



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1762597 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 02

(21) 申请号 200510107154. 1

栏 .

(22) 申请日 2005. 09. 28

审查员 张麦红

(30) 优先权数据

04/10287 2004. 09. 28 FR

(73) 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃

(72) 发明人 R • 勒韦尔 S • 莫然 L • 菲舍尔

C • 詹姆斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 刘维升 段晓玲

(51) Int. Cl.

B01J 32/00 (2006. 01)

B01J 21/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4293449 A, 1981. 10. 06, 第 2 栏至第 3
栏 .

US 4460699 A, 1984. 07. 17, 实施例 2 — 4.

US 4585632 A, 1986. 04. 29, 第 7 栏至第 8

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

氧化铝载氧化铝型的复合载体

(57) 摘要

本发明涉及催化剂载体的领域, 该催化剂载体具有至少双峰分布的孔隙度, 如此确定出主孔隙和次级孔隙, 主孔隙的平均尺寸大于次级孔隙的尺寸。

1. 基于氧化铝的催化剂载体,该载体具有如下特征:
 - 用等温氮吸收法测量的比表面积小于 $90\text{m}^2/\text{g}$,
 - 由汞侵入法测量的总孔隙度至少为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$,
 - 至少是双峰的孔隙分布使得能够区别出主孔隙和次级孔隙,该主孔隙的特征在于,总孔隙度的至少 80% 相当于大于 15nm 的孔隙尺寸,而该次级孔隙的特征在于,总孔隙度的至少 3% 相当于小于 12nm 的孔隙尺寸,
 - 在主孔隙和次级孔隙之间的次序关系是由下面的事实决定的,即主孔隙的各种元素要么连接于颗粒外面,要么连接于次级孔隙的至少一种元素,这种表示方式是非排他的,
 - 用 X 射线衍射测定的结晶形态相相当于 α - 或 θ - 或 κ - 或 δ - 或 γ - 氧化铝。
2. 按照权利要求 1 的载体,其中总孔隙度的至少 85% 相当于大于 15nm 的孔隙尺寸,总孔隙度的至少 4% 相当于小于 12nm 的孔隙尺寸。
3. 按照权利要求 1 或 2 的载体的制备方法,其特征在于,使用在其上面沉积了表面层的预成形固体,然后进行烧结,其中所述沉积是通过同时或相继利用溶解预成形固体和加入外面的铝盐来实现的,进行了预成形固体的溶解然后再加入铝盐,在此情况下,是相继实施的制备模式,所述加入铝盐是通过在初生湿度下浸渍的技术或干态浸渍的技术进行的。
4. 按照权利要求 3 的载体制备方法,其中由外界的铝盐得到沉积的表面层,该铝盐被溶解于质子性溶剂中并具有酸源或碱源。
5. 按照权利要求 4 的载体制备方法,其中铝盐的酸源具有选自氯化铝、硫酸铝、硝酸铝的无机抗衡离子。
6. 按照权利要求 4 的载体制备方法,其中铝盐的酸源具有有机抗衡离子。
7. 按照权利要求 6 的载体制备方法,其中所述的有机抗衡离子是羧基。
8. 按照权利要求 4 的载体制备方法,其中铝盐的碱源是铝酸钠和 / 或铝酸钾。
9. 按照权利要求 3 的载体制备方法,其中通过部分溶解预成形固体提供铝源,通过提供酸源、碱源和 / 或络合剂源来引起此溶解。
10. 按照权利要求 9 的载体制备方法,其中铝盐的络合剂选自柠檬酸盐、草酸盐或甲酸盐。
11. 按照权利要求 3 的载体制备方法,其中最终烧结条件位于在 200°C 下烧结 1h 以上至在 $1,000^\circ\text{C}$ 下烧结 1h 以下。

氧化铝载氧化铝型的复合载体

技术领域

[0001] 本发明涉及比表面小于 $90\text{m}^2/\text{g}$, 孔隙率大于 $0.3\text{m}^3/\text{g}$ 的催化剂载体领域, 此孔隙率具有至少双峰的分布, 此分布确定互相关联的主孔隙和次级孔隙, 此主孔隙的平均尺寸大于次级孔隙。按照本发明的载体使得能够制造出用来进行对烃馏分的很宽范围反应的催化剂。

背景技术

[0002] 对于催化剂来说, 已知其活性和 / 或选择性随着产物在催化点上或在其附近存留时间的延长而受到影响。在此涉及到颗粒内扩散限制的问题, 这对反应物很好地接近反应点的进程构成限制。

[0003] 实际上我们知道, 对于给定的化学反应, 其固有的动力学或多或少受到从紧靠催化剂颗粒处向位于所述颗粒内部供给速度的影响。此扩散制约的现象表现为固有动力学和在颗粒内部由扩散而供给物质之间的竞争, 这主要取决于颗粒的尺寸和颗粒孔隙的尺寸, 更准确说取决于此孔隙的结构。

[0004] 为了克服这个问题, 即解除颗粒内的扩散限制, 在下面我们举出和评论的专利文献中提出和叙述过许多解决方案。

[0005] 首先我们可以举出在由载体构成的芯上面沉积出壳状催化相的方案。所谓“沉积出壳状”指的是催化相位于称之为壳的载体外层中, 此壳的厚度可以从几十至几百微米。

[0006] - 专利 WO 02/41990、WO 98/14274、US 6, 280, 608、US 6, 486, 370 和 US 6, 177, 381 叙述了所谓“多层”固体的此类固体的制备方法。此类固体的原始特征主要在于在另一种被称为耐火载体的固体载体上沉积具有所需孔隙度的壳状载体。沉积此壳是通过使用包裹着固体载体的无机氧化物悬浮液而做到的。此壳层的厚度为 $40 \sim 400 \mu\text{m}$ 。然后, 在此壳层中或壳层上浸渍用于石蜡脱氢的金属。

[0007] - 专利 WO 01/15803 叙述将催化剂用于石蜡脱氢。其载体由多孔氧化铝构成。在最终的催化剂上 $60 \sim 350 \text{ \AA}$ 的孔的百分比应该高于催化剂总孔隙率的 75%。在 $60 \sim 350 \text{ \AA}$ 的孔隙度高于 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$, 优选为 $0.6 \sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。最后, 更小 (小于 $0.6 \text{ \AA}$) 孔的孔隙度不应超过 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0008] 对高于 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的颗粒密度提出了权利要求, 这与先有技术是相当的。用于测量孔隙度的技术是汞侵入法。另外, 此催化剂应该具有高于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0009] - 专利 US 5, 358, 920 叙述了用于烃类脱氢的催化剂。使用的载体是在一个合成步骤中, 通过在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 的温度下和在 $7.5 \sim 8.5$ 的 pH 值, 用氨中和氯化铝来制备的。通过油滴凝聚法将得到的沉淀重新制成悬浮液以进行成形。在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 的空气 - 水混合物中烧结之后, 载体具有 θ 氧化铝的结晶形态。此载体在 $1,000 \sim 10,000 \text{ \AA}$ 之间所占有的 40% 的孔隙度具有双峰的孔隙分布。对于本领域的专业人员都很清楚的是, 此一步合成方法不能达到分层次的孔隙度, 即分化为至少两个峰。

[0010] - 专利 US 5, 677, 260 叙述了用于将石蜡脱氢为单烯烃的复合催化剂的制备和应

用。使用的载体呈直径 $1.4 \sim 2\text{mm}$ 的球状。此载体是中孔的,优选使用 γ 氧化铝(结晶度 $60 \sim 80\%$),比表面积为 $120 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$,孔隙度为 $1.4 \sim 2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 。对于所考虑的球的直径和比表面积,在此类载体中颗粒内扩散现象可能是很强的。

[0011] - 专利 US 4,914,075 叙述了一种脱氢催化组合物。载体是氧化铝,其比表面积为 $50 \sim 120\text{m}^2/\text{g}$,表现颗粒密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。对孔隙度和孔隙尺寸都没有给出任何指标。对载体制造的叙述明显地显示出,此载体是在一个合成步骤中制备的,然后有一个烧结($800 \sim 1020^\circ\text{C}$)的步骤,此步骤是按照所需氧化铝相的种类(γ 、 θ 或 α)来确定的。按照所举出的专利,优选是 θ 氧化铝,至少要占微晶的 75% (其余可以是 γ 氧化铝或 α 氧化铝)。在此专利中,如果可存在多种氧化铝的结晶形态相,那么在這些相之间是没有数量级,即分层的概念的。

[0012] - 专利 US 4,672,146 叙述了一种脱氢催化组合物。载体是氧化铝,其比表面积为 $5 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$,其中总孔隙度中的 18% 与直径小于 $300 \text{ \AA}$ 的孔隙有关,而总孔隙度的 55% 与直径大于 $600 \text{ \AA}$ 的孔隙有关。应该注意到,此载体的制备方法只包括一个合成步骤,通常会导致不同结晶形态氧化铝相的混合物。

[0013] - 专利 EP1,142,637 叙述了用于馏分油加氢转化的催化剂的制备方法。载体是微孔氧化铝(占 $50 \sim 75\text{wt}\%$)和大孔氧化铝(占 $50 \sim 25\text{wt}\%$)的混合物。所谓“微孔”,作者指的是此氧化铝的 $95\text{vol}\%$ 相当于小于 $80 \text{ \AA}$ 的孔径。所谓“大孔”,作者指的是此氧化铝至少 $70\text{vol}\%$ 相当于 $60 \sim 600 \text{ \AA}$ 的孔径。所述的制备方法(包括专利 EP 1,142,637 的方法)被称为一步或多步凝胶沉淀法,随后进行成形和热处理。在此情况下,微孔和大孔是互相交错的,没有层次的顺序。

[0014] - 专利 EP 0758919 和 EP 0882503 叙述了高活性催化剂的制备方法。其应用面向加氢处理(加氢脱氮、加氢脱硫、加氢脱金属、加氢转化、加氢裂化)、加氢/脱氢、重整、异构化和 Claus 方法等操作。这两个专利的重点在催化剂的制备上,即在浸渍活性相之前、当中或之后加入螯合剂。此螯合剂的影响是将在无定形氧化铝和活性相之间建立相互作用,此相互作用表明在表面上除了起着载体作用的,其微晶尺寸大于 $30 \text{ \AA}$ 的 γ -氧化铝之外,存在着尺寸为 $8 \sim 25 \text{ \AA}$ 的微晶氧化铝。此纳米级晶相的分布导致比表面积增加,以及包括尺寸小于 $40 \text{ \AA}$ 的初级规模孔隙和尺寸大于 $50 \text{ \AA}$ 的次级规模孔隙的双峰中孔结构分布。孔隙度的测量是用氮吸收的方法进行的。得到的催化剂的比表面积至少为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0015] - M. Pan 等人在 J. Memb. Sci., 158(1999)235-241 中的文章里叙述了通过汽相化学沉积(CVD)的方法制备纳米孔隙氧化铝膜的方法。使用此技术导致均匀地覆盖住载体的表面(在此 α -氧化铝的孔隙尺寸为 $0.2 \mu\text{m}$)。但是,由于使用了此技术,沉积没有形成孔隙,并导致比表面积减小。

[0016] - 专利 US 5,518,979 涉及到基于耐磨过渡氧化铝的催化剂载体。此氧化铝载体由 γ -和 κ -氧化铝(δ -氧化铝最多 10%)或者 θ -和 κ -氧化铝(α -氧化铝最多 10%)构成,在 $100 \sim 1,500 \text{ \AA}$ 的孔隙尺寸范围内具有单峰或者双峰的分布,比表面积为 $33 \sim 63\text{m}^2/\text{g}$ (由汞孔隙度测量仪测定)。在此专利中叙述的制备方法包括混合两种不同的氧化铝前体,即在烧结 κ -氧化铝之后得到的无定形氧化铝前体和烧结 γ -、 δ -或 θ -氧化

铝之后得到的比如勃姆石或伪勃姆石之类的前体。

[0017] -Cini 等人在 J. Memb. Sci., 55(1991) 199 中的文章涉及到用作催化剂载体的陶瓷膜片的制备方法。他们使用具有孔隙尺寸多峰分布的大孔 α -氧化铝载体, 因为这种载体是含有孔径 85nm 的第一层、孔径 650nm 的第二层和孔径 3,000nm 的第三层的陶瓷管。在此氧化铝上沉积了勃姆石溶胶, 这是一种 γ -氧化铝前体, 据作者估计, 其展开的比表面积为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 。他们做到沉积直至 9% 的氧化铝, 这使得比表面积从 $1\text{m}^2/\text{g}$ 增大到 $13\text{m}^2/\text{g}$ 。沉积的氧化铝, 其孔隙尺寸在 2.5nm 至 4.5nm 之间。沉积的膜, 其厚度为 $3 \sim 57\text{ }\mu\text{m}$, 这清楚地表明, 氧化铝沉积在最大孔隙度的层上, 或者沉积在管的表面上。

[0018] - 专利 EP 0586745 叙述了用纯中孔 (孔隙直径 $3 \sim 5\text{nm}$) 和微孔 (孔隙直径小于 2nm) 载体构成的陶瓷膜片的制造方法。这样的孔隙度不适合于解决颗粒内扩散限制的问题。

发明内容

[0019] 发明概述

[0020] 为了使后面的叙述更为清楚, 将载有主孔隙的载体部分称为预成形固体, 而加入到预成形固体上的表面层具有次级孔隙。

[0021] 按照本发明, 将由预成形固体和表面层构成的最终载体简称为载体。

[0022] 因此, 本发明描述催化剂载体和所述载体的制备方法。

[0023] 作为本发明目标的载体是一种多峰的复合材料, 主要由 θ -氧化铝和 / 或 α -氧化铝的混合物构成, 在其内部沉积的是无定形氧化铝层或具有选自如下晶型的结晶氧化铝层: γ 型、 δ 型、 θ 型、 χ 型或 κ 型。

[0024] 这个层的确立是由包括 θ -氧化铝和 / 或 α -氧化铝混合物的预成形固体形成的, 然后跟着是浸渍铝盐的步骤, 或者借助于助溶剂将氧化铝载体部分或完全溶解, 接着是沉淀所述铝盐的步骤。

[0025] 如此形成的载体, 其比表面积小于 $90\text{m}^2/\text{g}$, 孔隙度表现出至少是双峰的分布, 其定义主孔隙相当于尺寸比较大的孔, 而定义次级孔隙相当于尺寸比较小的孔, 这两种孔隙是互相连接的。

[0026] 这种双峰分布还具有结构的特征, 我们可以将其概括为, 主孔隙的全部元素要么与载体的外面相连接, 要么至少与次级孔隙的元素相连接, 这里连接词“要么... 要么”没有排他的意义, 表示主孔隙的元素将能够与外面和与次级孔隙的另一种元素相连接。

[0027] 主孔隙的另外的元素可以彼此之间相连接。

[0028] 在下面的文字中, 为了对此结构特征进行定性, 我们说有序的孔隙, 指的是载体任选具有第三层次孔隙的情况, 此第三层次具有与次级层次同样的结构特征。

[0029] 有序孔隙结构的意义是, 通过引导反应物或化学物质, 使其比在次级孔隙随机分布在主孔隙中的情况下更容易到达次级孔隙而被吸附, 从而降低颗粒内扩散限制的风险。

[0030] 实际上, 由于此有序结构, 反应物从外面优选通过主孔隙而渗透到载体内部, 然后它们从主孔隙到达次级孔隙, 如此继续下去。

[0031] 本发明目的载体的制备方法的特征在于, 使用了在其上面进行了表面层沉积, 然后进行烧结的预成形固体。

[0032] 此表面层的沉积可由外面的铝盐得到,该铝盐被溶解于质子溶剂,并且具有酸或碱的源。

[0033] 在某些情况下,铝盐的酸源可具有无机抗衡离子,它们选自氯化铝、硫酸铝、硝酸铝。

[0034] 在另外的情况下,该铝盐的酸源可具有有机抗衡离子,比如羧基。

[0035] 最后,在另外一些情况下,该铝盐的碱源可以是铝酸钠和 / 或铝酸钾。

[0036] 按照本发明的载体的另一个制备方法包括通过部分溶解该预成形固体来提供铝源,提供酸源、碱源和 / 或络合剂源将引起此溶解的进程。

[0037] 在此情况下,铝盐的络合剂将可选自柠檬酸盐、草酸盐、甲酸盐、乙酰丙酮、氟、硫酸盐,更特别选自柠檬酸盐、草酸盐或甲酸盐。

[0038] 将作为本发明主题的载体用于催化剂的目的,要求沉积出催化相,此催化相在本文中没有叙述,但将要根据与此应用有关的最终需求中的用途进行叙述。

[0039] 本发明的详细说明

[0040] 本发明叙述了多峰复合催化剂载体的制备方法,这就是说该催化剂载体具有分布的孔隙,至少分为主孔隙和次级孔隙,次级孔隙的孔隙尺寸要小于主孔隙的孔隙尺寸,这两种孔隙彼此是连接的,同时保持着有序的结构。

[0041] 主孔隙由主要包括 θ -氧化铝和 α -氧化铝混合物的固体提供,在其内部沉积了无定形氧化铝层或选自如下晶型的结晶氧化铝: γ 、 δ 、 θ 、 χ 或 κ ,所述的层提供了次级孔隙。

[0042] 建立此提供次级孔隙的方法,一般是由 θ -氧化铝或 α -氧化铝混合物构成的预成形固体出发,然后在第一实施方案中是浸渍铝盐的步骤,或者在第二实施方案中是借助于助溶剂全部或部分溶解预成形固体的氧化铝,然后是沉淀所述铝盐的步骤。

[0043] 如此形成的载体,其比表面积小于 $90\text{m}^2/\text{g}$,优选小于 $80\text{m}^2/\text{g}$,很优选小于 $75\text{m}^2/\text{g}$,结构的孔隙度至少是双峰的,具有互相关联的主孔隙和次级孔隙,这样的孔隙结构在如下规则所定义的意义下还是有序的:“主孔隙的所有元素,要么与外面相连接,要么与至少一种次级孔隙的元素相连接”。

[0044] 预成形固体可以由生产者自己得到,或者本身按照本领域技术人员已知的技术来制造。本发明不涉及预成形固体自身,但主要涉及在此预成形固体,即主孔隙携带体中添加作为次级孔隙携带体,任选三级或四级孔隙携带体的附加元素。

[0045] 作为本发明目的的载体的制备方法包括如下步骤:

[0046] a) 选择组成预成形固体的氧化铝

[0047] 为了构成预成形固体,可以使用通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的各种氧化铝化合物。其初始比表面积一般为 $150 \sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 。特别可使用如下的氧化铝水合物:银星石、三水铝矿、三羟铝石、勃姆石、伪勃姆石和无定形或基本是无定形的氧化铝凝胶。

[0048] 还可以使用这些化合物的脱水形式,它们由过渡氧化铝构成,包括选自如下的至少一种晶型: ρ 、 χ 、 ϵ 、 γ 、 κ 、 θ 、 δ 和 α 。这组元素主要在其结晶结构的组织上具有差别。

[0049] 当进行热处理时,这些不同的形式在它们之间会按照复杂的关系(filiation)发生演变,该复杂的关系取决于处理的操作条件。

[0050] b) 将载体成形

[0051] 可以按照本领域技术人员已知的各种技术进行载体的成形。比如可通过挤出、制胚、油滴凝聚法、转板造粒或本领域技术人员已知的其他各种方法进行成形。

[0052] 按照本发明制备的载体一般是球形或挤出物的形状。

[0053] 另外,按照本发明使用的载体可以如本领域专业人员熟知的那样用添加剂进行处理,使得更容易成形和/或改善其最终机械性能。

[0054] 作为添加剂的例子,特别可以举出纤维素、羧甲基纤维素、羧基乙基纤维素、妥尔油、咕吨胶、表面活性剂、浮选剂,比如聚丙烯酰胺、碳黑、淀粉、硬脂酸、聚丙烯醇、聚乙烯醇、生物聚合物、葡萄糖、聚乙二醇等。

[0055] 当进行此载体颗粒成形的步骤时,可部分进行本发明载体特征孔隙的调节。

[0056] “孔隙的调节”意味着获得孔隙的特征,即至少是双峰分布的、主孔隙与次级孔隙相连接以及有序的特征。

[0057] c) 预成形固体的干燥或烧结

[0058] 由本领域技术人员已知的各种技术进行预成形固体的干燥。

[0059] 为了得到本发明的载体,优选在分子氧存在下,比如在空气吹扫下,在低于或等于 1, 200°C 的温度下进行烧结。

[0060] 可以在任何一个制备步骤之后进行至少一次烧结。

[0061] 此干燥或烧结的处理可以在交叉床、活塞流床或静态的大气中进行。比如使用的炉子可以是转炉,或者是具有径向交叉层的立式炉。

[0062] 烧结的条件、温度和时间不仅取决于载体的最高使用温度,还取决于希望得到的比表面积。因此,希望具有由氮吸附法测量的比表面积小于 80m²/g, 优选小于 50m²/g。

[0063] 另外,如此烧结的预成形固体,用 X 射线衍射只显示出 θ 、 κ 或 α 晶型的特征谱线。

[0064] 优选的烧结条件是在 500°C 下烧结 1h 以上至在 1, 200°C 下则不到 1h。可以在水蒸气存在下进行烧结。可任选在酸或碱的蒸气存在下进行烧结。比如可以在氨的分压下进行烧结。

[0065] d) 沉积载体的表面层

[0066] 在此涉及到在预成形固体的孔隙中形成附加的孔隙。与预成形固体的主孔隙相反,此附加的孔隙被称为次级孔隙。

[0067] 可以使用各种技术在载体的主孔隙中产生铝盐,然后将其转化为氢氧化物。

[0068] 所谓盐指的是可溶于质子溶剂,优选是水的各种离子形式的铝。因此,胶体氧化铝或氢氧化铝全部不包括在本发明的领域内。

[0069] - 按照第一种制备模式,可以借助于外面的铝盐通过浸渍载体来提供此铝盐。

[0070] 所谓“外面的”指的是不是由载体本身提供的铝源。该铝源可以呈酸的形式,也可以呈碱的形式。

[0071] 在酸源当中,可以举出具有无机抗衡离子的酸源,比如氯化铝、硫酸铝、硝酸铝或具有有机抗衡离子比如羧基的酸源。

[0072] 在碱的形式当中,可以举出铝的碱性盐,比如铝酸钠和铝酸钾。

[0073] 这些铝盐被溶解于质子溶剂(优选是水)中,其含量要达到所需的铝浓度。当然,

此浓度受到应该沉积到氧化铝载体上所需铝的量的控制,也还受到铝盐在溶剂中溶解度的控制。

[0074] 在此溶液中可加入一种或几种络合铝盐的络合剂。此络合剂是本领域技术人员已知的。

[0075] 比如可以举出 J. Kragten 在《水溶液中金属配位体平衡图 (Atlas of Metal-ligand equilibria in Aqueous Solution)》(Ellis Horwood Limited 出版社,1978 年版)中提到的与铝的络合常数(用乙酰丙酮、柠檬酸盐、氟、硫酸盐、甲酸盐、草酸盐等)。

[0076] 还可以加入碱性试剂,比如氨、碳酸钠(soude)、碳酸钾(potasse)等或者通过热分解可考虑作为碱源的,比如能够引起铝盐沉淀的尿素。

[0077] -按照另一个优选的制备模式,该铝源可以通过部分溶解预成形固体来提供。此溶解可通过提供本领域技术人员已知的酸源、碱源和/或络合剂以增加铝的溶解度来引起。对于这些不同源的更详细情况,可以举出 Baes 和 Mesmer 在《阳离子水解》(Krieger 出版公司,1986 年版)和 J. Kragten 在《水溶液中金属配位体平衡图》(前面引过的著作,Ellis Horwood Limited 出版社,1978 年版)中的内容。

[0078] -还可以同时或相继使用前面的两种制备模式(在此情况下,首先溶解预成形固体,然后加入铝盐),以增大溶解的铝的量和/或增加或减少孔隙。

[0079] 按照本领域技术人员已知的技术进行这些盐或这些源的浸渍。优选使用在初生湿度下的浸渍或在干态下浸渍。

[0080] e) 最终烧结载体

[0081] 任选通过本领域技术人员已知的各种技术对在步骤 a)、b)、c)、d) 结束时形成的载体进行最终烧结。

[0082] 为了得到本发明的载体,优选在分子氧存在下,比如在空气的吹扫下,在低于或等于 1100°C 的温度下烧结载体。

[0083] 在前面所述制备步骤中的任何一个,即 a)、b)、c) 之后可进行至少一次烧结。

[0084] 此处理可以在交叉床、活塞流床或静态大气中进行。比如使用的炉子可以是转炉,或者是具有径向交叉层的立式炉。

[0085] 烧结条件、温度和时间主要取决于催化剂的最高使用温度。最终的烧结条件优选在 200°C 烧结 1h 以上至在 1,000°C 烧结 1h 以下。

[0086] 载体的最终烧结可以在水蒸气存在下进行。

[0087] 最终的烧结任选在酸或碱蒸气存在下进行。比如可以在氨的分压下进行最终烧结。

[0088] 按照如上所述方法制备的载体,即按照步骤 a)、b)、c)、d)、e) 制备的载体具有如下特征:

[0089] -用等温氮吸附法测量的比表面积小于 90m²/g,优选小于 80m²/g,很优选小于 75m²/g。

[0090] -由汞侵入法得到的孔隙度至少为 0.3cm³/g,优选小于 0.28cm³/g,很优选小于 0.25cm³/g。

[0091] -至少是双峰的孔隙分布使得能够区分出主孔隙,其特征在于,占总孔隙度至少 80%,优选至少 85%,很优选 90% 的孔隙度相当于大于 15nm 的孔隙尺寸,其特征还在于,占

总孔隙度至少 3%，优选 4%，很优选 5% 的孔隙度相当于小于 12nm 的孔隙尺寸。

[0092] - 在主孔隙和次级孔隙之间的次序关系是由下面的事实决定的，即主孔隙的各种元素要么连接于颗粒外面，要么连接于次级孔隙的至少一种元素，这种表示方式是非排他的。在研究断面结构时，用扫描电子显微镜 (MEB) 可以观察到这种有序结构。

[0093] - 由 X 射线衍射测定的结晶形态相相当于 α -或 θ -或 κ -或 δ -或 γ -氧化铝。

具体实施方式

[0094] 实施例 1

[0095] 使用由 BET 法测量的比表面积等于 $28\text{m}^2/\text{g}$ 的大孔氧化铝。

[0096] 由 X 射线衍射测定的此大孔氧化铝的结晶形态相相当于 θ -和 α -氧化铝 (分别占 30% 和 70%)。

[0097] 用含有 68.3g 纯度 97 重量% 的九水合硝酸铝和 33.5mL 蒸馏水的溶液浸渍 30g 此大孔氧化铝。

[0098] 滴加此所述溶液。在环境温度下放置如此得到的固体熟化 (maturation) 1h，然后在 120°C 的烘箱内放置 12h。

[0099] 然后在 530°C 下在空气当中烧结此固体 2h。

[0100] 得到的固体，其比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，与原料氧化铝相比，表面增大了 85%。

[0101] 此固体用汞侵入法测量的总孔隙度为 $0.52\text{cm}^3/\text{g}$ ，具有如下的孔隙分布：

[0102] - 62% 的孔隙度是由孔隙尺寸大于 100nm 的孔隙产生的。

[0103] - 总孔隙度的 32% 是由孔隙尺寸为 100 ~ 15nm 的孔隙产生的。

[0104] - 总孔隙度的 6% 是由孔隙尺寸小于 12nm 的孔隙产生的。

[0105] 因此大于 15nm 的主孔隙占全部孔隙的 94%。

[0106] 对断面用扫描电子显微镜研究试样表明在大孔氧化铝表面上有孔隙小于 10nm 的 γ -氧化铝颗粒存在。