝石的区分,张明海等^[24]提出,当平均晶粒度小于 10 nm 时认为是拟薄水铝石相,平均晶粒度大于 50 nm 时认为是薄水铝

石相,而当平均晶粒度介于两者之间时认为是拟薄水铝石和薄水铝石的混合相。因此,推断在 pH 9 时只有拟薄水铝石相,而在 pH 10 时为拟薄水铝石和薄水铝石混合相,但薄水铝石相含量很低。

不同成胶 pH 制得的拟薄水铝石 SEM 图见图 5。

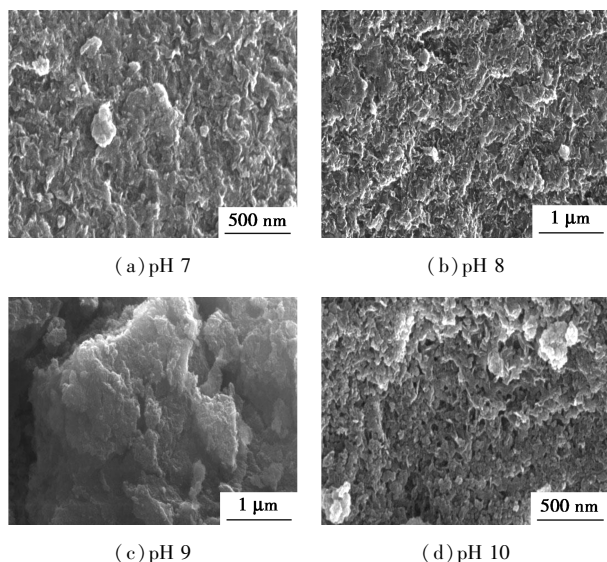


图 5 不同成胶 pH 制得的拟薄水铝石 SEM 图

注:成胶温度为 75℃,NaAlO₂ 溶液浓度为 20 g/L,Al₂(SO₄)₃ 溶液浓度为 13 g/L,老化温度为 75℃,老化时间为 0.5 h。

由图 5 可以看出,在成胶 pH 为 7 或 8 时产品样貌相似,表面无二次颗粒堆积出来的大孔结构;当成胶 pH 为 9 时开始出现粒子堆积出来的大孔结构,但数量极少;成胶 pH 为 10 时出现了大量的由粒子堆积出来的大孔结构。因此,成胶 pH 为 10 时大大增加了产品的比表面积和孔容,同时产品样貌也由原来的块状变成蠕虫状。

不同成胶 pH 对拟薄水铝石理化指标的影响见表 1。不同成胶 pH 孔径-孔径分布曲线见图 6。

表 1 不同成胶 pH 对拟薄水铝石理化指标的影响

成胶 pH	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	BJH 法最大平均孔径/nm
8.0	267.45	5.63
9.0	314.90	11.00
10.0	438.43	12.71

注:成胶温度为 70℃,NaAlO₂ 溶液浓度为 20 g/L,Al₂(SO₄)₃ 溶液浓度为 13 g/L,老化温度为 70℃,老化时间为 0.5 h。

由表 1 和图 6 可知,通过撞击流技术合成的拟薄水铝石产品随着成胶 pH 的增大其比表面积和平均孔径也不断增大。当成胶 pH 为 8 时产物多为无定形氧化铝,结晶度非常低,很少存在结晶颗粒堆积

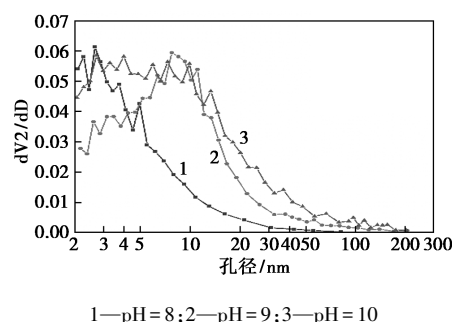


图 6 不同成胶 pH 孔径-孔径分布曲线(微分)

成的大孔结构,因此,比表面积比较小,孔径为 2~5 nm 的孔道结构贡献了绝大部分的孔容。当成胶 pH 为 9 或 10 时,在这种撞击流高度过饱和均匀混合反应体系中瞬间成核结晶,形成晶核堆积的大孔结构增多,平均孔径增大至 11 nm 左右,比表面积也增大至 400 m²/g,孔径为 2~15 nm 的孔道结构贡献了绝大部分孔容,孔径相对比较集中。

2.2 不同成胶温度对产品性能的影响

图 7 为不同成胶温度制备的拟薄水铝石的 XRD 图。可以看出,随着成胶温度升高拟薄水铝石的特征峰变得尖锐,这说明拟薄水铝石的结晶度和晶粒增大。

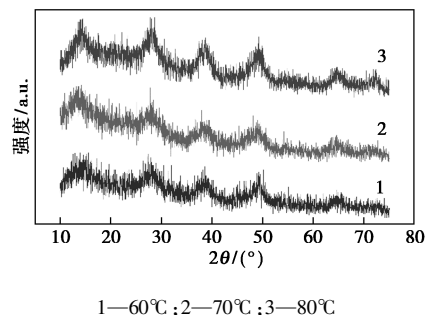


图 7 不同成胶温度制得的拟薄水铝石 XRD 图

注:老化温度为 70℃,成胶 pH 9.5,NaAlO₂ 溶液浓度为 20 g/L,Al₂(SO₄)₃ 溶液浓度为 13 g/L,老化时间为 0.5 h。

当成胶温度较低时,溶质中的分子动能较小,不容易形成稳定的晶粒^[25]。但是随着成胶温度升高到 70℃左右时,溶质中的分子动能不断增大,在这种对撞流的均匀过饱和和体系中,Al₂(SO₄)₃ 溶液和 NaAlO₂ 溶液微观混合时间仅为 0.5 ms,相对于传统并流混合方式的微观混合时间大幅度降低,在瞬间形成均匀的高过饱和度体系,为了降低过饱和度,从而爆发式地结晶析出拟薄水铝石,需抑制晶粒生长,形成结晶良好的纳米级拟薄水铝石。随着成胶温度继续升高至 80℃,在这种对撞流均相体系中过饱和度和有所降低,使得晶粒生长趋势占优,导致比表面积

有所降低。

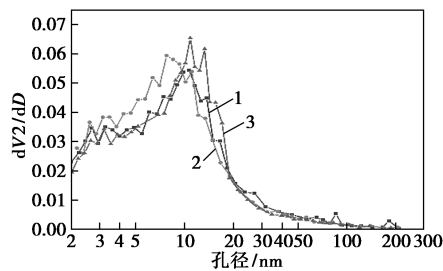
表 2 为不同成胶温度对拟薄水铝石理化指标的影响。由表 2 可以看出,随着成胶温度的升高比表面积呈现出先增大后减小的趋势。这是由于随着成胶温度升高,拟薄水铝石结晶度和晶粒增大,导致晶粒间的空隙增大,同时部分无定形氧化铝转化成拟薄水铝石,促使粒子间空隙增多,使比表面积和平均孔径逐渐增大。无定形氧化铝的减少虽然使粒子间空隙增多、比表面积增大,但晶粒的继续增大促使比表面积减小,并且随着成胶温度升高至 80℃,晶粒尺寸影响程度大于结晶度,因此比表面积随着成胶温度的升高出现先增大后减小的趋势^[26]。

表 2 不同成胶温度对拟薄水铝石理化指标的影响

成胶温度/℃	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	BJH 法最大平均孔径/nm
60	291.90	10.34
70	314.90	11.00
80	293.66	11.26

注:成胶 pH 9,温度为 70℃,NaAlO₂ 溶液浓度为 20 g/L,Al₂(SO₄)₃ 溶液浓度为 13 g/L,老化温度为 70℃,老化时间为 0.5 h。

图 8 为不同成胶温度孔容-孔径分布曲线。由图 8 可以看出,当成胶温度高于 60℃时,温度对孔容的影响不大,孔径为 2~20 nm 的孔道结构贡献了大部分孔容^[27],同时平均孔径都集中在 11 nm 左右,因此将成胶温度控制在 70℃最为适宜。



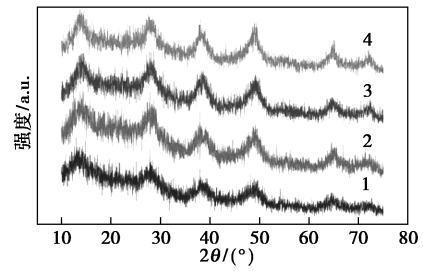
1—60℃;2—70℃;3—80℃

图 8 不同成胶温度孔容-孔径分布曲线(微分)

2.3 不同老化温度对产品性能的影响

图 9 为不同老化温度制得的拟薄水铝石 XRD 图。从图 9 可以看出,随着老化温度从 30℃增加到 70℃,衍射峰更加尖锐、峰强更强。说明随着老化温度的增加,晶粒长大,结晶程度更好。但当老化温度继续升高到 70℃后再增加老化温度对结晶度影响不是很明显,当老化温度增加到 90℃时,在 2θ 为 60°~68°范围内出现两个强峰和两个弱峰,说明晶粒尺寸大于 10 nm,为薄水铝石和拟薄水铝石的混

合相^[27]。



1—30℃;2—50℃;3—70℃;4—90℃

图 9 不同老化温度制得的拟薄水铝石 XRD 图

注:成胶温度为 75℃,成胶 pH 9.5,NaAlO₂ 溶液浓度为 20 g/L,Al₂(SO₄)₃ 溶液浓度为 13 g/L,老化时间为 0.5 h。

图 10 为不同老化温度制得的拟薄水铝石 SEM 图。可以看出在老化温度为 30℃时表面无大孔结构;老化温度升高到 50℃时开始出现大孔结构但数量极少;老化温度为 70℃时产品样貌变为蠕虫状结构,出现大量的由粒子堆积出来的孔道结构;老化温度升高到 90℃时产品表面出现块状结构,也存在一部分由粒子堆积出来的大孔结构。

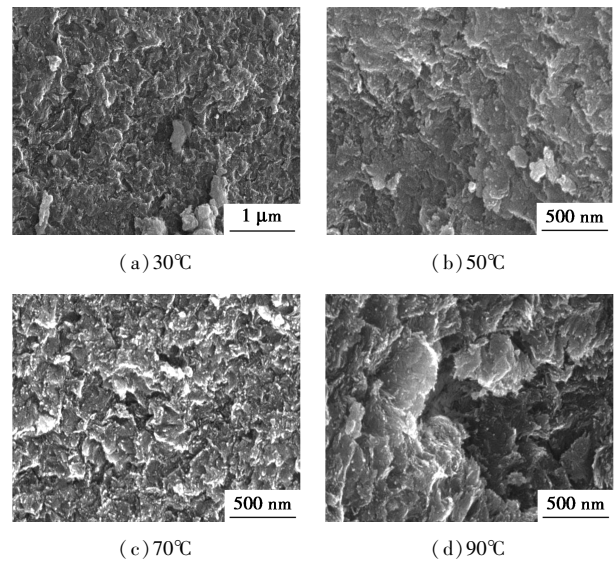


图 10 不同老化温度制得的拟薄水铝石 SEM 图

注:成胶温度为 75℃,成胶 pH 9.5,NaAlO₂ 溶液浓度为 20 g/L,Al₂(SO₄)₃ 溶液浓度为 13 g/L,老化时间为 0.5 h。

表 3 为不同老化温度对拟薄水铝石理化指标的影响。可以看出,随着老化温度的提高,比表面积呈现先增大后减小的趋势,平均孔径呈现出不断增大的趋势。这是由于随着老化温度的增加,部分无定形氧化铝转化为结晶度较高的拟薄水铝石,大晶粒堆积出的大孔结构数量增多,因此比表面积和平均孔径随老化温度的升高而增大,而温度升高至 90℃时,基本没有无定形氧化铝转化为拟薄水铝石,晶核

间的空隙不再增多,相反地,晶粒尺寸进一步增大会导致比表面积出现降低的情况。

表 3 不同老化温度对拟薄水铝石理化指标的影响

老化温度/℃	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	BJH 法最大平均孔径/nm
30	240.01	7.39
50	290.04	11.67
70	314.90	11.00
90	300.11	12.37

注:成胶 pH 9,成胶温度为 70℃, NaAlO_2 溶液浓度为 20 g/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液浓度为 13 g/L,老化时间为 0.5 h。

图 11 为不同老化温度孔径-孔径分布曲线。可以看出,当老化温度为 30℃ 时不存在大孔结构,孔径为 2~10 nm 的孔道结构贡献了全部孔容,平均孔径仅为 7.39 nm,当老化温度高于 50℃ 后,平均孔径达到 11 nm,孔径为 2~20 nm 的孔道结构贡献了大部分孔容,且孔径分布较为集中,最理想的老化温度为 70℃。

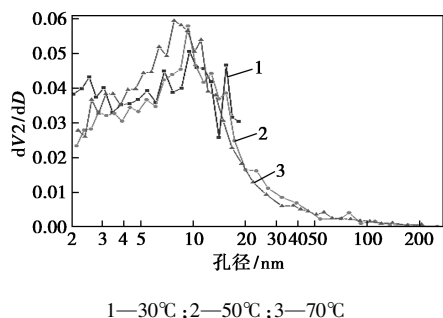


图 11 不同老化温度孔径-孔径分布曲线(微分)

2.4 不同干燥方式对产品性能的影响

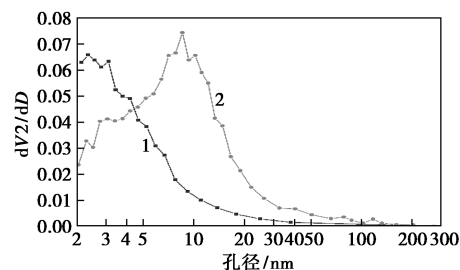
拟薄水铝石经过滤洗涤后滤饼中约含有 80% 左右的附着水,附着在拟薄水铝石的颗粒表面和毛细孔内;经烘箱静态烘干后,随着水分的蒸发毛细孔逐渐收缩,导致孔容降低。烘干方式会影响拟薄水铝石的孔容^[28],具体见表 4。由表 4 可以看出,采用喷雾干燥的比表面积远高于静态干燥,这是由于静态干燥时部分小孔结构在附着水不断逃逸过程中出现了坍塌,从而使得比表面积和平均孔径降低。

表 4 不同干燥方式对拟薄水铝石理化指标的影响

烘干方式	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	BJH 法最大平均孔径/nm
喷雾干燥	355.71	11.22
静态干燥	281.23	5.22

注:成胶 pH 9.5,成胶温度为 75℃, NaAlO_2 溶液浓度为 20 g/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液浓度为 13 g/L,老化时间为 0.5 h。

图 12 为不同烘干方式孔径-孔径分布曲线。从图 12 可以看出,采用静态干燥时孔径为 2~8 nm 的孔道结构贡献了大部分的孔容,且平均孔径仅为 5.22 nm;而采用喷雾干燥的产品,孔径为 2~15 nm 范围内的孔道结构贡献了比较高的孔容,且平均孔径高达 11.22 nm。因此,采用喷雾干燥的方式不但可以提高比表面积还有利于孔径分布集中。



1—静态干燥;2—喷雾干燥

图 12 不同烘干方式孔径-孔径分布曲线(微分)

3 结论及创新点

本实验首次采用撞击流技术合成拟薄水铝石,在撞击反应过程中可以瞬间达到高过饱和度,有利于晶核的生成且抑制晶核的生长,因此产品平均孔径集中在 11 nm,结晶程度良好,同时这种方法可连续生产,保证拟薄水铝石性质均一稳定,可以实现工业放大,有利于产品效益放大。该实验最佳成胶 pH 为 10, pH 低于 9 时结晶度较低,产品无定形氧化铝比例增加,当 pH 高于 10 时会生成薄水铝石,导致比表面积降低;成胶温度和老化温度选择 70℃ 最合适,当温度较高时产品晶粒尺寸增大从而降低了比表面积,当温度较低时结晶度较低,导致生成部分无定形氧化铝,不利于孔结构生成;干燥方式是对比表面积影响最大的因素之一,采用喷雾干燥方式明显优于静态干燥方式,这是由于静态干燥时部分小孔结构在附着水不断逃逸过程中出现了收缩现象,从而使得比表面积和平均孔径降低。

参考文献

- [1] 王康,杨文建,高秀娟,等.制备条件对拟薄水铝石晶粒度与孔结构的影响[J].天津大学学报,2013,46(10):934-938.
- [2] 陈建章.基于拟薄水铝石氧化铝气凝胶制备工艺研究[D].湘潭:湖南科技大学,2018.
- [3] 李郑辉,张智,张昊,等.概谈化学品氧化铝和拟薄水铝石[J].河南建材,2020,(4):65-67.
- [4] 杨永佳,张新昇,李金,等.大孔拟薄水铝石和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体制备研究进展[J/OL].过程工程学报,DOI:10.12034/j.issn.1009-606X.220368.

- [5] 高志贤,程昌瑞,谭长瑜,等.拟薄水铝石酸分散性能的研究[J].石油炼制与化工,1999,(2):18-21.
- [6] 王栋斌,郑峰伟,周正,等.碳化法制备拟薄水铝石的研究进展[J].广州化工,2020,48(21):1-4.
- [7] 申明乐,陈海玲.拟薄水铝石的生产与应用[J].南阳理工学院学报,2009,1(4):67-70.
- [8] 唐国旗,张春富,孙长山,等.碳化法制备拟薄水铝石技术的研究进展[J].工业催化,2011,19(4):21-25.
- [9] 张哲,李殿卿,白立光,等.双铝法制拟薄水铝石的制备条件对其胶溶性能的影响[J].化学推进剂与高分子材料,2021,19(1):48-51.
- [10] 王程民.醇铝法特种拟薄水铝石的开发与应用[J].石化技术,2020,27(11):189-190,33.
- [11] 王玉.铝酸钠溶液中和法制取拟薄水铝石[J].轻金属,2010,(4):19-20,23.
- [12] 曾丰,杨清河,曾双亲.采用 $\text{NaAlO}_2\text{-CO}_2$ 连续中和法制备拟薄水铝石[J].石油学报(石油加工),2015,31(5):1069-1074.
- [13] 胡立舜,王兴军,李小明,等.对撞流反应器甲醇合成实验研究[J].化学工程,2008,36(3):38-42.
- [14] 周才金.非受限空间内对撞流微反应器制备高性能纳米颗粒的研究[D].北京:北京化工大学,2018.
- [15] 伍沅,周玉新,郭嘉,等.液体连续相撞流强化过程特性及相关技术装备的研发和应用[J].化工进展,2011,30(3):463-472.
- [16] 王娉.二氧化锰的反应强化制备与电化学性质研究[D].北京:北京化工大学,2014.
- [17] Elperin I T. Transport processes in impinging jets (in Russian) [M]. Elsevier Besloten Vennootschap, 1994.
- [18] Tamir A. 撞击流反应器:原理和应用[M].北京:化学工业出版社,1996.
- [19] 段续,朱文学.对撞流干燥的传热传质特性[J].洛阳理工学院学报,2001,22(4):80-83.
- [20] 王红涛,张进疆,苏建,等.对撞流传热特性的研究[J].现代农业装备,2004,(10):37-41.
- [21] 张建伟,闫宇航,沙新力,等.撞击流强化混合特性及用于制备超细粉体研究进展[J].化工进展,2020,39(3):824-833.
- [22] 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.
- [23] 王秋萍,黄青则,黄媚,等.双铝法合成拟薄水铝石的优化研究[J].化工技术与开发,2017,46(7):1-4.
- [24] 张明海,叶岗,李光辉,等.薄水铝石与拟薄水铝石差异的研究[J].石油学报(石油加工),1999,20(2):3-5.
- [25] 隋宝宽,刘文洁,杨刚,等.温度对拟薄水铝石性能的影响[J].工业催化,2012,20(7):46-48.
- [26] 张伟春.碱法制备典型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体材料的工艺研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [27] 樊慧芳,周薛霞,宋科鹏,等.高纯大孔拟薄水铝石生产工艺及影响因素[J].世界有色金属,2020,(10):228-229.
- [28] 刘占强.大孔容拟薄水铝石制备工艺研究[J].轻金属,2017,(5):8-12. ■

(上接第201页)

(3) 该工艺在产品收率提高的同时极大缩短了反应时间,节省了工艺的研发周期和成本,为进一步规模化生产提供了数据支持。

参考文献

- [1] 吕荣文,张竹霞,张珂可,等.水合肼还原对硝基乙酰苯胺的研究[J].染料与染色,2003,40(4):227-228.
- [2] 柴多里,孙晋秋,杨保俊,等.染料中间体2-氨基-5-硝基苯甲酸的合成[J].化工中间体,2009,39(3):49-52.
- [3] 汪雪松,冯国仁,孙岩峰.对硝基苯胺一步法合成分散红2GH新工艺[J].染料与染色,2015,52(5):17-20.
- [4] Ahmad S, Iqbal J. A new acylation catalyst [J]. J Am Chem Soc, Chem Comm, 1987, (2): 114-115.
- [5] 苏军义,都林林,刘孟丽.对硝基乙酰苯胺的合成研究[J].化学推进剂与高分子材料,2009,7(3):37-39.
- [6] 吕春绪,顾建良.乙酰苯胺选择性硝化最佳工艺条件研究[J].南京理工大学学报,1996,20(2):21-24.
- [7] Jin K H, Hae K Y. Novel desulfurization of thiocarbonyl compounds into their carbonyl compounds with tertiary butyl thionitrate [J]. Tetrahedron Letters, 1987, 28(15): 1669-1670.
- [8] Hartshorn M P. Reactions of substituted phenols with nitrogen dioxide: Rearrangements and addition reactions [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1998, 52: 2-10.
- [9] Bergman J, Brimert T. Synthesis and reactions of some dinitro-diazo-quinones [J]. Tetrahedron, 1999, 55(17): 5581-5592.
- [10] 殷国强,龚党生,鄢冬茂.微通道反应器在危险工艺中的应用研究[J].染料与染色,2020,57(1):55-61.
- [11] 孙宏伟,陈建峰.我国化工过程强化技术理论与应用研究进展[J].化工进展,2011,30(1):1-15.
- [12] 陈光文.微化工技术研究进展[J].现代化工,2007,27(10):8-13.
- [13] 陈光文,袁权.微化工技术[J].化工学报,2003,54(4):427-439.
- [14] 陈光文,赵玉潮,袁权.微尺度下液-液流动与传质特性的研究进展[J].化工学报,2010,61(7):1627-1635.
- [15] 杨林涛,刘东,王永华.微通道反应器在重氮化偶合反应中的应用研究[J].染料与染色,2017,54(2):57-62.
- [16] 唐杰,魏应东,齐秀芳.微化工技术在炸药制备中的应用研究进展[J].爆破器材,2020,49(3):1-9,15.
- [17] 孙冰,朱红伟,姜杰,等.微混合与微反应技术在提升化工安全中的应用[J].化工进展,2017,36(8):2756-2763.
- [18] 杨宏辉.安全环保形势严峻,助剂生产迫切推广微化工[J].中国橡胶,2019,35(4):20-21.
- [19] 刘兆利,张鹏飞.微反应器在化学化工领域中的应用[J].化工进展,2016,35(1):10-17.
- [20] Bart E H. Production of para nitroacetanilide: US2406578 [P]. 1946-08-27. ■