[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C01F 7/02
C01F 7/14 C01F 7/34
B01J 21/04 B01J 35/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99808371.2

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1184144C

[22] 申请日 1999.7.6 [21] 申请号 99808371.2
[30] 优先权
[32] 1998. 7. 6 [33] FR [31] 98/08609
[32] 1999. 4.16 [33] FR [31] 99/04862
[86] 国际申请 PCT/FR1999/001632 1999.7.6
[87] 国际公布 WO2000/001617 法 2000.1.13
[85] 进入国家阶段日期 2001.1.8
[71] 专利权人 法国石油公司
地址 法国吕埃 - 马迈松
[72] 发明人 P·-Y·勒戈夫 P·拉瓦尔
M·马丁
审查员 焦 磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 新型可分散的氢氧化铝,其制法及其在制催化剂中的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种新型的可高度分散的氢氧化铝。本发明还涉及制备所说氢氧化铝的方法，该方法在于在一个没有逆向混合的反应器中沉淀氢氧化铝及在一个有逆向混合的反应器中制备所说氢氧化铝。本发明最后还涉及所说氢氧化铝在制备催化剂及催化剂载体方面的应用。

ISSN1008-4274

1.氢氧化铝，其特征在于其直径小于或等于 0.3 微米时，它的分散性是至少 80%（重量），其所含微晶尺寸小于 50Å，其所含孔的孔径是 50-300Å。

2.根据权利要求 1 所述的氢氧化铝，其特征在于其直径小于或等于 0.3 微米时，它的分散性是至少 90%（重量）。

3.根据权利要求 1 所述的氢氧化铝，其特征在于它主要是以单羟基氢氧化铝为基础的。

4.根据权利要求 1－3 中任一权利要求所述的氢氧化铝，其特征在于它的比表面高于 280 米^2/克。

5.根据权利要求 1 所述氢氧化铝的制备方法，其特征在于实施下述步骤：

1） 让酸性铝源与碱或碱性铝源与酸混合，以便沉淀单羟基氢氧化铝，

2） 熟化，

3） 过滤，

4） 洗涤，和

5） 干燥，

并且在没有逆向混合的条件下实施步骤 1 的混合。

6.根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于在活塞流动式反应器中实施步骤 1 的混合。

7.根据权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于在静态混合器中实施步骤 1。

8.根据权利要求 1 所述氢氧化铝的制备方法，其特征在于实施下述步骤：

1′）在有逆向混合的搅拌反应器中，在 pH6－8.5 与温度 50－95℃的条件下，让硫酸铝与碱混合，

2′）在 pH9－11 与温度 60－90℃的条件下熟化，

3′）过滤，

4′）洗涤，和

5′）干燥。

9.根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于碱性铝源选自碱性铝

盐，包括铝酸钠、铝酸钾。

10.根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于在步骤 1′的过程中，pH 为 6.5－8.5。

11.根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于在步骤 1′的过程中，pH 为 6.5－7。

12.根据权利要求 8－11 中任一权利要求所述的方法，其特征在于在步骤 1′的过程中，温度是 50-70℃。

13.根据权利要求 1 所述的氢氧化铝，在制备以氧化铝为基的催化剂或催化剂载体中的应用。

14.根据权利要求 13 所述的应用，用于控制催化剂或催化剂载体中氧化铝大孔的比率。

新型可分散的氢氧化铝，其制法及其在制催化剂中的应用

本发明涉及一种新型氢氧化铝，涉及一种制备所说氢氧化铝的方法及涉及它在制备催化剂及催化剂载体方面的应用.

氢氧化铝用于制备催化剂及催化剂载体. 通常它的制备由氢氧化铝成形，然后将它煅烧使它转变为氧化铝组成. 氢氧化铝的性质影响所得氧化铝的特征，从而影响催化剂及催化剂载体的应用性质. 氢氧化铝在水中的高度分散性是合乎需要的性质，因为它使所制备的催化剂或催化剂载体具有有利的性能:

- 首先，一种可分散的氢氧化铝不会导致催化剂载体含有氧化铝的块团或聚集体，这样得到了均匀的载体;
- 其次，对于可分散的氢氧化铝成形条件比较温和（例如酸的数量比较低），使得可以保留大的总孔体积;
- 最后，由一种可分散的氢氧化铝制备的催化剂或催化剂载体具有单一形态的孔分布，而没有中孔和/或大孔（术语“中孔”和“大孔”指任何尺寸超过中值直径的孔）. 在某些应用中，如石油精炼的加氢处理中，没有这些中孔和/或大孔是合乎需要的: 事实上，假如孔径小（100Å），金属将不能进入载体而避免了失效. 另外，如果孔分布是狭窄的，仅有某些分子进入载体，这就意味着可以实现分子筛分. 还有，结焦的影响被限制了，且没有大孔增加载体的机械强度.

这样，本发明的目的之一是提供一种具有水中高度分散性的氢氧化铝.

另一个目的是提供一种制备所述氢氧化铝的方法.

为此，本发明首先涉及一种氢氧化铝，它具有至少 80%（重量）的直径为 0.3μm 或更小的水分散性.

本发明还涉及制备这样一种氢氧化铝的方法. 在一项实施中，氢氧化铝是没有逆向混合下制备的，采用以下的步骤:

1. 将一种酸性铝源和一种碱、或一种碱性铝源和一种酸混合使单羟基氢氧化铝沉淀;

2. 熟化;

3. 过滤;

4. 洗涤; 及

5. 干燥.

在另一项实施中，氢氧化铝是带有逆向混合下制备的，采用以下的步骤:

1'. 将硫酸铝和一种碱在 pH 为 6~8.5 范围内，在一个有逆向混合的搅拌反应器中温度为 50℃~95℃的范围内混合;

2'. 在 pH 范围为 9~11、温度范围为 60℃~90℃熟化;

3'. 过滤;

4'. 洗涤; 及

5'. 干燥.

最后，本发明涉及这种氢氧化铝在制备催化剂及催化剂载体方面的应用.

图 1 表示一种本发明氢氧化铝和一种现有技术氢氧化铝的粒度尺寸分布.

这样，本发明首先涉及一种氢氧化铝，它具有至少 80%（重量）的直径为 0.3μm 或更小的分散性.

本发明氢氧化铝的结构主要地是一种勃姆石型和/或拟勃姆石型的晶态单羟基氢氧化铝（AlOOH,nH_2O）结构.“主要地”是指本发明氢氧化铝中单羟基氢氧化铝的数量大于 30%（重量），优选大于 60%（重量）. 结晶度和晶相性质是由 X-光衍射测定的. 单羟基氢氧化铝的补充物一般是无定形氢氧化铝或非常细的不能用 X-光衍射分析的氢氧化铝.

这种氢氧化铝的特征是它的高度分散性，它是至少 80%（重量）的直径为 0.3μm 或更小，优选至少 90%（重量）的直径为 0.3μm 或更小. 本发明氢氧化铝在不同于氢氧化铝等电点（IEP）的 pH 时可在水中分散.

氢氧化铝的分散性是由其粒度尺寸分析来估计的，该分析给出累计重量是等效球体直径的函数. 这项分析是在 Sedigraph 仪上使用下列规程由所分析氢氧化铝悬浮液的重量沉降得出的. 氢氧化铝和相对于氢氧化铝 6%（重量）的硝酸及水用 Brabender 型混合器混合 30 分钟，水的数量是让混合物生成一种浆料，该浆料在 1000℃大约有 58%（重量）的灼烧损失. 然后所得浆料用去离子水稀释到 100 g/l，所

得分散体用中等功率的超声波（波长用 5mm，功率为 100 瓦 2 分钟）匀化.

最后，上述分散体用一台 Sedigraph 仪在下列沉降条件下分析:

- 氧化铝密度: 3.25 g/cm^3;
- 载液: 水;
- 液体密度: 0.9957 g/cm^3;
- 介质粘度: 0.8007 mPa.s;
- 测试温度: 30℃.

用 Sedigraph 仪得到的粒度尺寸曲线读出氢氧化铝的分散性，该分散性对应于尺寸小于 0.3μm 微粒质量百分数. 这个百分数越高，分散性越好.

本发明氢氧化铝通常是粉状. 另外，对某些石油精炼应用，本发明氢氧化铝还具有合乎需要的孔分布性质. 该氢氧化铝的孔直径在 50～300Å 的范围，优选在 80～250Å 的范围，更优选在 80～150Å 的范围. 另外，本发明氢氧化铝的晶体尺寸小于 50Å. 最后，本发明氢氧化铝的比表面大于 280 m^2/g，优选在 300～400 m^2/g 的范围，更优选在 300～350 m^2/g 的范围.

本发明还涉及制备这样一种氢氧化铝的方法. 在一项实施中，氢氧化铝是没有逆向混合下制备的，采用以下的步骤:

1. 将一种酸性铝源和一种碱、或一种碱性铝源和一种酸混合使单羟基氢氧化铝沉淀;
2. 熟化;
3. 过滤;
4. 洗涤; 及
5. 干燥.

此方法使用通常由酸-碱沉淀制备氢氧化铝的步骤，即从酸性和/或碱性铝盐沉淀这种氢氧化铝，然后熟化、过滤、洗涤和干燥所得氢氧化铝. 这种方法的特征是其步骤 1 在没有逆向混合下实施.

在步骤 1，上述酸性铝源例如可以选自至少一种下列化合物: 氯化铝、硫酸铝和硝酸铝. 碱性铝源可以选自碱性铝盐，如铝酸钠或铝酸钾.

取决于起始铝基化合物的酸性或碱性性质，上述氢氧化铝是用碱

或酸来沉淀的，这些碱或酸例如选自盐酸、硫酸、氢氧化钠或如上文引用的碱性或酸性的铝化合物。这两种反应物可以是例如硫酸铝和铝酸钠。

通常这些反应物以水溶液的形式使用。

通过控制 pH 来使氢氧化铝沉淀。选择 pH 以便沉淀单羟基氢氧化铝；一般 60℃时该 pH 范围在 6～10，优选范围在 8～10。通常这是通过选择加入反应器的反应物的流速和浓度来控制的。

在沉淀的过程中形成了一种氢氧化铝的悬浮液。

本方法的基本特征是在步骤 1 中所用反应器的特性。在本发明的这一项实施中必须混合步骤 1 的反应物，以便逆向混合现象减至最小，优选完全避免。术语“逆向混合”是指这种现象，通过该现象反应产物即氢氧化铝与继续进入反应器的起始反应物及在反应器中原先已生成的氢氧化铝相接触。这样，所使用的反应器例如必须是那种能将反应产物从起始反应物进入的区域移出的反应器。

这样的混合可在一种活塞式流动反应器中，特别是在一种静态混合器中实施。可引用“Lightnin”混合器。

步骤 2～5 与目前合成氢氧化铝中所使用的相同。

在步骤 2，熟化所得到的在水中分散的氢氧化铝。它可以是简单地贮存在储罐中，也可以在高压釜中加热或加压。

在步骤 3，将熟化了的氢氧化铝悬浮液过滤。

在步骤 4，将过滤了的氢氧化铝料团用水洗涤，以除去不合乎需要的杂质。

在步骤 5，将洗涤过的氢氧化铝干燥；得到一种氢氧化铝粉末。干燥是在避免失去结合水的温度下实施的。

在另一项实施中，氢氧化铝是带有逆向混合下制备的，采用以下的步骤：

1’. 将硫酸铝和一种碱在 pH 为 6～8.5 范围内，在一个有逆向混合的搅拌反应器中温度为 50℃～95℃的范围内混合；

2’. 在 pH 为 9～11 范围内、温度为 60℃～90℃的范围熟化；

3’. 过滤；

4’. 洗涤；及

5’. 干燥。

在沉淀步骤 1'，基本使用硫酸铝作为铝源．选择这种起始化合物生成的氢氧化铝具有合乎需要性质，该氢氧化铝是在有逆向混合的反应器中制备的．

上述碱源可以是氢氧化钠；也可以是一种碱性的铝化合物．在这个有逆向混合的实施中优选使用氢氧化钠或铝酸钠．

通常这些反应物以水溶液的形式使用．

通过控制 pH 可部分地得到合乎需要的氢氧化铝沉淀，因此该 pH 必须在 6～8.5 的范围，优选在 6.5～8.5 的范围，更优选在 6.5～7 的范围．通常这是通过选择引入反应器的反应物的流量和浓度来控制的．

还可部分地通过控制温度得到合乎需要的氢氧化铝沉淀，该温度必须在 50℃～95℃的范围，优选在 50℃～70℃的范围．

在沉淀的过程中形成了一种氢氧化铝的悬浮液．

在沉淀的过程中反应器有逆向混合搅动．这意味着反应器中的产物即氢氧化铝与继续进入反应器的起始反应物及在反应器中已生成的氢氧化铝相接触．为此目的，可使用任何类型备有搅动动力如船舶螺旋桨、倾斜桨片或 Rushton 涡轮的反应器．

在步骤 2' 熟化所得到的在水中分散的氢氧化铝．在用逆向混合生成合乎需要的氢氧化铝时，此步骤 2' 是一个关键要点。此熟化步骤在于将步骤 1' 的悬浮液贮存在 pH 范围为 9～11、温度范围为 60℃～90℃储罐中．熟化时间一般至少为 10 分钟．

在熟化期间，pH 通过加碱来控制；碱可以是铝酸钠或氢氧化钠，优选氢氧化钠．

优选在熟化期间搅动上述分散体．

步骤 3'、4' 和 5' 采用本技术领域的技术人员知道的传统的方法实施，如使用步骤 3、4 和 5 中叙述的方法．

最后，本发明涉及上文说明的或由上述方法得到的氢氧化铝用于制备铝基催化剂或催化剂载体．

本技术领域的技术人员了解这种制备，该制备一般是氢氧化铝成形，然后煅烧。

上述成形可使用任何已知的方法实施，如混合/挤出、滴成形（油滴成形）、粒化、压缩或雾化。

然后，将成形的氢氧化铝在温度可以为 300℃～1000℃的范围，优选为 500℃～800℃的范围煅烧.

本发明氢氧化铝在制备催化剂或催化剂载体方面的主要优点是它的使用能够使催化剂或催化剂载体中的大孔比率得到控制. 使用这种氢氧化铝事实上可以避免在催化剂或催化剂载体的氧化铝中存在中孔或大孔. 术语“大孔”是指直径高于中值直径值的全部孔，优选高于中值直径加 30Å 的值的全部孔. 中值直径是由孔分布曲线定义的，微孔分布曲线是用汞测定空隙度得到的；中值直径对应于该曲线的拐点（即体积曲线在该直径的导数=f(直径)通过最大值的直径）.

下列实施例对本发明加以说明而不以任何方式限制其保护范围.

实施例

实施例 1，本发明

步骤 1：沉淀

使用直径 DN25 的优选静态 Lightnin 混合器.

在反应器中，以下文标明的浓度和流量加入下列反应物:

- 硫酸铝 22.75g/l 500 l/h
- 铝酸钠 290 g/l 86 l/h

温度维持在 60℃.

在静态混合器的出口 pH 是 9，氢氧化铝的浓度是 60 g/l.

步骤 2：熟化

将上述所得氢氧化铝引入到一个搅拌反应器中，其中搅拌动力是一个螺旋桨，搅拌功率是 500 W/m^3. 该反应器的体积是 120 升.

再间断地加入 290 g/l 的铝酸钠以维持 pH 是 9，熟化温度是 90℃，周期是 3 小时.

步骤 3、4 和 5

然后上述氢氧化铝过滤并用水洗涤，洗涤用水的数量是约 30－40 l/kg 氢氧化铝.

然后此氢氧化铝喷雾干燥，出口温度是 115℃.

结果

所得氢氧化铝具有下列特征:

- 主要结晶性状：勃姆石；
- 勃姆石数量：75%（重量）；

- 微晶尺寸：45Å；
- 在1000℃的灼烧损失：23%（重量）；
- 孔体积：0.75 cm^3/g；
- 孔直径：91Å；
- 比表面：325m^2/g.

该氢氧化铝的分散性是由一台 Sedigraph 5000 ET 使用下面定义的规程测定的．更精确地，46.4 g 氢氧化铝和一种含 3.15 g 硝酸及 38.64 g 去离子水的溶液混合 30 分钟．所得浆液在 1000℃有 59.5%重量的灼烧损失．该浆料用去离子水稀释到 100 g/l，所得分散体用适中功率的超声波（用波长 5mm，功率为 100 瓦 2 分钟）匀化．最后，上述分散体用一台 Sedigraph 仪在上述沉降条件下分析．

粒度尺寸分析由图 1 表明．可以看到用 Sedigraph 仪测定的尺寸小于 0.3μm 微粒的质量百分数是 92%．这种氢氧化铝是高度可分散的．

比较实施例 2

步骤 1：沉淀

使用一个搅拌反应器，其中搅拌动力是一个螺旋桨，搅拌功率是 500 W/m^3．该反应器的体积是 12 升；它用一个水位调节器连续运行．

以下文标明的浓度和流量加入下列反应物：

- 硫酸铝　　22.75g/l　　52.5 l/h
- 铝酸钠　　290 g/l　　8.75 l/h

温度维持在 60℃．

通过控制反应物流量值保持 pH 是 9，氢氧化铝的最终浓度是约 60 g/l．

步骤 2：熟化

这一步骤与实施例 1 的相同．

步骤 3、4 和 5

然后如实施例 1 将此氢氧化铝过滤、洗涤并干燥．

结果

所得氢氧化铝具有下列特征：

- 主要结晶性状：勃姆石；
- 勃姆石数量：75%（重量）；
- 微晶尺寸：45Å；

- 总孔体积：0.65 cm^3/g；
- 孔直径：80Å；
- 比表面：310m^2/g.

该氢氧化铝的分散性是由一台 Sedigraph 5000 ET 使用实施例 1 定义的规程测定的.

粒度尺寸分析由图 1 表明. 可以看到用 Sedigraph 仪测定的尺寸小于 0.3μm 微粒的重量百分数是 71%.

图 1: [图中文字翻译]

poids cumule en % 累计重量，%

hydrate selon exemple 1 实施例 1 的氢氧化铝

hydrate selon exemple 2 (comp) 实施例 2（比较）的氢氧化铝

diametre de sphere equivalent(m) 等效球体直径(m)

比较实施例 3

步骤 1'：沉淀

在 3 升搅拌反应器中加入下列反应物:

- 含 142 g/l Al_2O_3 的铝酸钠溶液，流量 4.8 l/h;
- 含 80 g/l Al_2O_3 的硫酸铝溶液，流量接近 3.8 l/h；及
- 水，流量为 8.8 l/h.

温度维持在 60℃.

使用硫酸铝的流量值调节反应器的 pH 值接近 9.

步骤 2'：熟化

这一步骤与实施例 1 的相同.

步骤 3'、4' 和 5'

然后如实施例 1 将此氢氧化铝过滤、洗涤并干燥.

该氢氧化铝的分散性是由一台 Sedigraph 5000 ET 使用实施例 1 定义的规程测定的. 可以看到用 Sedigraph 仪测定的尺寸小于 0.3μm 微粒的质量百分数是 72%.

比较实施例 4

步骤 1'：沉淀

在 3 升搅拌反应器中加入下列反应物:

- 含 142 g/l Al_2O_3 的铝酸钠溶液，流量 4.8 l/h;
- 含 80 g/l Al_2O_3 的硝酸铝溶液，流量接近 3.8 l/h; 及
- 水，流量为 8.8 l/h.

温度维持在 60℃.

使用硫酸铝的流量值调节反应器的 pH 值接近 7.

步骤 2': 熟化

这一步骤与实施例 1 的相同.

步骤 3'、4' 和 5'

然后如实施例 1 将此氢氧化铝过滤、洗涤并干燥.

结果

所得氢氧化铝晶体尺寸是 402Å.

该氢氧化铝的分散性是由一台 Sedigraph 5000 ET 使用实施例 1 定义的规程测定的. 可以看到用 Sedigraph 仪测定的尺寸小于 0.3□m 的微粒质量百分数是 68%.

实施例 5, 根据本发明

步骤 1': 沉淀

在 3 升搅拌反应器中加入下列反应物:

- 含 142 g/l Al_2O_3 的铝酸钠溶液，流量 4.8 l/h;
- 含 80 g/l Al_2O_3 的硫酸铝溶液，流量接近 5 l/h; 及
- 水，流量为 8.8 l/h.

温度维持在 60℃.

使用硫酸铝的流量值调节反应器的 pH 值接近 7.

步骤 2': 熟化

这一步骤与实施例 1 的相同.

步骤 3'、4' 和 5'

然后如实施例 1 将此氢氧化铝过滤、洗涤并干燥.

结果

所得氢氧化铝晶体尺寸是 35Å，及比表面是 321m^2/g.

该氢氧化铝的分散性是由一台 Sedigraph 5000 ET 使用实施例 1 定义的规程测定的. 可以看到用 Sedigraph 仪测定的尺寸小于 0.3μm 的微粒质量百分数是 81%. 这种氢氧化铝是高度可分散的.

实施例 6, 根据本发明

步骤 1'：沉淀

在 3 升搅拌反应器中加入下列反应物：

- 含 356 g/l Al_2O_3 的铝酸钠溶液，流量 4.5 l/h；
- 含 110 g/l Al_2O_3 的硫酸铝溶液，流量接近 7 l/h；及
- 水，流量为 8.8 l/h.

温度维持在 60℃.

使用硫酸铝的流量值调节反应器的 pH 值接近 7.

步骤 2'：熟化

这一步骤与实施例 1 的相同.

步骤 3'、4' 和 5'

然后如实施例 1 将此氢氧化铝过滤、洗涤并干燥.

结果

所得氢氧化铝晶体尺寸是 32Å，及比表面是 345m^2/g.

该氢氧化铝的分散性是由一台 Sedigraph 5000 ET 使用实施例 1 定义的规程测定的. 可以看到用 Sedigraph 仪测定的尺寸小于 0.3μm 的微粒质量百分数是 82%. 这种氢氧化铝是高度可分散的.