

Al₂O₃ 载体的合成及孔径调变

张 喆^① 黄绍东 郭冰之 冯彤英 李青云

(北京理工大学珠海学院化工与材料学院 广东省珠海市唐湾金凤路 6 号 519085)

摘 要 综述了氧化铝前驱体的组成,氧化铝的类型及其作为载体的三种合成方法,探讨其制备影响因素和工艺;氧化铝载体的表面修饰和孔径调变的物理及化学方法、工艺;总结了氧化铝载体制备方法及展望氧化铝载体发展方向。

关键词 氧化铝, 氢氧化铝, 载体, 合成, 孔径调变。
中图分类号: O 652 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)04-0700-05

1 前言

氧化铝可用于陶器、磨料、医药、吸附剂以及催化剂载体。作为催化剂载体的氧化铝具有多孔性,大比表面积,高分散性,称为活性氧化铝。其微孔表面具有催化需要的吸附性能、表面酸性、热稳定性。活性氧化铝作为催化剂载体广泛应用于石油加氢裂化、重整、脱氢、加氢脱硫等领域,也广泛用于催化燃烧、汽车尾气控制、甲烷部分氧化制合成气。氧化铝的活性主要来自其优异的吸附性能,并且能活化 H—H 键/H—C 键/C—C 键^[1]。能够催化反应如交换反应、烯烃双键位移或骨架异构化、烃类裂化、醇类脱水制醚或者烯烃水解、聚合等^[2-4]。氧化铝为白色不定型粉末,用于催化的主要有 α、γ 和 η 氧化铝。α 氧化铝晶相稳定^[5],硬度高,耐酸碱,比表面积较小,一般为 5—15m²/g。而 γ 氧化铝和 η 氧化铝则比表面积较大。

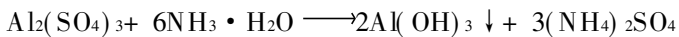
2 氧化铝载体的合成

活性氧化铝一般指 γ 氧化铝和 η 氧化铝^[6],一般由氢氧化铝(水和氧化铝)脱水制得。氢氧化铝为氧化铝的母体,其化学组成为 Al₂O₃ · nH₂O,晶相结构有多种^[7]。氧化铝载体特别是 γ 氧化铝是通过拟薄水铝石脱水制备;而拟薄水铝石合成方法有 3 种^[8]:(1) 铝盐与氨水中和(酸法);(2) 强酸或强酸铝盐与铝酸钠中和(碱法);(3) 烷基铝水解。方法 2 中局部酸碱性强而造成局部质量波动,或者局部形成三水氧化铝;方法 3 可以得到纯净的氧化铝,但是成本高。

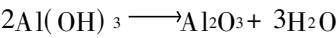
2.1 氧化铝载体的合成方法

2.1.1 酸法^[9]

酸法即使用铝盐与氨水中和制得氢氧化铝,然后经过滤洗涤,打浆,喷雾干燥,成型,活化即制得活性 γ 氧化铝。反应如下:



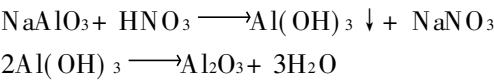
① 联系人, 电话: (0756) 3832608; E-mail: zz_7594@163.com
作者简介: 张喆(1975—), 男, 广东省珠海市人, 硕士, 从事无机纳米功能材料及多孔膜研究。
收稿日期: 2008-04-07; 接受日期: 2008-05-12
© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c



具体制备方法是 将 Al₂(SO₄)₃ 配制成水溶液, 加入 NH₃·H₂O 强烈搅拌反应, 得到的 Al(OH)₃ 沉淀经压滤, 水洗, 打浆, 干燥得到氢氧化铝产物, 挤条成型, 550℃ 下焙烧活化, 脱水成活性氧化铝。铝盐还可以用 AlCl₃、明矾等, 沉淀剂还可用 NaOH、Na₂CO₃、NaAlO₂, 但是阴离子硫酸根难以除去, 并在催化反应中被还原成 SO₂ 影响产品质量, 可用 KCl 代替来解决。此法为最基本的制备活性氧化铝的方法, 由于反应控制较难, 产品质量不稳定。

2. 1. 2 碱法^[6]

此法使用酸中和偏铝酸钠, 中和剂有硝酸、盐酸、硫酸、NH₄HCO₃、NaHCO₃、CO₂。控制其中和条件, 可以得到纯的活性氧化铝。反应如下

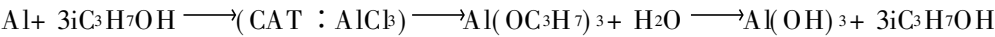


制备工艺为 将烧碱溶液在 50—80℃ 下加入 Al(OH)₃, 升温至 110℃ 保温反应 3h, 稀释后静置 1h, 经过滤除不溶杂质, 再将清液和 20% HNO₃ 中和反应, 温度 30—50℃, pH 7.0—7.5, 反应后老化, 过滤洗涤, 烘干, 挤条成型, 干燥, 在 500℃ 下活化即得。此外使用 CO₂ 作为中和剂的方法是一种绿色制备工艺, 也称碳化法^[7]。这种方法操作简单、无污染、成本低, 具有很强的生命力。

2. 1. 3 烷基铝水解法制备氧化铝载体

使用烷基铝水解可以制备高纯度、高均一性超细颗粒。制备的氧化铝有较好的孔容, 比表面积等物化性质。段启伟^[10] 等介绍了 RIPP 工艺制备氧化铝的过程: 由于异丙醇和水组成共沸物: 异丙醇 88%, 水 12%, 而制备异丙醇铝时要求异丙醇含水量不能高于 2%, 所以利用共沸物中的水来水解异丙醇铝, 得到氧化铝和高纯度的异丙醇, 再使用纯异丙醇与铝制备异丙醇铝, 循环利用此工艺就可以大量制备性质稳定的氧化铝。

RIPP 工艺如下:



2. 2 氧化铝载体制备影响因素

2. 2. 1 制备工艺

根据赵骧^[11] 研究报告, 制备方法不同, 会造成氧化铝前体—氢氧化铝—晶态的不同, 具体于表 1 中。

表 1 氢氧化铝分类及结晶性质

化学名	三水铝石			单水铝石		
地质学名	三水铝石	澎铝石	诺水铝石	薄水铝石	拟薄水铝石	单水铝石
存在方式	天然 合成	— 合成	天然 合成	天然 合成	— 合成	天然 —
一般合成方法	40—60℃, pH > 12 时, CO ₂ 和 NaAlO ₂	20℃ 用 CO ₂ 快速中和 NaAlO ₂ 或用 NH ₄ OH 中和 Al ₂ (SO ₄) ₃ 或 AlCl ₃ 并长时间老化	NH ₄ OH 中和铝盐后高温在乙二醇溶液中老化	三水氧化铝在 250℃ 水处理	氨水与铝盐反应; 醇铝水解; 酸中和铝酸盐	
结晶	单斜晶系	单斜晶系	三斜晶系	三斜晶系		

Kirchnerova^[12] 提出载体制备过程中包括 3 个关键步骤: (1) 成胶; (2) 干燥; (3) 热处理-焙烧, 干燥是这三个步骤中的关键步骤。尽管载体空气中干燥会有微孔结构, 但质地密实。为了避免空气

干燥对载体孔径的影响,一般采用两种方法:超临界干燥法^[13]和冷冻干燥法。两种方法均可对胶体进行有效的干燥,而冷冻干燥则可以在干燥过程中避免有机物的污染。

2.2.2 洗涤老化

氢氧化铝的成胶和老化阶段是决定氧化铝载体活性的关键步骤^[14]。无定形氧化铝在老化过程中,发生晶化并生成氢氧化铝的混合物。而氢氧化铝凝胶一般认为由两种类型聚合物粒子组成,一种晶化成拜三水铝石,另一种形成拟薄水铝石。老化可促使一次粒子减少,二次粒子增加,增加老化时间可以使载体破碎强度增大。洗涤过程不仅是除杂质过程,也是铝胶老化过程。洗涤对氧化铝载体的影响主要是温度,当温度高于 90℃ 时,破碎强度急剧下降。

2.2.3 焙烧温度

在 450—850℃ 之间焙烧时对载体的比表面积、孔容积和密度影响不大,而超过 850℃ 时,Al₂O₃ 物性发生极大变化,密度和破碎强度变大,比表面积和孔容变小。这表现出晶体内部结构的急剧变化。氢氧化铝焙烧温度对孔径及比表面积影响分别呈正比和反比^[15]。

3 氧化铝载体的孔径调变

用于重质石油原料加工的催化剂需要载体具有有较大孔径,足够大的孔容,适宜的孔结构以加快扩散过程,同时降低结焦和重金属杂质沉积造成催化剂失活。通常制备的微孔氧化铝催化剂孔径不能达到要求,就必须对氧化铝载体进行扩孔。目前大孔氧化铝载体的制备方法主要有化学扩孔法和物理扩孔法。物理扩孔法主要是通过高温焙烧或水蒸气处理等手段来增大载体孔径;化学扩孔法是在载体成型过程中加入高温易分解物质来增大孔径。

3.1 物理扩孔法

3.1.1 水热改性和扩孔

虽然水热改性可以改变氧化铝载体的表面形态,但是在高温酸碱环境下,长时间处理会使勃姆石(AlOOH)晶体过度增长,反而降低载体孔容、孔径和比表面积。李俊诚^[16]等在中性的温和环境下对氧化铝进行水热处理,避免了勃姆石过度增长而达到理想的效果。处理后氧化铝孔径略有增加,由 6.0nm 增大到 6.2nm,同时产生大量 4nm 以下的孔,比表面积由 204.6m²/g 增加到 244.7m²/g。刘百军^[17]等采用相似的方法处理 γ -氧化铝获得了膨铝石,高温焙烧获得了 γ - η -氧化铝双结构载体,表面呈颗粒状,比表面积变化不大,孔径略微减小。所以水热处理比较温和,不能大幅度扩孔。

3.1.2 焙烧扩孔

为了合成中孔催化剂,Takashi^[18]使用 Davis' 法合成氧化铝载体并通过焙烧形成中孔。将 Al(O-sec-Bu)₃ 溶于丙醇后室温剧烈搅拌,加入去离子水再室温搅拌 1h。然后在剧烈搅拌条件下加入月桂酸/丙醇溶液,混合物在室温下继续剧烈搅拌 24h。最后白色溶液放入高压釜中 110℃ 加热 48h 以生成白色沉淀。沉淀物用大量乙醇冲洗,氮气流保护室温干燥。然后在氮气保护下程序升温至 600℃,空气流中焙烧 4h 烧去有机物即得中孔氧化铝载体。制得载体孔径为 3.1nm,比表面积为 560m²/g。

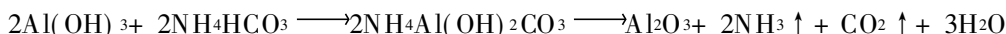
3.1.3 快脱法

快脱法是用 α -氢氧化铝为原料,经干燥,粉碎,快速脱水,成形,活化等工序制备活性大孔容氧化铝。

3.2 化学扩孔法

3.2.1 碳酸氢铵扩孔

利用 NH_4HCO_3 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 反应成盐, 再通过灼烧使其分解放出气体, 形成载体骨架同时进行冲孔, 从而获得大孔的一种方法。相关反应机理为:



3.2.2 控制前驱物扩孔

日本千代田化工建设公司^[19]在 SO_4^{2-} 存在下由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 制取凝胶时, 将一种含铝化合物与 pH 控制剂一起加入到有晶种的含水浆料中, 通过控制 pH 摆动频率和反应时间可以控制晶粒尺寸制备大孔容氧化铝载体, 孔容可达 0.5—1.5 mL/g。

3.2.3 沉淀时加入造孔剂

杨玉旺^[20]等在铝溶胶中加入高分子有机物扩孔剂, 然后油柱成型。最后经过高温煅烧, 水蒸气冲洗得到大孔径氧化铝 50 nm。造孔剂为两种不同配比的有机胺和有机碱性聚合物。其扩孔机理为煅烧铝溶胶时有机物分解溢出, 而使载体孔径贯穿, 孔容积增加。康小洪^[21]等使用炭黑作为扩孔剂, 可以有效扩大氧化铝载体孔径, 孔径分布呈双重孔径, 孔径分布也较窄。而炭黑扩孔效果与氢氧化铝干胶粉质量也有较大关系。其他类似原理扩孔剂还有水溶性有机物如聚乙二醇和聚环氧乙烷, 纤维素甲醚, 聚乙烯醇及聚丙烯酰胺, 尿素及硫脲, 水溶性 $\text{C}_{2-}\text{C}_{22}$ 脂肪酸、丙二醇甘油及三甘醇、田菁粉、纤维素、淀粉等。

3.2.4 烧结剂扩孔

胡大为^[22]等将拟薄水铝石粉加入烧结剂、助挤剂、去离子水混捏、挤条, 120℃干燥 4 h, 750℃焙烧扩孔。除一种烧结剂造成烧结过强而使 γ -氧化铝物相变为 α -氧化铝外, 其他氧化铝载体均保持原 γ -氧化铝物相。孔径从 7.0 nm 扩大为 14.5 nm, 孔容从 0.67 mL/g 扩大为 0.8 mL/g 左右。烧结剂主要为系列阴离子相同而阳离子不同的卤化物, 实验中单独或复配使用; 烧结剂不仅用于扩孔, 还用于使氧化铝表面羟基缩合以中和氧化铝多余酸性。烧结剂扩孔机理为, 烧结过程中杂质离子进入到 Al—O 键网络, 将桥氧变为非桥氧而打断 Al—O 键网络, 降低 Al_2O_3 载体表面张力, 使孔壁塌陷而扩大孔径, 同时烧结剂升华造成孔容扩大。

4 结论

活性氧化铝结构的多样性为其合成各种表面性质、孔径的催化剂载体提供了灵活的方法, 能够根据具体要求对表面和孔径进行调变及修饰, 但这也增加了合成的不确定性和难度。载体的合成需要从原料的选取、制备工艺、后续处理等综合考虑才能获得理想的载体。以氧化铝载体为基础的新型催化剂载体, 通过添加各种助剂, 调整其表面酸性、比表面积、孔径大小及分布, 使其具有适当的表面酸性, 活性位, 选择性, 抗重金属和毒物, 抗结焦等性质; 而在实际应用中还需考虑制造工艺大规模生产的可行性, 低成本, 高破碎强度等因素。总之氧化铝载体的性质赋予其广泛的应用范围, 也给予其制备的工艺带来了广阔的空间。相信未来各种新技术的应用可以得到更多性质多样, 稳定的氧化铝载体。

参考文献

- [1] 朱红, 王芳辉. 干燥方法对氢氧化铝和氧化铝形貌的影响[J]. 北方交通大学学报, 2004, 28(3): 56—60.
- [2] 王守国, 王元鸿, 谢忠巍等. 氧化铝负载杂多酸催化甲醇脱水制备二甲醚[J]. 现代化工, 2000, 20(11): 39—41.

- [3] Drake C A, Matinovich M M, Marwil S J. New Proces, Specialty Olefine Production[J]. *Chem. Eng. Prog.*, 1984, **81**: 5255—5261.
- [4] 高占先, 李志勇, 莫自如. 改性氧化铝催化伯醇脱水合成 1-烯研究[J]. 大连理工大学学报, 2001, **41**(4): 412—415.
- [5] 刘平乐, L. Lefferts. 大孔 α -氧化铝载体上纳米碳纤维层的制备与表征[J]. 化学研究与应用, 2006, **18**(9): 1077—1081.
- [6] 饶拴民, 朱建军, 杜海荣. 大孔容活性氧化铝的用途和制备方法[J]. 轻金属, 2002, (3): 17—19.
- [7] 方学兵, 钱君律, 伍艳辉等. 氧化铝载体研究新进展[J]. 上海化工, 2003, (3): 26—29.
- [8] 彭绍忠, 王继锋. γ -氧化铝载体的合成研究[J]. 辽宁化工, 2003, **32**(6): 241—244.
- [9] 郭秋宁. 活性氧化铝的性质、制备及应用[J]. 广西化工, 1996, **25**(4): 31—34.
- [10] 段启伟, 戴隆秀, 汪燮清等. 由烷基铝制备催化剂载体氧化铝[J]. 石油炼制与化工, 1994, **25**(3): 1—3.
- [11] 赵骧. 催化剂载体技术发展研讨会论文集[C]. 成都: 天津化工研究院, 1977. 13—18.
- [12] Kirchnerova J, Klvana D, Chaouki J. Preparation and Characterization of Alumina and Chromia Cryogel-Based Catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 2000, **196**(2): 191—198.
- [13] Motonobu Goto, Yoshinori Machino, Tsutomu Hirose. Preparation of SiO_2 and $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Aerogels by Supercritical CO_2 Drying and their Catalytic Activity[J]. *Microporous Materials*, 1996, **7**(1): 41—49.
- [14] 王桂英. 活性氧化铝载体的研制[J]. 工业催化, 1999, (6): 19—21.
- [15] 赵琰. 氧化铝(拟薄水铝石)的孔结构研究[J]. 工业催化, 2002, **10**(1): 55—63.
- [16] 李俊诚, 向兰, 冯旭等. 水热改型对氧化铝载体织构和表面性质的影响[J]. 无机化学学报, 2005, **21**(2): 212—217.
- [17] 刘百军, 张金霞, 方维平等. 氧化铝载体的水热改性研究[J]. 工业催化, 2006, **14**(11): 56—59.
- [18] Takashi O, Yoichi M, Tsunehiro T *et al.* Lewis Acid-Modified Mesoporous Alumina: A New Catalyst Carrier for Methyltrioxorhenium in Metathesis of Olefins Bearing Functional Groups[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, **692**(1—3): 554—561.
- [19] 张永刚, 阎裴. 活性氧化铝的孔结构[J]. 工业催化, 2000, **8**(6): 14—18.
- [20] 杨玉旺, 李凯荣, 杨祖润等. 活性氧化铝载体的扩孔研究[J]. 石油化工, 2002, **31**(11): 913—917.
- [21] 康小洪, 宋安篱. 双重孔氧化铝载体的研制[J]. 石油炼制与化工, 1997, **28**(1): 44—47.
- [22] 胡大为, 杨清河, 聂红等. 活性氧化铝载体的扩孔及改性[J]. 石油炼制与化工, 2000, **4**, **35**(8): 46—49.

Synthesis of Alumina Carrier and It's Pore Size Adjustment

ZHANG Zhe HUANG Shao-Dong GUO Bing-Zhi FENG Tong-Ying LI Qing-Yun
(Zhuhai Campus of Beijing Institute of Technology, Zhuhai, Guangdong 519085, P.R. China)

Abstract This article mainly introduced the 3 ways of synthesis methods of alumina carrier, discussed the influence factors of preparation process, the physical and chemical methods for surface modification and pore size adjustment. It also introduced the components of alumina precursor, crystalline habit change in carrier synthesis. At last we estimate the progress and foresaw development of alumina carrier.

Key words Alumina, Aluminum Hydroxyl, Carrier, Synthesis, Adjustment of Pore Diameter.

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gps.chinajournal.net.cn>