



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108483473 A

(43)申请公布日 2018.09.04

(21)申请号 201810595002.8

C01B 33/12(2006.01)

(22)申请日 2018.06.11

C01B 33/141(2006.01)

(71)申请人 国家能源投资集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区安定门西滨河
路22号

申请人 中国神华煤制油化工有限公司
中国神华煤制油化工有限公司上海
研究院

(72)发明人 桑磊 舒歌平 章序文 王洪学

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 韩建伟 金田蕴

(51)Int.Cl.

C01F 7/24(2006.01)

C01F 7/02(2006.01)

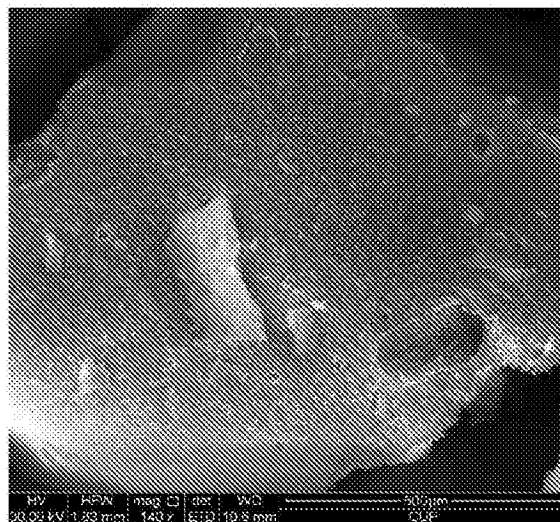
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料及其
制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料及其制备方法。该制备方法主要包括将氧化铝溶胶、氧化硅溶胶和复合模板剂混合、凝胶、老化、干燥并焙烧,复合模板剂包括至少一种介孔模板剂、至少一种粒径大于50nm并小于 $1\mu\text{m}$ 的大孔模板剂和至少一种粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的超大孔模板剂;介孔模板剂、大孔模板剂、超大孔模板剂和硅铝氧化物的重量比为 $0.1\sim 2.0:0.1\sim 0.7:0.001\sim 0.1:1$ 。本发明制备的材料,具有超大孔、大孔和介孔复合的多级孔道结构,并且不含微孔,具有较大的孔体积和比表面积,可用于制备水处理吸附材料和重质原油、煤直接液化重油等较高分子量的油品加工催化剂载体材料。



1. 一种介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的制备方法, 主要包括将氧化铝溶胶、氧化硅溶胶和复合模板剂混合、凝胶、老化、干燥并焙烧, 其特征在于, 所述复合模板剂包括至少一种介孔模板剂、至少一种粒径大于50nm并小于1 μ m的大孔模板剂和至少一种粒径大于1 μ m的超大孔模板剂; 所述介孔模板剂、大孔模板剂、超大孔模板剂和硅铝氧化物的重量比为0.1~2.0:0.1~0.7:0.001~0.1:1。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述氧化铝溶胶采用有机铝源或者无机铝源制备得到, 所述有机铝源或者无机铝源选自异丙醇铝、仲丁醇铝、硝酸铝、氯化铝、铝溶胶和拟薄水铝石粉组成的组中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述氧化硅溶胶采用有机硅源或者无机硅源制备得到, 所述有机硅源或者无机硅源选自正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸丁酯、硅酸钠和硅溶胶组成的组中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述介孔模板剂选自自由聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段聚合物、聚乙二醇、十二烷基胺、十六烷基三甲基溴化铵、月桂酸、硬脂酸、脂肪醇聚氧乙烯醚、淀粉和蔗糖组成的组中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段聚合物为分子式为[PEO]₂₀[PPO]₇₀[PEO]₂₀的Pluronic P123。

6. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述大孔模板剂选自自由聚苯乙烯微球、聚甲基丙烯酸甲酯微球、聚丙烯酸正丁酯微球、聚丙烯酸异辛酯微球、炭颗粒和沥青颗粒组成的组中的一种或多种, 所述大孔模板剂的粒径为50~5000nm。

7. 根据权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 所述大孔模板剂为聚苯乙烯微球和/或聚甲基丙烯酸甲酯微球, 所述大孔模板剂的粒径为50~1500nm。

8. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述超大孔模板剂选自自由木纤维丝、碳纤维丝和聚合物纤维丝组成的组中的一种或多种, 所述超大孔模板剂的直径为1~50 μ m, 长度为0.1~5mm。

9. 根据权利要求8所述的制备方法, 其特征在于, 所述超大孔模板剂为直径1~30 μ m, 长度0.5~4mm的阔叶木纤维丝。

10. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 具体包括以下步骤:

制备氧化铝溶胶, 先后或者同时引入所述介孔模板剂、所述大孔模板剂和所述超大孔模板剂, 混合成均匀的氧化铝溶胶-模板剂浆液, 然后引入硅源混合成均匀的氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-模板剂浆液, 再经凝胶、老化、干燥, 焙烧, 即得所述介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料; 或者

制备氧化铝溶胶, 先后或者同时引入所述介孔模板剂、所述大孔模板剂和所述超大孔模板剂, 混合成均匀的氧化铝溶胶-模板剂浆液, 然后经凝胶、老化、干燥, 焙烧, 即得介孔-大孔复合孔结构氧化铝材料, 然后通过浸渍法引入硅源, 再经凝胶、老化、干燥, 焙烧, 即得所述介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料; 或者

制备氧化硅溶胶, 先后或者同时引入所述介孔模板剂、所述大孔模板剂和所述超大孔模板剂, 混合成均匀的氧化硅溶胶-模板剂浆液, 然后经凝胶、老化、干燥, 焙烧, 即得介孔-大孔复合孔结构氧化硅材料, 然后通过浸渍法引入铝源, 再经凝胶、老化、干燥, 焙烧, 即得所述介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料; 或者

制备氧化铝溶胶,引入所述介孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-介孔模板剂浆液,然后引入硅源混合成均匀的氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-介孔模板剂浆液,先后或者同时与所述大孔模板剂、超大孔模板剂混合均匀,或者与所述介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂组成的复合模板剂混合均匀,得到介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的前驱体浆液,即氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-模板剂浆液,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得所述介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

分别制备氧化铝溶胶和氧化硅溶胶,将所述氧化铝溶胶和氧化硅溶胶混合均匀,得到氧化铝-氧化硅溶胶,然后先后或者同时引入所述介孔模板剂、所述大孔模板剂和所述超大孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-模板剂浆液,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得所述介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

制备氧化铝溶胶,引入所述介孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-介孔模板剂浆液,经凝胶、老化、干燥得到介孔氧化铝前驱体粉料;制备氧化硅溶胶,引入所述介孔模板剂,混合成均匀的氧化硅溶胶-介孔模板剂浆液,经凝胶、老化、干燥得到介孔氧化硅前驱体粉料;将所述介孔氧化铝前驱体粉料、所述介孔氧化硅前驱体粉料和所述大孔模板剂和所述超大孔模板剂通过混捏、成型、干燥、焙烧,即得所述介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

分别制备氧化铝溶胶和氧化硅溶胶,将所述氧化铝溶胶和氧化硅溶胶混合均匀,得到氧化铝-氧化硅溶胶,引入所述介孔模板剂,混合成均匀的氧化铝-氧化硅溶胶-介孔模板剂浆液,经凝胶、老化、干燥得到介孔硅铝氧化物前驱体粉料,然后将所述介孔硅铝氧化物前驱体粉料与所述大孔模板剂和所述超大孔模板剂通过混捏、成型、干燥、焙烧,即得所述介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。

11. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述老化的条件为在密闭容器中于室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下静置1 ~ 48 小时,优选室温下静置12 ~ 24 小时;所述焙烧的条件为在空气氛围中先于200 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下焙烧1 ~ 5 小时,然后再于400 $\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下焙烧1 ~ 12 小时。

12. 一种介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料,其特征在于,由如权利要求1至11中任一项所述的制备方法制备得到。

13. 根据权利要求12所述的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料,其特征在于,所述介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料同时具有孔径大于 $1\mu\text{m}$ 的超大孔、孔径在50nm $\sim 1\mu\text{m}$ 间的大孔和孔径在2 $\sim 30\text{nm}$ 的介孔复合的多级孔道结构,并且不含微孔,所述超大孔的孔壁有球形大孔孔道和介孔孔道,所述球形大孔间通过大孔孔窗或介孔相连通;所述介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的比表面积大于 $180\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.5\sim 2\text{cm}^3/\text{g}$ 。

介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料领域,具体而言,涉及一种介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 多孔硅铝氧化物是一种化工行业中应用广泛的催化剂或催化剂载体材料,还可用于气体吸附材料和水处理吸附材料等领域。

[0003] 传统的硅铝多孔硅铝氧化物多为微孔材料,孔体积较小,在重质原油、煤直接液化重油等较大分子参加的化学反应以及大容量吸附材料方面的应用受到限制。合成具有较大孔径、大孔体积的硅铝氧化物,特别是含有两种以上孔尺寸的多级孔道结构的介孔-大孔硅铝氧化物引起了广大材料学研究者的兴趣。

[0004] 具有较大的孔径和孔体积的催化剂,能够减少大分子反应遇到的扩散阻力,容纳更多的积炭、金属沉积物等;从而使催化剂内表面得到更为有效的利用,催化剂的活性和寿命得到提高。

[0005] 研究发现,使用模板法制备多级孔道结构的介孔-大孔无机氧化物材料是一种简单易行的方法,但只使用一种大孔模板剂制备的无机氧化物材料往往比表面积较小,大孔孔道贯通性不好。例如,中国专利(CN201110315447)公开了一种介孔-大孔复合结构金属氧化物材料及其制备方法,该专利先用葡萄糖、水和十六烷基三甲基溴化铵制备炭球,在以炭球为大孔模板剂制备了介孔-大孔复合结构金属氧化物材料,该材料的扫描电镜照片显示脱除炭球形成了“囊泡状”大孔孔道,但是大孔孔道贯通性不好。

[0006] 以聚合物微球组装的胶晶为模板制备的三维有序大孔无机材料因其具有大孔孔径灵活可调、大孔孔道三位贯通的优点受到材料研究者的关注,但由于胶晶模板的制备条件较为苛刻,制备过程中无机材料前驱体往胶晶模板中的填充较困难,制备的三维有序大孔无机材料由于其反Opal结构而强度较低,多用于光催化材料等领域的研究,在石油化工行业应用还很有限。例如,物理化学学报(2006,22(7):831-835)采用胶晶模板法制得了有序大孔氧化铝,但其孔壁较薄,强度较低,易碎。石油炼制与化工(1997,28(1):44-47)采用炭黑粉为扩孔剂,制备出双峰孔径分布的氧化铝载体。但是炭黑粉的粒径不均一,制备的氧化铝载体孔的直径难以控制。

发明内容

[0007] 本发明旨在提供一种介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料及其制备方法,以解决现有技术中制备的硅铝氧化物独石材料的介孔、大孔的孔径分布和介孔、大孔孔径不能灵活调控以及大孔的贯通性不好的问题。

[0008] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的制备方法。该制备方法主要包括将氧化铝溶胶、氧化硅溶胶和复合模板剂混合、凝胶、老化、干燥并焙烧,复合模板剂包括至少一种介孔模板剂、至少一种粒径大于

50nm并小于1 μ m的大孔模板剂和至少一种粒径大于1 μ m的超大孔模板剂;介孔模板剂、大孔模板剂、超大孔模板剂和硅铝氧化物的重量比为0.1~2.0:0.1~0.7:0.001~0.1:1。

[0009] 进一步地,氧化铝溶胶采用有机铝源或者无机铝源制备得到,有机铝源或者无机铝源选自自由异丙醇铝、仲丁醇铝、硝酸铝、氯化铝、铝溶胶和拟薄水铝石粉组成的组中的一种或多种。

[0010] 进一步地,氧化硅溶胶采用有机硅源或者无机硅源制备得到,有机硅源或者无机硅源选自自由正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸丁酯、硅酸钠和硅溶胶组成的组中的一种或多种。

[0011] 进一步地,介孔模板剂选自自由聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段聚合物、聚乙二醇、十二烷基胺、十六烷基三甲基溴化铵、月桂酸、硬脂酸、脂肪醇聚氧乙烯醚、淀粉和蔗糖组成的组中的一种或多种。

[0012] 进一步地,聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段聚合物为分子式为[PEO]₂₀[PPO]₇₀[PEO]₂₀的Pluronic P123。

[0013] 进一步地,大孔模板剂选自自由聚苯乙烯微球、聚甲基丙烯酸甲酯微球、聚丙烯酸正丁酯微球、聚丙烯酸异辛酯微球、炭颗粒和沥青颗粒组成的组中的一种或多种,大孔模板剂的粒径为50~5000nm。

[0014] 进一步地,大孔模板剂为聚苯乙烯微球和/或聚甲基丙烯酸甲酯微球,大孔模板剂的粒径为50~1500nm。

[0015] 进一步地,超大孔模板剂选自自由木纤维丝、碳纤维丝和聚合物纤维丝组成的组中的一种或多种,超大孔模板剂的直径为1~50 μ m,长度为0.1~5mm。

[0016] 进一步地,超大孔模板剂为直径1~30 μ m,长度0.5~4mm的阔叶木纤维丝。

[0017] 进一步地,具体包括以下步骤:

[0018] 制备氧化铝溶胶,先后或者同时引入介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-模板剂浆液,然后引入硅源混合成均匀的氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-模板剂浆液,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0019] 制备氧化铝溶胶,先后或者同时引入介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-模板剂浆液,然后经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构氧化铝材料,然后通过浸渍法引入硅源,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0020] 制备氧化硅溶胶,先后或者同时引入介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂,混合成均匀的氧化硅溶胶-模板剂浆液,然后经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构氧化硅材料,然后通过浸渍法引入铝源,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0021] 制备氧化铝溶胶,引入介孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-介孔模板剂浆液,然后引入硅源混合成均匀的氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-介孔模板剂浆液,先后或者同时与大孔模板剂、超大孔模板剂混合均匀,或者与介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂组成的复合模板剂混合均匀,得到介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的前驱体浆液,即氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-模板剂浆液,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅

铝氧化物材料;或者

[0022] 分别制备氧化铝溶胶和氧化硅溶胶,将氧化铝溶胶和氧化硅溶胶混合均匀,得到氧化铝-氧化硅溶胶,然后先后或者同时引入介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-模板剂浆液,再经凝胶、老化、干燥、焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0023] 制备氧化铝溶胶,引入介孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-介孔模板剂浆液,经凝胶、老化、干燥得到介孔氧化铝前驱体粉料;制备氧化硅溶胶,引入介孔模板剂,混合成均匀的氧化硅溶胶-介孔模板剂浆液,经凝胶、老化、干燥得到介孔氧化硅前驱体粉料;将介孔氧化铝前驱体粉料、介孔氧化硅前驱体粉料和大孔模板剂和超大孔模板剂通过混捏、成型、干燥、焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0024] 分别制备氧化铝溶胶和氧化硅溶胶,将氧化铝溶胶和氧化硅溶胶混合均匀,得到氧化铝-氧化硅溶胶,引入介孔模板剂,混合成均匀的氧化铝-氧化硅溶胶-介孔模板剂浆液,经凝胶、老化、干燥得到介孔硅铝氧化物前驱体粉料,然后将介孔硅铝氧化物前驱体粉料与大孔模板剂和超大孔模板剂通过混捏、成型、干燥、焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。

[0025] 进一步地,老化的条件为在密闭容器中于室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下静置1 ~ 48 小时,优选室温下静置12 ~ 24 小时;焙烧的条件为在空气氛围中先于 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下焙烧1 ~ 5 小时,然后再于 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下焙烧1 ~ 12 小时。

[0026] 根据本发明的另一方面,提供了一种介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。该介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料由上述制备方法制备得到。

[0027] 进一步地,介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料同时具有孔径大于 $1\mu\text{m}$ 的超大孔、孔径在 $50\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 间的大孔和孔径在 $2\sim 30\text{nm}$ 的介孔复合的多级孔道结构,并且不含微孔,超大孔的孔壁有球形大孔孔道和介孔孔道,球形大孔间通过大孔孔窗或介孔相连通;介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的比表面积大于 $180\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.5\sim 2\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0028] 应用本发明的技术方案制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料,同时具有超大孔、大孔和介孔复合的多级孔道结构,并且不含微孔,具有较大的孔体积和比表面积,可用于制备水处理吸附材料和重质原油、煤直接液化重油等较高分子量的油品加工催化剂载体材料。

附图说明

[0029] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0030] 图1示出了实施例1制备的聚苯乙烯(PS)微球模板剂的电子扫描照片;

[0031] 图2示出了实施例2制备的木纤维丝模板剂的电子扫描照片;

[0032] 图3示出了实施例3制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的扫描电镜照片;

[0033] 图4示出了图3中白色方框处的高倍数扫描电镜照片;

[0034] 图5示出了图3所示硅铝氧化物材料表面某处的高倍数扫描电镜照片及其局部放大图;以及

[0035] 图6示出了比较例1不添加模板剂制备的普通硅铝复合氧化物材料的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0036] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

[0037] 根据本发明一种典型的实施方式,提供一种介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的制备方法。该制备方法主要包括将氧化铝溶胶、氧化硅溶胶和复合模板剂混合、凝胶、老化、干燥并焙烧,复合模板剂包括至少一种介孔模板剂、至少一种粒径大于50nm并小于1 μ m的大孔模板剂和至少一种粒径大于1 μ m的超大孔模板剂;介孔模板剂、大孔模板剂、超大孔模板剂和硅铝氧化物的重量比为0.1~2.0:0.1~0.7:0.001~0.1:1。

[0038] 应用本发明的技术方案制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料,同时具有超大孔、大孔和介孔复合的多级孔道结构,并且不含微孔,具有较大的孔体积和比表面积,可用于制备水处理吸附材料和重质原油、煤直接液化重油等较高分子量的油品加工催化剂载体材料。本发明材料的大孔孔道贯通性好主要是通过两个方面实现,一是大孔模板颗粒通过与长条形的超大孔模板剂接触具有类型架桥的作用,使得焙烧去除模板剂后的材料大孔孔道贯通性好;二是仅使用大孔模板剂时,大孔模板剂颗粒间接触面小,且容易被硅铝氧化物隔离,使得制得材料的大孔孔道贯通性不好,甚至产生较多孤立封闭的大孔孔道,而再加入介孔模板剂后,将有部分介孔模板剂吸附到大孔模板剂上,把相邻的大孔模板剂颗粒连接起来,使得大孔模板剂颗粒间接触面变大,焙烧后制得的材料的大孔孔道贯通性提高。

[0039] 根据本发明一种典型的实施方式,氧化铝溶胶采用有机铝源或者无机铝源制备得到,有机铝源或者无机铝源选自由异丙醇铝、仲丁醇铝、硝酸铝、氯化铝、铝溶胶和拟薄水铝石粉组成的组中的一种或多种。根据本发明一种典型的实施方式,氧化硅溶胶采用有机硅源或者无机硅源制备得到,有机硅源或者无机硅源选自由正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸丁酯、硅酸钠和硅溶胶组成的组中的一种或多种。优选的,介孔模板剂选自自由聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段聚合物、聚乙二醇、十二烷基胺、十六烷基三甲基溴化铵、月桂酸、硬脂酸、脂肪醇聚氧乙烯醚、淀粉和蔗糖组成的组中的一种或多种;更优选的,聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段聚合物为分子式为[PEO]₂₀[PPO]₇₀[PEO]₂₀的Pluronic P123。

[0040] 优选的,大孔模板剂选自自由聚苯乙烯微球、聚甲基丙烯酸甲酯微球、聚丙烯酸正丁酯微球、聚丙烯酸异辛酯微球、炭颗粒和沥青颗粒组成的组中的一种或多种,大孔模板剂的粒径为50~5000nm。采用上述大孔模板剂,具有模板剂颗粒大小较均匀,并且可以灵活调节模板剂粒径的优点。

[0041] 更优选的,大孔模板剂的粒径为50~1500nm,大孔模板剂为聚苯乙烯微球和/或聚甲基丙烯酸甲酯微球,其粒径在大范围内可调且粒径非常均一,其可用乳液聚合法、分散聚合法等方法合成,通过改变聚合反应的原料配比、反应条件等,可以得到需要粒径的微球。聚合反应的具体操作过程和条件可采用公知技术。

[0042] 优选的,超大孔模板剂选自自由木纤维丝、碳纤维丝和聚合物纤维丝组成的组中的一种或多种,超大孔模板剂的直径为1~50 μ m,长度为0.1~5mm。采用上述超大孔模板剂,具

有原料价廉易得,模板剂尺寸可以调节的优点。

[0043] 优选的,超大孔模板剂为直径 $1\sim 30\mu\text{m}$,长度 $0.5\sim 4\text{mm}$ 的阔叶木纤维丝。

[0044] 本发明中硅铝溶胶的引入方式既可先后分别引入也可一步共溶胶引入,几种模板剂在制备硅铝氧化物过程中可以依次加入,也可一次加入,根据本发明一种典型的实施方式,具体包括以下步骤:

[0045] 制备氧化铝溶胶,先后或者同时引入介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-模板剂浆液,然后引入硅源混合成均匀的氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-模板剂浆液,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0046] 制备氧化铝溶胶,先后或者同时引入介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-模板剂浆液,然后经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构氧化铝材料,然后通过浸渍法引入硅源,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0047] 制备氧化硅溶胶,先后或者同时引入介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂,混合成均匀的氧化硅溶胶-模板剂浆液,然后经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构氧化硅材料,然后通过浸渍法引入铝源,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0048] 制备氧化铝溶胶,引入介孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-介孔模板剂浆液,然后引入硅源混合成均匀的氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-介孔模板剂浆液,先后或者同时与大孔模板剂、超大孔模板剂混合均匀,或者与介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂组成的复合模板剂混合均匀,得到介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的前驱体浆液,即氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-模板剂浆液,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0049] 分别制备氧化铝溶胶和氧化硅溶胶,将氧化铝溶胶和氧化硅溶胶混合均匀,得到氧化铝-氧化硅溶胶,然后先后或者同时引入介孔模板剂、大孔模板剂和超大孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-氧化硅溶胶-模板剂浆液,再经凝胶、老化、干燥,焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0050] 制备氧化铝溶胶,引入介孔模板剂,混合成均匀的氧化铝溶胶-介孔模板剂浆液,经凝胶、老化、干燥得到介孔氧化铝前驱体粉料;制备氧化硅溶胶,引入介孔模板剂,混合成均匀的氧化硅溶胶-介孔模板剂浆液,经凝胶、老化、干燥得到介孔氧化硅前驱体粉料;将介孔氧化铝前驱体粉料、介孔氧化硅前驱体粉料和大孔模板剂和超大孔模板剂通过混捏、成型、干燥、焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料;或者

[0051] 分别制备氧化铝溶胶和氧化硅溶胶,将氧化铝溶胶和氧化硅溶胶混合均匀,得到氧化铝-氧化硅溶胶,引入介孔模板剂,混合成均匀的氧化铝-氧化硅溶胶-介孔模板剂浆液,经凝胶、老化、干燥得到介孔硅铝氧化物前驱体粉料,然后将介孔硅铝氧化物前驱体粉料与大孔模板剂和超大孔模板剂通过混捏、成型、干燥、焙烧,即得介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。

[0052] 优选的,老化的条件为在密闭容器中于室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下静置 $1\sim 48$ 小时,优选室温下静置 $12\sim 24$ 小时;焙烧的条件为在空气氛围中先于 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 $1\sim 5$ 小时,然后再

于400~800℃下焙烧1~12小时。进一步优选的,老化条件为在密闭容器中于室温下静置24小时,焙烧的条件为:空气氛围中以1℃/min的升温速率升至300℃,300℃下焙烧3小时,再以1℃/min的升温速率升至550℃,550℃下焙烧6小时。

[0053] 根据本发明一种典型的实施方式,提供一种介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。该介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料由上述制备方法制备得到。

[0054] 优选的,介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料同时具有孔径大于1μm的超大孔、孔径在50nm~1μm间的大孔和孔径在2~30nm的介孔复合的多级孔道结构,并且不含微孔,具有较大的孔体积和比表面积,超大孔的孔壁有球形大孔孔道和介孔孔道,球形大孔间通过大孔孔窗或介孔相连通;介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的比表面积大于180m²/g,孔体积为0.5~2cm³/g。

[0055] 下面将结合实施例进一步说明本发明的有益效果。

[0056] 实施例1

[0057] PS微球模板剂的合成

[0058] 取875ml水、0.884g乳化剂苯乙烯磺酸钠和0.567g稳定剂碳酸氢钠加入到反应器中,搅拌下升温到75℃,然后加入125ml苯乙烯,继续搅拌1小时,加入0.567g引发剂过二硫酸钾,维持温度75℃下搅拌18小时,即得到单分散的PS微球悬浮液。通过扫描电镜(SEM)对合成的PS微球的形貌进行了表征,如图1所示。可以看到,合成的PS微球球形度较好,粒度较为均一,通过SEM测量其平均粒径为130nm。其他粒径的PS微球可通过调节物料配比或反应条件获得。

[0059] 实施例2

[0060] 木纤维丝模板剂的制备

[0061] 取一定量的商品阔叶木纤维板加水放入打浆机中破碎,得到木纤维丝悬浮液,质量分数约为0.5%。为了观察其形貌,使用SEM进行了表征,如图2所示。可以看出,得到的木纤维丝长短不一,其长度集中分布于0.6~3.6mm之间,直径在1~30μm之间。

[0062] 实施例3

[0063] 介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的制备1

[0064] 将24.50g拟薄水铝石粉分散于328g去离子水中,在80℃下搅拌滴加1mol/L的硝酸溶液约34ml进行解胶,得到氧化铝溶胶。取17.49g非离子表面活性剂P123(平均分子量5800g/mol)加入该氧化铝溶胶中,搅拌下加入正硅酸乙酯(TEOS)2.18g,快速搅拌混合3小时,得到浆液A;

[0065] 将41.8g实施例1中制备的PS微球悬浮液(PS微球平均粒径约为130nm,PS微球与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为20%)与0.42g阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵CTAB(CTAB与PS微球的质量比约为10%) 在60℃下搅拌混合1小时,得到浆液B;

[0066] 将83.9g实施例2中制备的阔叶木纤维丝悬浮液(阔叶木纤维丝与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为2%)与3.13g P123在60℃下搅拌混合1小时,得到浆液C;

[0067] 浆料B与浆料C混合搅拌0.5小时后滴加到浆料A中,60℃条件下继续搅拌10小时,得到料液D。继续搅拌下滴加约26ml硝酸铝溶液(浓度约1mol/L)到D中,生成乳白色凝胶。

[0068] 将生成的凝胶装入密封聚四氟乙烯瓶中在室温下老化24小时,然后倒入蒸发皿中放入烘箱在50℃下通风干燥为干胶,然后放入马弗炉中以1℃/min的升温速率从室温升至300℃,恒温焙烧3小时,然后再以1℃/min的升温速率升至550℃,恒温焙烧6小时,得到介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。制备过程中介孔模板剂(包括P123和CTAB)、大孔模板剂(PS微球)、超大孔模板剂(阔叶木纤维丝)与制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为1:0.2:0.02:1。

[0069] 低温氮吸附法测的其BET比表面积为238.6m²/g,孔体积为1.11cm³/g,平均孔径为18.58nm,孔径分布约10~25nm之间,并且不含微孔。水滴定法测的总孔体积为1.56cm³/g。通过扫描电镜可以明显观察到其表面有很多大孔孔道,其中可能由木纤维丝模板剂脱除后形成的超大孔孔径约为1~32μm,可能由PS微球模板剂脱除后形成的球形大孔孔径约为60~125nm,并且可以观察到超大孔的孔壁表面有球形大孔孔道,球形大孔间的贯通性也很好,如图3~5所示。所得硅铝氧化物材料不含微孔,介孔占总孔体积的约71%,大孔约占29%。

[0070] 实施例4

[0071] 介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的制备2

[0072] 将24.49g拟薄水铝石粉分散于328g去离子水中,在80℃下搅拌滴加1mol/L的硝酸溶液约34ml进行解胶,得到氧化铝溶胶。

[0073] 取21.06g非离子表面活性剂P123(平均分子量5800g/mol)、41.8g实施例1中制备的PS微球悬浮液(PS微球平均粒径约为130nm,PS微球与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为20%)与83.9g实施例2中制备的阔叶木纤维丝悬浮液(阔叶木纤维丝与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为2%) 在60℃下搅拌混合1小时,制得复合模板剂水溶液。

[0074] 然后在搅拌下将该复合模板剂水溶液加入该氧化铝溶胶中,搅拌1小时候后加入正硅酸乙酯(TEOS) 2.11g,然后在60℃条件下继续搅拌10小时,然后搅拌下滴加约26ml硝酸铝溶液(浓度约1mol/L),生成乳白色凝胶。

[0075] 将生成的凝胶装入密封聚四氟乙烯瓶中在室温下老化24小时,然后倒入蒸发皿中放入烘箱在50℃下通风干燥为干胶,然后放入马弗炉中以1℃/min的升温速率从室温升至300℃,恒温焙烧3小时,然后再以1℃/min的升温速率升至550℃,恒温焙烧6小时,得到介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。制备过程中介孔模板剂(P123)、大孔模板剂(PS微球)、超大孔模板剂(阔叶木纤维丝)与制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为1:0.2:0.02:1。

[0076] 低温氮吸附法测的其BET比表面积为232.0m²/g,孔体积为1.02cm³/g,平均孔径为17.51nm,孔径分布约7~25nm之间,并且不含微孔。水滴定法测的总孔体积为1.36cm³/g。通过扫描电镜可以明显观察到其表面有很多大孔孔道,其中可能由木纤维丝模板剂脱除后形成的超大孔孔径约为1~30μm,可能由PS微球模板剂脱除后形成的球形大孔孔径约为60~132nm,并且可以观察到超大孔的孔壁表面有球形大孔孔道,球形大孔间的贯通性也很好。所得硅铝氧化物材料不含微孔,介孔占总孔体积的约75%,大孔约占25%。

[0077] 实施例5

[0078] 介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的制备3

[0079] 将24.52g拟薄水铝石粉分散于328g去离子水中,在80℃下搅拌滴加1mol/L的硝酸溶液约33.6ml进行解胶,得到氧化铝溶胶。

[0080] 取2.18g非离子表面活性剂P123(平均分子量5800g/mol)、41.8g PS微球悬浮液(PS微球平均粒径74nm,PS微球与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为20%)与83.9g实施例2中制备的阔叶木纤维丝悬浮液(阔叶木纤维丝与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为2%) 在60℃下搅拌混合1小时,制得复合模板剂水溶液。

[0081] 然后在搅拌下将该复合模板剂水溶液加入该氧化铝溶胶中,搅拌1小时候后加入正硅酸乙酯(TEOS) 2.11g,然后在60℃条件下继续搅拌10小时,然后搅拌下滴加约26ml硝酸铝溶液(浓度约1mol/L),生成乳白色凝胶。

[0082] 将生成的凝胶装入密封聚四氟乙烯瓶中在室温下老化24小时,然后倒入蒸发皿中放入烘箱在50℃下通风干燥为干胶,然后放入马弗炉中以1℃/min的升温速率从室温升至300℃,恒温焙烧3小时,然后再以1℃/min的升温速率升至550℃,恒温焙烧6小时,得到介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。制备过程中介孔模板剂(P123)、大孔模板剂(PS微球)、超大孔模板剂(阔叶木纤维丝)与制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为0.1:0.2:0.02:1。

[0083] 低温氮吸附法测的其BET比表面积为240.8m²/g,孔体积为0.38cm³/g,平均孔径为6.31nm,孔径分布约3~10nm之间,并且不含微孔。水滴定法测的总孔体积为0.59cm³/g。通过扫描电镜可以明显观察到其表面有很多大孔孔道,其中可能由木纤维丝模板剂脱除后形成的超大孔孔径约为1~29μm,可能由PS微球模板剂脱除后形成的球形大孔孔径约为50~72nm,并且可以观察到超大孔的孔壁表面有球形大孔孔道,部分球形大孔间有孔窗贯通。所得硅铝氧化物材料不含微孔,介孔占总孔体积的约64%,大孔约占36%。

[0084] 实施例6

[0085] 介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的制备4

[0086] 将24.52g拟薄水铝石粉分散于328g去离子水中,在80℃下搅拌滴加1mol/L的硝酸溶液约33.6ml进行解胶,得到氧化铝溶胶。

[0087] 取21.1g非离子表面活性剂P123(平均分子量5800g/mol)、62.8g PS微球悬浮液(PS微球平均粒径383nm,PS微球与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为30%)与83.9g实施例2中制备的阔叶木纤维丝悬浮液(阔叶木纤维丝与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为2%) 在60℃下搅拌混合1小时,制得复合模板剂水溶液。

[0088] 然后在搅拌下将该复合模板剂水溶液加入该氧化铝溶胶中,搅拌1小时候后加入正硅酸乙酯(TEOS) 2.10g,然后在60℃条件下继续搅拌10小时,然后搅拌下滴加约26ml硝酸铝溶液(浓度约1mol/L),生成乳白色凝胶。

[0089] 将生成的凝胶装入密封聚四氟乙烯瓶中在室温下老化24小时,然后倒入蒸发皿中放入烘箱在50℃下通风干燥为干胶,然后放入马弗炉中以1℃/min的升温速率从室温升至300℃,恒温焙烧3小时,然后再以1℃/min的升温速率升至550℃,恒温焙烧6小时,得到介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。制备过程中介孔模板剂(P123)、大孔模板剂(PS微球)、超大孔模板剂(阔叶木纤维丝)与制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为1:0.3:0.02:1。

[0090] 低温氮吸附法测的其BET比表面积为265m²/g,孔体积为1.16cm³/g,平均孔径为

18.12nm,孔径分布约7~25nm之间,并且不含微孔。水滴定法测的总孔体积为 $1.82\text{cm}^3/\text{g}$ 。通过扫描电镜可以明显观察到其表面有很多大孔孔道,其中可能由木纤维丝模板剂脱除后形成的超大孔孔径约为 $1\sim 30\mu\text{m}$,可能由PS微球模板剂脱除后形成的球形大孔孔径约为180~354nm,并且可以观察到超大孔的孔壁表面有球形大孔孔道,部分球形大孔间有孔窗贯通。所得硅铝氧化物材料不含微孔,介孔占总孔体积的约64%,大孔约占36%。

[0091] 实施例7

[0092] 介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的制备5

[0093] 将24.50g拟薄水铝石粉分散于328g去离子水中,在 80°C 下搅拌滴加 1mol/L 的硝酸溶液约33.6ml进行解胶,得到氧化铝溶胶。

[0094] 取21.1g非离子表面活性剂P123(平均分子量 5800g/mol)、41.7g PS微球悬浮液(PS微球平均粒径 $1\mu\text{m}$,PS微球与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为20%)与83.9g实施例2中制备的阔叶木纤维丝悬浮液(阔叶木纤维丝与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为2%) 在 60°C 下搅拌混合1小时,制得复合模板剂水溶液。

[0095] 然后在搅拌下将该复合模板剂水溶液加入该氧化铝溶胶中,搅拌1小时候后加入正硅酸乙酯(TEOS) 2.09g,然后在 60°C 条件下继续搅拌10小时,然后搅拌下滴加约26ml硝酸铝溶液(浓度约 1mol/L),生成乳白色凝胶。

[0096] 将生成的凝胶装入密封聚四氟乙烯瓶中在室温下老化24小时,然后倒入蒸发皿中放入烘箱在 50°C 下通风干燥为干胶,然后放入马弗炉中以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 300°C ,恒温焙烧3小时,然后再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 550°C ,恒温焙烧6小时,得到介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。制备过程中介孔模板剂(P123)、大孔模板剂(PS微球)、超大孔模板剂(阔叶木纤维丝)与制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为1:0.2:0.02:1。

[0097] 低温氮吸附法测的其BET比表面积为 $233\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $1.03\text{cm}^3/\text{g}$,平均孔径为17.68nm,孔径分布约8~25nm之间,并且不含微孔。水滴定法测的总孔体积为 $1.32\text{cm}^3/\text{g}$ 。通过扫描电镜可以明显观察到其表面有很多大孔孔道,其中可能由木纤维丝模板剂脱除后形成的超大孔孔径约为 $1\sim 30\mu\text{m}$,可能由PS微球模板剂脱除后形成的球形大孔孔径约为305~912nm,并且可以观察到超大孔的孔壁表面有球形大孔孔道,部分球形大孔间有孔窗贯通。所得硅铝氧化物材料不含微孔,介孔占总孔体积的约78%,大孔约占22%。

[0098] 实施例8

[0099] 介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的制备6

[0100] 将20.4g异丙醇铝分散于一定量的异丙醇水溶液中(异丙醇铝、异丙醇、水的摩尔比为1:26:3.2),在 60°C 下搅拌3.5小时,得到半透明的氧化铝溶胶。

[0101] 取2.57g介孔模板剂月桂酸、10.2g PS微球乙醇悬浮液(PS微球平均粒径74nm,PS微球与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为20%)与20.48g阔叶木纤维丝乙醇悬浮液(阔叶木纤维丝与介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为2%) 在 60°C 下搅拌混合1小时,制得复合模板剂水溶液。

[0102] 然后在搅拌下将该复合模板剂乙醇溶液加入该氧化铝溶胶中,搅拌1小时候后加入正硅酸乙酯(TEOS) 0.51g,然后在 60°C 条件下继续搅拌3小时,得到乳白色浆液。

[0103] 然后将得到的浆液装入密封聚四氟乙烯瓶中在室温下老化24小时,然后倒入蒸发

皿中放入烘箱在50℃下通风干燥为干胶,然后放入马弗炉中以1℃/min的升温速率从室温升至300℃,恒温焙烧3小时,然后再以1℃/min的升温速率升至550℃,恒温焙烧6小时,得到普通硅铝氧化物材料。

[0104] 将生成的凝胶装入密封聚四氟乙烯瓶中在室温下老化24小时,然后倒入蒸发皿中放入烘箱在50℃下通风干燥为干胶,然后放入马弗炉中以1℃/min的升温速率从室温升至300℃,恒温焙烧3小时,然后再以1℃/min的升温速率升至550℃,恒温焙烧6小时,得到介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料。制备过程中介孔模板剂(月桂酸)、大孔模板剂(PS微球)、超大孔模板剂(阔叶木纤维丝)与制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料的质量比约为0.5:0.2:0.02:1。

[0105] 低温氮吸附法测的其BET比表面积为244.3m²/g,孔体积为0.67cm³/g,平均孔径为10.97nm,孔径分布约2.2~30nm之间,并且不含微孔。水滴定法测的总孔体积为0.91cm³/g。通过扫描电镜可以明显观察到其表面有很多大孔孔道,其中可能由木纤维丝模板剂脱除后形成的超大孔孔径约为1~30μm,可能由PS微球模板剂脱除后形成的球形大孔孔径约为50~74nm,并且可以观察到超大孔的孔壁表面有球形大孔孔道,部分球形大孔间有孔窗贯通。所得硅铝氧化物材料不含微孔,介孔占总孔体积的约73%,大孔约占27%。

[0106] 比较例1

[0107] 不添加模板剂的普通硅铝复合氧化物材料的制备1

[0108] 将24.50g拟薄水铝石粉分散于一定量的去离子水中,在80℃下搅拌滴加硝酸溶液进行解胶,得到氧化铝溶胶。然后加入正硅酸乙酯(TEOS)2.10g,快速搅拌混合3小时,得到乳白色浆液。然后降温到60℃,滴加约26ml硝酸铝溶液(浓度约1mol/L)到D中,生成乳白色凝胶。

[0109] 将生成的凝胶装入密封聚四氟乙烯瓶中在室温下老化24小时,然后倒入蒸发皿中放入烘箱在50℃下通风干燥为干胶,然后放入马弗炉中以1℃/min的升温速率从室温升至300℃,恒温焙烧3小时,然后再以1℃/min的升温速率升至550℃,恒温焙烧6小时,得到普通硅铝氧化物材料。

[0110] 低温氮吸附法测的其BET比表面积为229.8m²/g,孔体积为0.36cm³/g,平均孔径为6.23nm,孔径分布约3~10nm之间,并且不含微孔。水滴定法测的总孔体积为0.37cm³/g。图6为其扫描电镜照片,没有看到明显的大孔孔道。

[0111] 比较例2

[0112] 不添加模板剂的普通硅铝复合氧化物材料的制备2

[0113] 将20.4g异丙醇铝分散于一定量的异丙醇水溶液中(异丙醇铝、异丙醇、水的摩尔比为1:26:3.2),在60℃下搅拌3.5小时,得到半透明的氧化铝溶胶。然后加入正硅酸乙酯(TEOS)0.52g,继续搅拌混合3小时,得到乳白色浆液。

[0114] 然后将得到的浆液装入密封聚四氟乙烯瓶中在室温下老化24小时,然后倒入蒸发皿中放入烘箱在50℃下通风干燥为干胶,然后放入马弗炉中以1℃/min的升温速率从室温升至300℃,恒温焙烧3小时,然后再以1℃/min的升温速率升至550℃,恒温焙烧6小时,得到普通硅铝氧化物材料。

[0115] 低温氮吸附法测的其BET比表面积为112.9m²/g,孔体积为0.10cm³/g,平均孔径为3.54nm,孔径分布约1.8~40nm之间。水滴定法测的总孔体积为0.12cm³/g。扫描电镜没有观

察到大孔孔道。

[0116] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0117] 本发明的具有介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料,其介孔孔径和大孔孔径的调整可通过改变模板剂的尺寸来控制,很容易实现,也可以通过改变硅铝溶胶的合成温度、pH值等条件来实现;其孔体积的调整可以通过模板剂的加入量来控制,也可以通过改变硅铝氧化物材料的制备条件来实现;其孔径分布可以通过调整不同模板剂的配比来控制,也可通过改变硅铝氧化物材料的制备条件来实现。而目前研究认为,介孔的产生不只是由介孔模板去除后留下的复制孔,还包括大孔模板焙烧过程中生成的气体对氧化铝前体的冲击孔及氧化铝粒子的堆积孔。与之相比,大孔则主要为大孔模板去除后留下的复制孔,孔径主要取决于大孔模板的大小、形状。

[0118] 使用本发明制备的介孔-大孔复合孔结构硅铝氧化物材料同时具有介孔孔道、大孔孔道和超大孔孔道。通过图3~5的扫描电镜照片可以明显观察到其表面有很多大孔孔道,其中可能由木纤维丝模板剂脱除后形成的超大孔孔径约为1~32 μm ,可能由PS微球模板剂脱除后形成的球形大孔孔径约为60~125nm,并且可以观察到超大孔的孔壁表面有球形大孔孔道,球形大孔间的贯通性也很好。由低温氮吸附表征结果可以推测该材料的大孔孔壁为介孔材料。

[0119] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

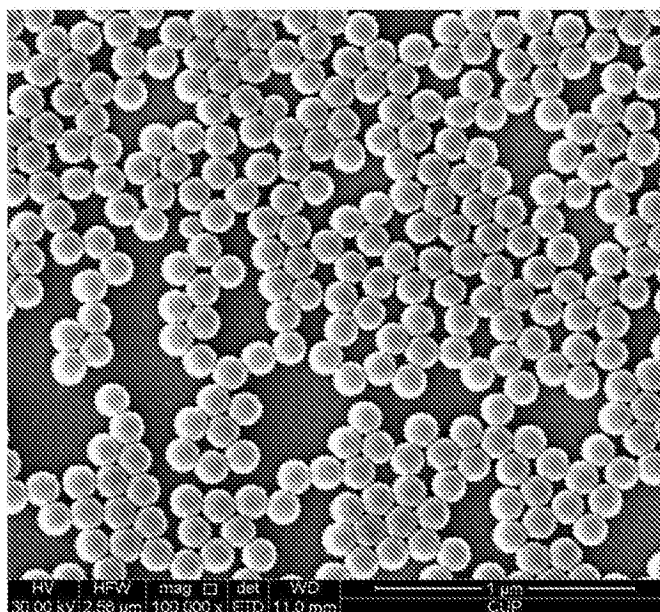


图1

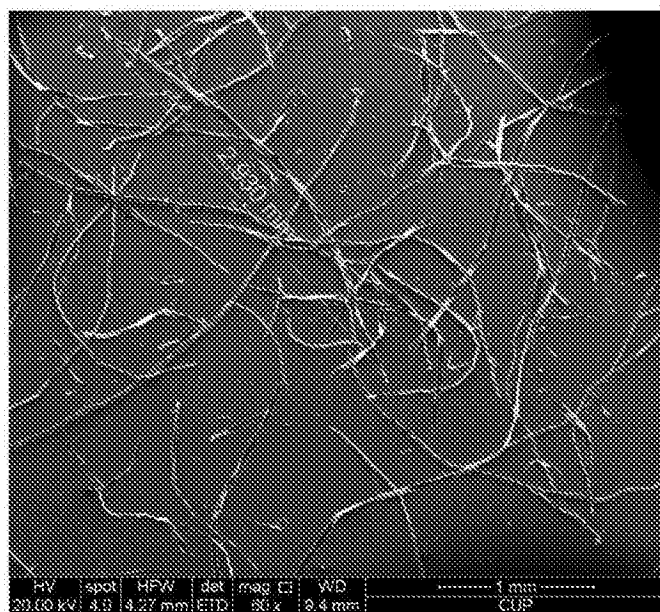


图2

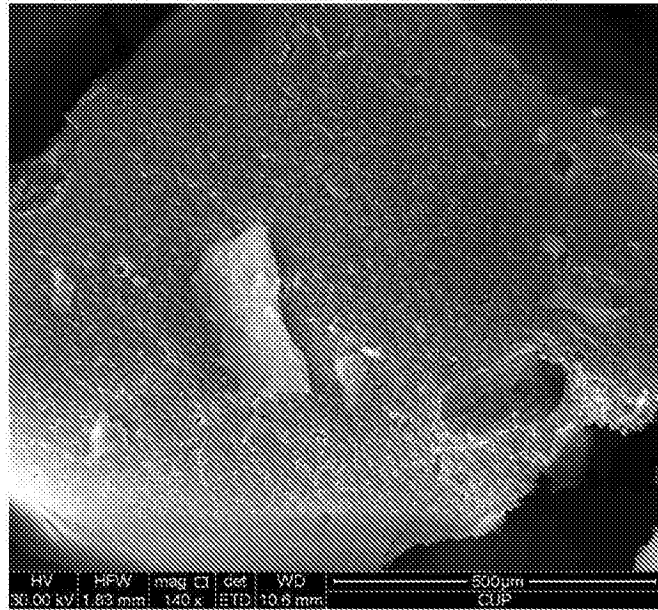


图3

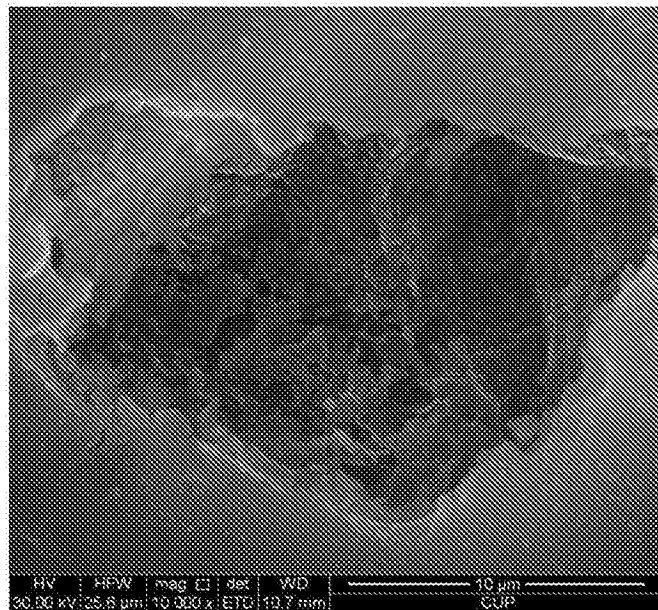


图4

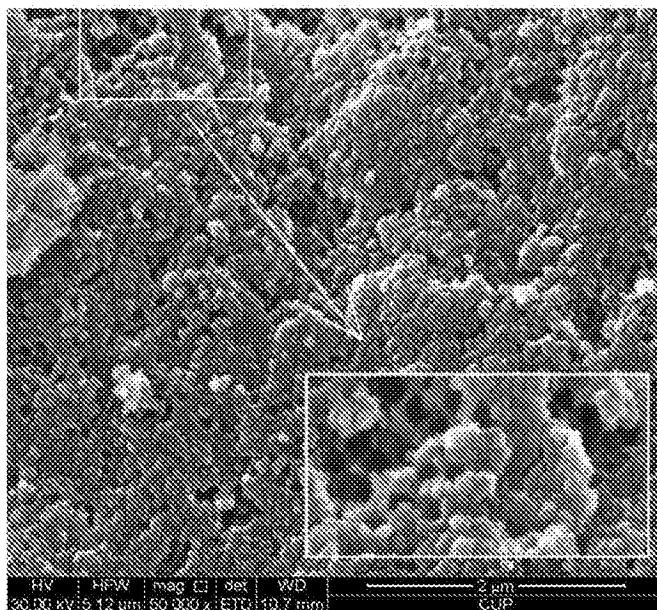


图5

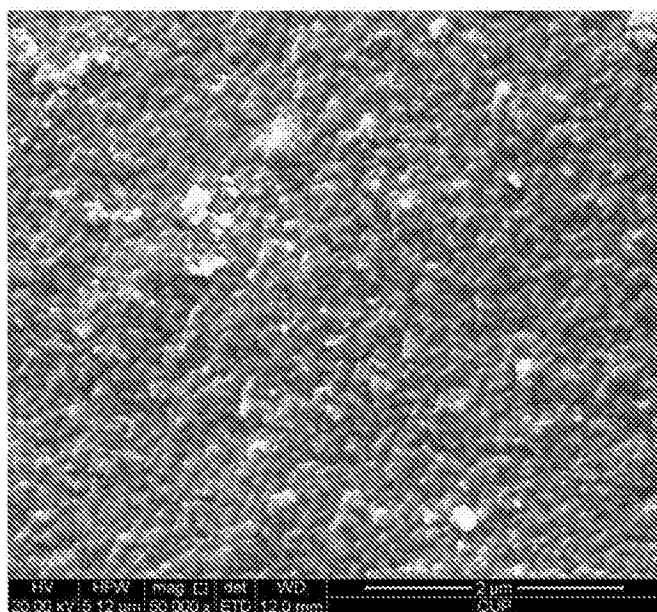


图6