



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106794446 B

(45)授权公告日 2019.10.22

(21)申请号 201580031643.5

(22)申请日 2015.06.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106794446 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(30)优先权数据

1455411 2014.06.13 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/062824 2015.06.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/189198 FR 2015.12.17

(73)专利权人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃—马迈松

(72)发明人 M.布阿莱 C.布夫里

(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 黄念

(51)Int.Cl.

B01J 21/04(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 37/00(2006.01)

B01J 37/03(2006.01)

(56)对比文件

US 4301037 A,1981.11.17,

W0 2005028106 A1,2005.03.31,

GB 2073162 A,1981.10.14,

Mingzhu Liu等.Facile synthesis and characterization of macro-mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.《Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects》.2010,第371卷第126-130页.

Guang-Ci Li等.Meso/macroporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fabricated by thermal decomposition of nanorods ammonium aluminium carbonate hydroxide.《Materials Research Bulletin》.2012,第47卷第1073-1079页.

审查员 杨飞

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

具有优化的孔隙分布的非晶中孔和大孔氧化铝及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及制备非晶中孔和大孔氧化铝的方法,包括至少一个溶解铝的酸性前体的步骤,通过向步骤a)中获得的悬浮液中加入至少一种碱性前体来调节pH的步骤,通过向悬浮液中加入至少一种碱性前体和至少一种酸性前体以使在步骤b)结束时获得的悬浮液共沉淀的步骤,过滤步骤,干燥步骤,成型步骤以及热处理步骤。本发明还涉及具有双峰孔隙结构的非晶中孔和大孔氧化铝,具有:·超过100 m<sup>2</sup>/g的比表面积S<sub>BET</sub>;·按通过压汞测孔法测定的体积计,18纳米或更大的中值中孔直径;·按通过压汞测孔法测定的体积计,100至1200纳米的中值大孔直径,包括界

限;·通过压汞测孔法测得的0.7毫升/克或更大的中孔体积;·通过水银测孔法测得的0.8毫升/克或更大的总孔隙体积。

1. 制备非晶中孔和大孔氧化铝的方法,所述方法包括至少以下步骤:

a) 在20℃至90℃范围内的温度,在0.5至5范围内的pH,将选自硫酸铝、氯化铝和硝酸铝的铝的酸性前体溶解在水中,持续时间为2至60分钟的步骤;

b) 通过在20℃至90℃范围内的温度和在7至10范围内的pH,向步骤a)中获得的悬浮液中添加至少一种选自铝酸钠、铝酸钾、氨、氢氧化钠和氢氧化钾的碱性前体来调节pH,持续时间为5至30分钟的步骤;

c) 通过向在步骤b)结束时获得的悬浮液中添加至少一种选自铝酸钠、铝酸钾、氨、氢氧化钠和氢氧化钾的碱性前体和至少一种选自硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、硫酸、盐酸和硝酸的酸性前体以使所述悬浮液共沉淀的步骤,碱性前体或酸性前体中的至少一种包含铝,选择酸性前体与碱性前体的相对流量以便在反应介质中获得7至10范围内的pH,并调节含有铝的酸性和碱性的一种或多种前体的流量以获得10至38克/升的在悬浮液中氧化铝的最终浓度;

d) 过滤在共沉淀步骤c)结束时获得的悬浮液以获得氧化铝凝胶的步骤;

e) 干燥步骤d)中获得的所述氧化铝凝胶以获得粉末的步骤;

f) 将在步骤e)结束时获得的粉末成型以获得生坯材料的步骤;

g) 在500℃至1000℃范围内的温度,在存在或不存在含有最多60体积%水的空气流的情况下热处理在步骤f)结束时获得的生坯材料的步骤。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤c)中获得的氧化铝凝胶的悬浮液中氧化铝的浓度为13至35克/升。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中在步骤c)中获得的氧化铝凝胶的悬浮液中氧化铝的浓度为15至33克/升。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其中所述酸性前体是硫酸铝。

5. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其中所述碱性前体是铝酸钠。

6. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其中在步骤a)、b)、c)中的反应介质是水,所述步骤在不存在有机添加剂的情况下在搅拌下进行。

7. 根据权利要求1至3任一项所述的方法,其中将步骤a)的酸性前体以对应于在步骤c)结束时形成的氧化铝的总重量的0.5%至4%的量引入。

8. 通过根据权利要求1至7任一项所述的方法获得的具有双峰孔隙结构的非晶中孔和大孔氧化铝,具有:

- 超过100 m<sup>2</sup>/g的比表面积S<sub>BET</sub>;
- 按通过压汞测孔法测定的体积计,18纳米或更大的中值中孔直径;
- 按通过压汞测孔法测定的体积计,100至1200纳米的中值大孔直径,包括界限;
- 通过压汞测孔法测得的0.7毫升/克或更大的中孔体积;
- 通过水银测孔法测得的0.8毫升/克或更大的总孔隙体积。

9. 根据权利要求8所述的非晶中孔和大孔氧化铝,其不具有微孔。

## 具有优化的孔隙分布的非晶中孔和大孔氧化铝及其制备方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及从特定的氧化铝凝胶开始制备成型的非晶中孔和大孔氧化铝,所述氧化铝凝胶通过包括以下步骤的方法获得:溶解氧化铝的酸性前体的步骤,通过添加碱性前体调节悬浮液的pH的步骤,以及使酸性前体与碱性前体共沉淀的步骤,二者中的至少一者含有氧化铝。

[0002] 特别地,本发明涉及非晶中孔和大孔氧化铝,其具有特定的孔隙分布,特别是中孔体积方面的增大,其与18纳米或更大的平均孔径相关联,以及增大的大孔体积。

[0003] 由于其有趣的性质,特别是在孔隙分布方面,本发明的氧化铝可以用作所有精炼过程中催化剂的载体以及吸附剂。

### 现有技术

[0004] 许多专利描述了氧化铝的制备。通过共沉淀制备氧化铝凝胶的方法在现有技术中是已知的。由此,例如,专利US 6 589 908描述了制备氧化铝的方法,所述氧化铝的特征在于不存在大孔,总孔隙体积的小于5%由直径超过35纳米的孔隙构成,超过0.8毫升/克的高孔隙体积,以及双峰孔隙分布,其中两种模式相隔1至20纳米,并且主孔隙模式大于平均孔径。

[0005] 在这方面,所述模式使用两个步骤以便在良好控制的温度、pH和流量条件下使氧化铝前体沉淀。第一步骤在25℃至60℃的温度和3至10的pH下操作。随后将悬浮液加热到50℃至90℃的温度。再次将反应物加入到悬浮液中,其随后洗涤、干燥、成型并煅烧以形成催化剂载体。

[0006] 专利申请W0 2004/052534 A1也描述了与具有不同孔隙特性的载体混合的两种催化剂,第一催化剂在直径大于20纳米的孔隙中具有超过一半的孔隙体积,10%至30%的孔隙体积包含在直径大于200纳米的孔隙中,总孔隙体积大于0.55毫升/克,第二催化剂具有超过75%的包含在直径为10至120纳米的孔隙中的孔隙体积,并且小于2%在直径大于400纳米的孔隙中。

[0007] 对于制备这些催化剂所描述的制备方法采用使硫酸铝与铝酸钠共沉淀的步骤,所获得的凝胶随后干燥、挤出并煅烧。在共沉淀过程中或在共沉淀之后可以加入二氧化硅。

[0008] 在反应器中,在水的存在下,在60-75℃的温度下,伴随着搅拌,在7至9.9的pH下加入碱( $\text{NaAlO}_2$ 、氢氧化铝或 $\text{NaOH}$ )和酸( $\text{AlSO}_4$ 或 $\text{AlNO}_3$ )。使该混合物熟化30分钟至1小时30分钟的时间。该混合物随后经过混合、挤出、在空气中干燥(200℃)和热处理的步骤。调节成型意味着可以获得载体的特性。

[0009] 但是,现有技术中描述的制备实施方案不能用于获得以大尺寸的中孔为目标的双峰、大孔和中孔的孔隙分布。此外,孔隙率的提高常常损害比表面积和机械强度。

[0010] 令人惊讶的是,申请人已经发现,采用溶解铝的酸性前体的步骤、使用碱性前体调节pH的步骤和使至少一种酸性前体与至少一种碱性前体共沉淀的步骤(所述两种前体中的至少一种包含铝)来制备特定的氧化铝凝胶的方法获得了中孔和大孔氧化铝,该氧化铝具

有大的总孔隙体积、高的中值中孔直径、高比例的大直径大孔以及尽管孔隙率提高仍得以保持的比表面积和机械强度。

[0011] 本发明的方面

[0012] 在一个方面,本发明提供了具有双峰孔隙分布的氧化铝:中孔和大孔,具有高中孔体积和高总孔隙体积,以及18纳米或更大的中值中孔直径和100至1200纳米的中值大孔直径,包括界限。

[0013] 在进一步的方面,本发明涉及制备所述氧化铝的方法,所述方法包括至少以下步骤:

[0014] a) 溶解铝的酸性前体;

[0015] b) 使用碱性前体调节pH;

[0016] c) 使酸性前体与碱性前体共沉淀,这二者中的至少一者含有铝;

[0017] d) 过滤;

[0018] e) 干燥;

[0019] f) 成型;

[0020] g) 热处理。

[0021] 发明描述

[0022] 发明概述

[0023] 本发明涉及制备非晶中孔和大孔氧化铝的方法,所述方法包括至少以下步骤:

[0024] a) 在20℃至90℃的温度下,在0.5至5的pH下将选自硫酸铝、氯化铝和硝酸铝的铝的酸性前体溶解在水中,持续时间为2至60分钟的步骤;

[0025] b) 通过在20℃至90℃的温度下和在7至10的pH下向步骤a)中获得的悬浮液中添加至少一种选自铝酸钠、铝酸钾、氨、氢氧化钠和氢氧化钾的碱性前体来调节pH,持续时间为5至30分钟的步骤;

[0026] c) 通过向在步骤b)结束时获得的悬浮液中添加至少一种选自铝酸钠、铝酸钾、氨、氢氧化钠和氢氧化钾的碱性前体和至少一种选自硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、硫酸、盐酸和硝酸的酸性前体以使所述悬浮液共沉淀的步骤,碱性前体或酸性前体中的至少一种包含铝,选择酸性前体与碱性前体的相对流量以便在反应介质中获得7至10的pH,并调节含有铝的酸性和碱性的一种或多种前体的流量以获得10至38克/升的在悬浮液中氧化铝的最终浓度;

[0027] d) 过滤在共沉淀步骤c)结束时获得的悬浮液以获得氧化铝凝胶的步骤;

[0028] e) 干燥步骤d)中获得的所述氧化铝凝胶以获得粉末的步骤;

[0029] f) 将在步骤e)结束时获得的粉末成型以获得生坯材料的步骤;

[0030] g) 在500℃至1000℃的温度下,在存在或不存在含有最多60体积%水的空气流的情况下热处理在步骤f)结束时获得的生坯材料的步骤。

[0031] 在步骤c)中获得的氧化铝凝胶的悬浮液中氧化铝的浓度有利地为13至35克/升,优选15至33克/升。

[0032] 优选地,酸性前体是硫酸铝。

[0033] 优选地,碱性前体是铝酸钠。

[0034] 优选地,在步骤a)、b)、c)中,水性反应介质是水,所述步骤在不存在有机添加剂的

情况下在搅拌下进行。

[0035] 优选地,将步骤a)的酸性前体以对应于在步骤c)结束时形成的氧化铝的总重量的0.5重量%至4重量%的量引入。

[0036] 本发明还涉及具有双峰孔隙结构的非晶中孔和大孔氧化铝,具有:

[0037] · 超过100 m<sup>2</sup>/g的比表面积S<sub>BET</sub>;

[0038] · 按通过压汞测孔法(intrusion au porosimètre à mercure)测定的体积计,18纳米或更大的中值中孔直径;

[0039] · 按通过压汞测孔法测定的体积计,100至1200纳米的中值大孔直径,包括界限;

[0040] · 通过压汞测孔法测得的0.7毫升/克或更大的中孔体积;

[0041] · 通过水银测孔法(porosimétrie au mercure)测得的0.8毫升/克或更大的总孔隙体积。

[0042] 优选地,该氧化铝具有按通过压汞测孔法测定的体积计,18至25纳米的中值中孔直径,包括界限。

[0043] 优选地,该氧化铝具有按通过压汞测孔法测定的体积计,19至23纳米的中值中孔直径,包括界限。

[0044] 优选地,大孔体积为总孔隙体积的10%至35%。

[0045] 有利地,该非晶中孔和大孔氧化铝不具有微孔。

[0046] 最后,本发明涉及非晶中孔和大孔氧化铝,其能够通过根据本发明的制备方法获得。

[0047] 发明详述

[0048] 术语和表征技术

[0049] 在整个文本的其余部分中,可分散性定义为不能通过在聚丙烯管中在3600G下离心3分钟而分散的固体或胶溶的氧化铝凝胶的重量。

[0050] 本发明的氧化铝还具有特定的孔隙分布,其中通过压汞测量大孔和中孔体积,并通过氮吸附测量微孔体积。

[0051] 术语“大孔”是指具有大于50纳米的开口的孔隙。

[0052] 术语“中孔”是指具有2纳米至50纳米的开口的孔隙,包括界限。

[0053] 术语“微孔”是指具有小于2纳米的开口的孔隙。

[0054] 在本发明的以下公开内容中,术语“比表面积”是指根据基于期刊“The Journal of American Society”, 60, 309, (1938)中描述的BRUNAUER-EMMETT-TELLER方法的ASTM D 3663-78通过氮气吸附测定的BET比表面积。

[0055] 在本发明的以下公开内容中,术语“总孔隙体积”对于氧化铝而言是指通过根据标准ASTM D 4284-83的压汞测孔法在4000巴的最大压力下,使用484达因/厘米的表面张力和140°的接触角测得的体积。取等于140°的润湿角,遵循著作“Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation” [Engineering Techniques: analysis and characterization], 第1050-5页, 作者:Jean Charpin和Bernard Rasneur中的推荐。

[0056] 为了获得更好的精确度,下文中给出的总孔隙体积的值(以毫升/克为单位)相当于对该样品测得的以毫升/克为单位的总汞体积的值(通过压汞测孔法测得的总孔隙体积)减去在相当于30 psi(大约0.2 MPa)的压力下对同样样品测得的以毫升/克为单位的汞体

积的值。

[0057] 通过根据标准ASTM D 4284-83的压汞测孔法在4000巴的最大压力下,使用484达因/厘米的表面张力和140°的接触角测量大孔和中孔的体积。

[0058] 汞由此填充所有粒间空隙的值固定在0.2 MPa,并且假定超过这一值,汞渗入氧化铝的孔隙中。

[0059] 氧化铝的大孔体积定义为在0.2 MPa至30 MPa的压力下引入的汞的累积体积,相当于表观直径大于50纳米的孔隙中包含的体积。

[0060] 通过压汞测孔法测定的氧化铝的中孔体积定义为是在30 MPa至400 MPa的压力下引入的汞的累积体积,相当于表观直径为2至50纳米的孔隙中包含的体积。

[0061] 通过氮气测孔法测量微孔体积。使用“t”方法(Lippens-De Boer方法, 1965)进行微孔率的定量分析,其对应于如F. Rouquérol、J. Rouquérol和K. Sing的著作“Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications”, Academic Press, 1999中所述的初始吸附等温线的变换。

[0062] 中值中孔直径( $D_{p\text{中孔}}$ ,以纳米为单位)也被定义为是在该直径下,尺寸小于该直径的所有孔隙构成通过压汞测孔法测得的总中孔体积的50%。

[0063] 中值大孔直径( $D_{p\text{大孔}}$ ,以纳米为单位)也被定义为是在该直径下,尺寸小于该直径的所有孔隙构成通过压汞测孔法测得的总大孔体积的50%。

[0064] 使用Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型确定通过氮气吸附测得的孔隙分布。BJH-模型氮气吸附-解吸等温线描述在E.P.Barrett, L.G.Joyner和P.P.Halenda的期刊“The Journal of American Society”, 73, 373, (1951)中。

[0065] 制备本发明的氧化铝的方法

[0066] 通过特定的氧化铝凝胶的过滤、干燥、成型和煅烧获得本发明的氧化铝。所述氧化铝凝胶的制备包括三个连续步骤:a)溶解氧化铝的酸性前体的步骤,b)使用碱性前体调节悬浮液的pH的步骤,和c)使至少一种酸性前体和至少一种碱性前体共沉淀的步骤,这二者中的至少一者含有铝。在氧化铝凝胶的适当合成结束时,即在步骤c)结束时,悬浮液中的最终氧化铝浓度必须在10至38克/升的范围内,优选在13至35克/升的范围内,更优选在15至33克/升的范围内。

[0067] a)溶解步骤

[0068] 步骤a)是在水中溶解铝的酸性前体的步骤,在20℃至80℃、优选20℃至75℃和更优选30℃至70℃的温度下进行。铝的酸性前体选自硫酸铝、氯化铝和硝酸铝,优选硫酸铝。所获得的悬浮液的pH为0.5至5、优选1至4、更优选1.5至3.5。该步骤有利地贡献了相对于最终氧化铝按重量计为0.5%至4%、优选1%至3%、高度优选1.5%至2.5%的所引入的氧化铝的量。将该悬浮液搅拌2至60分钟、优选5至30分钟的时间。

[0069] b)pH调节步骤

[0070] 调节pH的步骤b)由向步骤a)中获得的悬浮液中加入至少一种选自铝酸钠、铝酸钾、氨、氢氧化钠和氢氧化钾的碱性前体构成。

[0071] 优选地,该碱性前体为选自铝酸钠和铝酸钾的氧化铝前体。高度优选地,该碱性前体是铝酸钠。

[0072] 步骤b)在20℃至90℃、优选20℃至80℃和更优选30℃至70℃的温度下和在7至10、

优选8至10、更优选8.5至10和高度优选8.7至9.9的pH下进行。pH调节步骤b)的持续时间为5至30分钟、优选8至25分钟和高度优选10至20分钟。

[0073] c) 共沉淀步骤(第二沉淀)

[0074] 步骤c)是通过使至少一种选自铝酸钠、铝酸钾、氨、氢氧化钠和氢氧化钾的碱性前体在水性反应介质中与至少一种选自硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、硫酸、盐酸和硝酸的碱性或酸性前体接触来进行沉淀的步骤,碱性前体或酸性前体中的至少一种包含铝,选择所述前体以便与步骤a)和b)中引入的前体相同或不同。选择酸性前体和碱性前体的相对流量以获得7至10的反应介质pH,并调节含有铝的酸性前体和碱性前体的流量以获得10至38克/升、优选13至35克/升和更优选15至33克/升的悬浮液中的最终氧化铝浓度。

[0075] 优选地,该共沉淀步骤在20℃至90℃、更优选30℃至70℃的温度下进行。

[0076] 该沉淀步骤c)在7至10、优选8至10、更优选8.5至10和高度优选8.7至9.9的pH下进行。

[0077] 该共沉淀步骤c)进行1至60分钟、优选5至45分钟的时间。

[0078] 优选地,所述步骤a)、b)和c)在不存在有机添加剂的情况下进行。

[0079] 优选地,氧化铝凝胶的合成(步骤a)、b)和c))在搅拌下操作。

[0080] 在步骤a)、b)和c)中,碱性前体和酸性前体(无论它们是否含有铝)的流量经确定随着各步骤中要获得的pH而改变。特别地,通过用酸中和碱的图表来设定碱/酸重量比。这种类型的图表可以由本领域技术人员容易地获得。

[0081] d) 过滤步骤

[0082] 优选地,制备本发明的氧化铝的方法还包括过滤在步骤c)结束时获得的悬浮液的步骤。

[0083] 所述过滤步骤使用本领域技术人员已知的方法进行。

[0084] 所述过滤步骤有利地后接至少一个用水性溶液,优选用水进行的洗涤步骤,并优选后接一个至三个洗涤步骤,其中水的量等于过滤的沉淀物的量。

[0085] e) 干燥步骤

[0086] 根据本发明,在沉淀步骤c)后接过滤步骤d)结束时获得的氧化铝凝胶在干燥步骤e)中干燥以获得粉末,所述干燥步骤有利地通过在120℃或更高的温度下干燥或通过喷雾干燥或通过本领域技术人员已知的任何其它干燥技术来进行。

[0087] 在其中通过在120℃或更高的温度下干燥来进行所述干燥步骤e)的情况下,所述干燥步骤e)可以有利地在密封和通风的烘箱中进行。优选地,所述干燥步骤在120℃至300℃的温度下、高度优选在150℃至250℃的温度下操作。

[0088] 在其中通过喷雾干燥来进行所述干燥步骤e)的情况下,将第二沉淀步骤,后接过滤步骤结束时获得的滤饼置于悬浮液中。根据本领域技术人员公知的原理,所述悬浮液随后雾化成细微液滴,在立式圆筒形腔室内与热气流接触以便蒸发水。所获得的粉末被热流夹带到旋风分离器或套筒式过滤器中,其将空气与粉末分离。

[0089] 优选地,在其中通过喷雾干燥来进行所述干燥步骤e)的情况下,根据Asep Bayu Dani Nandiyanto, Kikuo Okuyama的出版物, Advanced Powder Technology, 22, 1-19, 2011中描述的操作程序来进行喷雾干燥。

[0090] f) 成型步骤

- [0091] 根据本发明,在干燥步骤e)结束时获得的粉末在步骤f)中成型以获得生坯材料。
- [0092] 术语“生坯材料”是指未经热处理步骤的成型材料。
- [0093] 优选地,所述成型步骤f)通过混合-挤出、通过颗粒化、通过油滴技术或通过造粒来进行。
- [0094] 高度优选地,所述成型步骤f)通过混合-挤出来进行。
- [0095] 成型有利地以0至4%、优选0.5%至1.5%的酸含量(总计,相对于干氧化铝表示)和0至200%、优选0至40%的中和度来进行。酸性和碱性烧失量有利地为60%至70%。
- [0096] g) 热处理步骤
- [0097] 根据本发明,在成型步骤f)结束时获得的生坯材料随后经过步骤g)以便在500℃至1000℃的温度下在存在或不存在含有最高60体积%的水的空气流的情况下进行热处理,持续时间有利地为2至10小时。
- [0098] 优选地,所述热处理在含有水的空气流的存在下进行。
- [0099] 优选地,所述热处理步骤g)在540℃至850℃的温度下进行。
- [0100] 优选地,所述热处理步骤g)进行2小时至10小时的时间。
- [0101] 所述热处理步骤g)可用于将勃姆石转变成最终的氧化铝。
- [0102] 该热处理步骤可以前接在50℃至120℃的温度下的干燥步骤,该干燥步骤使用本领域技术人员熟悉的任何技术。
- [0103] 所获得的非晶中孔和大孔氧化铝的特性
- [0104] 根据标准ASTM D 4284-83通过压汞测孔法在4000巴的最大压力下,使用484达因/厘米的表面张力和140°的接触角来表征所获得的氧化铝的孔隙分布。
- [0105] 通过氮气测孔法验证了不存在微孔。
- [0106] 本发明的制备方法可用于获得具有高中值中孔直径的非晶中孔和大孔氧化铝,所述中值中孔直径通过压汞测孔法由按体积计的孔隙分布的图表来确定。
- [0107] 本发明的氧化铝有利地具有通过压汞测孔法测得的,至少0.80毫升/克、优选至少0.90毫升/克、高度优选至少0.95毫升/克的总孔隙体积(TPV)。
- [0108] 本发明的氧化铝有利地具有总孔隙体积的10%至35%、优选总孔隙体积的15%至30%的大孔体积 $V_{50nm}$ (定义为通过压汞测孔法测得的直径大于50纳米的孔隙的体积)。在高度优选的实施方案中,大孔体积占总孔隙体积的20%至30%。
- [0109] 本发明的氧化铝有利地具有通过压汞测孔法测得的,至少0.70毫升/克、优选至少0.75毫升/克的中孔体积,即包含在直径为2至50纳米(包括界限)的孔隙中的体积。
- [0110] 中值中孔直径(这里称为 $D_{pH\%}$ )有利地为18纳米至25纳米(包括界限)、优选19至23纳米(包括界限)和高度优选20至23纳米(包括界限)。
- [0111] 中值大孔直径(这里称为 $D_{p大孔}$ )为100纳米至1200纳米、优选110纳米至1000纳米、高度优选250至500纳米,包括界限。
- [0112] 本发明的氧化铝具有至少100  $m^2/g$ 、优选至少110  $m^2/g$ 和再更优选120至160  $m^2/g$ 的BET比表面积(SSA)。
- [0113] 本发明的制备模式具有以下特别的优点:获得具有就表征机械强度的孔隙体积而言完全令人满意的机械强度的氧化铝,所述强度通过优选至少0.5 daN/mm、高度优选至少0.8 daN/mm的平均抗碎强度(EGG)的值来描述。



[0114] 高度优选地,由根据上述特定实施方案制备的凝胶获得的中孔和大孔氧化铝的结构特性如下:

- [0115] · 通过压汞测孔法测定的,0.75至0.85毫升/克的总中孔体积,包括界限;
- [0116] · 通过压汞测孔法测定的,0.15至0.25毫升/克的总大孔体积,包括界限;
- [0117] · 通过压汞测孔法测定的,按体积计18至25纳米的中值中孔直径,包括界限;
- [0118] · 通过压汞测孔法测定的,按体积计100至1200纳米的中值大孔直径,包括界限;
- [0119] · 0.90至1.05毫升/克的总孔隙体积,包括界限;
- [0120] · 110至200 m<sup>2</sup>/g的比表面积S<sub>BET</sub>,包括界限;
- [0121] · 表示为总孔隙体积(TPV)的百分比的孔隙分布如下:
  - [0122] ○ 0至10%的TPV被直径严格小于10纳米的孔隙占据;
  - [0123] ○ 0至35%的TPV被直径为10至20纳米的孔隙占据,不包括上限;
  - [0124] ○ 10至70%的TPV被直径为20至50纳米的孔隙占据,不包括上限;
  - [0125] ○ 10至90%的TPV被直径为50纳米或更大的孔隙占据。
- [0126] 现在将在下列实施例中描述本发明,这些实施例在本质上不以任何方式进行限制。

## 实施例

- [0127] 实施例1(根据本发明):制备根据本发明的氧化铝A1
- [0128] 由储备溶液制备水性铝酸钠和硫酸铝前体溶液。
- [0129] 使用具有大约7000毫升容量的实验室反应器。
- [0130] 合成在70°C和搅拌下进行。底部水(pied d'eau)为1679毫升。
- [0131] 氧化铝A1
- [0132] 制备在最终悬浮液中氧化铝的固定浓度为27克/升的5升溶液;其对第一步骤的贡献为总氧化铝的2.1重量%。
- [0133] 溶解步骤a):
  - [0134] 一次性将70毫升的硫酸铝全部引入到含有底部水的反应器中。监测pH(其保持在2.5至3范围内)的变化10分钟。该步骤有助于相对于在凝胶合成结束时形成的氧化铝的总质量引入2.1重量%的氧化铝。
  - [0135] 步骤b),调节pH:
    - [0136] 在溶解硫酸铝的步骤后,随之缓慢加入大约70毫升的铝酸钠。目的在于经5至15分钟的时间获得7至10范围内的pH。
  - [0137] 共沉淀步骤c):
    - [0138] 经30分钟向步骤b)中获得的悬浮液中加入以下物质:
      - [0139] 1020毫升的硫酸铝,即34毫升/分钟的流量,
      - [0140] 1020毫升的铝酸钠,即34毫升/分钟的流量,
      - [0141] 1150毫升的蒸馏水,即38.3毫升/分钟的流量。
    - [0142] 作为优先考虑,通过控制铝酸钠泵的速度将共沉淀的pH保持在7到10之间。
    - [0143] 在合成结束时,将悬浮液过滤并洗涤数次。
    - [0144] 滤饼在烘箱中在200°C下过度干燥最短整夜的时间。获得要成型的粉末。

[0145] 所获得的并用于成型的凝胶的主要特性总结在表1中。

[0146] 表1:用于制备氧化铝的凝胶的特性

[0147]

在XRD中检测到的相	烧失量 (%m/m)	S含量 (ppm)	Na含量 (ppm)
勃姆石	20.7	350	60

[0148] 在Brabender型混合器上以1%的酸含量(总计,相对于干氧化铝表示),20%的中和度以及分别为62%和64%的酸性和碱性烧失量进行成型。

[0149] 通过柱塞式挤出机(extrudeuse à piston)(挤出速率50厘米/分钟,直径为2.1毫米的三叶型模头)进行挤出。

[0150] 在挤出后,将棒状物在80℃下干燥整夜,并在管式炉中在潮湿空气流中在800℃下煅烧2小时(HSV = 1 L/h/g,含有30%水)。

[0151] 实施例2(根据本发明)

[0152] 以与实施例1中制备的相同方式制备两种氧化铝A2和A3,但是从各自的浓度为15克/升的最终氧化铝浓度和30克/升的最终氧化铝浓度的两种氧化铝凝胶的悬浮液开始制备。

[0153] 仅改变该凝胶的最终氧化铝浓度。

[0154] 氧化铝A2

[0155] 制备最终氧化铝的固定浓度为15克/升的5升溶液,其对第一步骤的贡献为总氧化铝的2.1重量%。

[0156] 溶解步骤a):

[0157] 一次性将39毫升的硫酸铝全部引入到含有底部水的反应器中。监测pH(其保持在2.5至3范围内)的变化10分钟。该步骤有助于相对于在凝胶合成结束时形成的氧化铝的总质量引入2.1重量%的氧化铝。

[0158] 步骤b),调节pH:

[0159] 在溶解硫酸铝的步骤后,随之缓慢加入大约40毫升的铝酸钠。目的在于经5至15分钟的时间获得7至10范围内的pH。

[0160] 共沉淀步骤c):

[0161] 经30分钟向步骤b)中获得的悬浮液中加入以下物质:

[0162] 567毫升的硫酸铝,即20毫升/分钟的流量,

[0163] 567毫升的铝酸钠,即19毫升/分钟的流量,

[0164] 639毫升的蒸馏水,即22毫升/分钟的流量。

[0165] 氧化铝A3

[0166] 制备最终氧化铝的固定浓度为30克/升的5升溶液,其对第一步骤的贡献为总氧化铝的2.1重量%。

[0167] 溶解步骤a):

[0168] 一次性将77毫升的硫酸铝全部引入到含有底部水的反应器中。监测pH(其保持在2.5至3范围内)的变化10分钟。该步骤有助于相对于在凝胶合成结束时形成的氧化铝的总质量引入2.1重量%的氧化铝。

[0169] 步骤b),调节pH:

[0170] 在溶解硫酸铝的步骤后,随之缓慢加入大约78毫升的铝酸钠。目的在于经5至15分钟的时间获得7至10范围内的pH。

[0171] 共沉淀步骤c):

[0172] 经30分钟向步骤b)中获得的悬浮液中加入以下物质:

[0173] 1135毫升的硫酸铝,即38毫升/分钟的流量,

[0174] 1135毫升的铝酸钠,即39毫升/分钟的流量,

[0175] 180毫升的蒸馏水,即43毫升/分钟的流量。

[0176] 随步骤c)结束时获得的凝胶悬浮液中氧化铝的浓度而改变的所获得的氧化铝A1、A2和A3的孔隙特性记录在表2中。

[0177] 表2:随最终凝胶悬浮液中氧化铝的浓度而改变的所获得的氧化铝A1、A2和A3的孔隙特性

[0178]

氧化铝	凝胶的最终[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	V <sub>中孔</sub> (mL/g)	V <sub>大孔</sub> (mL/g)	D <sub>p中孔</sub> (nm)	D <sub>p大孔</sub> (nm)	TPV (mL)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
A2	15克/升	0.77	0.26	22.7	250	1.03	119
A1	27克/升	0.83	0.21	20.8	250	1.04	130
A3	30克/升	0.78	0.24	20.2	302	1.02	124

[0179] 实施例3(对比):制备三种氧化铝C1、C2和C3,并非按照本发明

[0180] 以与实施例1中制备的相同方式制备三种氧化铝C1、C2和C3,但是从各自的浓度为40克/升的最终氧化铝浓度、60克/升的最终氧化铝浓度和8克/升的最终氧化铝浓度的三种氧化铝凝胶悬浮液开始制备。

[0181] 仅改变该凝胶的最终氧化铝浓度。

[0182] 氧化铝C1

[0183] 制备最终氧化铝的固定浓度为40克/升的5升溶液,其对第一步骤的贡献为氧化铝总重量的2.1重量%。

[0184] 溶解步骤a):

[0185] 一次性将103毫升的硫酸铝全部引入到含有底部水的反应器中。监测pH(其保持在2.5至3范围内)的变化10分钟。该步骤有助于相对于在凝胶合成结束时形成的氧化铝的总质量引入2.1重量%的氧化铝。

[0186] 步骤b),调节pH:

[0187] 在溶解硫酸铝的步骤后,随之缓慢加入大约103毫升的铝酸钠。目的在于经5至15分钟的时间获得7至10范围内的pH。

[0188] 共沉淀步骤c):

[0189] 经30分钟向步骤b)中获得的悬浮液中加入以下物质:

[0190] 1515毫升的硫酸铝,即51毫升/分钟的流量,

[0191] 1515毫升的铝酸钠,即51毫升/分钟的流量,

[0192] 1710毫升的蒸馏水,即58毫升/分钟的流量。

[0193] 氧化铝C2

[0194] 制备最终氧化铝的固定浓度为60克/升的5升溶液,其对第一步骤的贡献为氧化铝总重量的2.1重量%。

[0195] 溶解步骤a):

[0196] 一次性将156毫升的硫酸铝全部引入到含有底部水的反应器中。监测pH(其保持在2.5至3范围内)的变化10分钟。该步骤有助于相对于在凝胶合成结束时形成的氧化铝的总质量引入2.1重量%的氧化铝。

[0197] 步骤b), 调节pH:

[0198] 在溶解硫酸铝的步骤后, 随之缓慢加入大约156毫升的铝酸钠。目的在于经5至15分钟的时间获得7至10范围内的pH。

[0199] 共沉淀步骤c):

[0200] 经30分钟向步骤b)中获得的悬浮液中加入以下物质:

[0201] 2270毫升的硫酸铝, 即76毫升/分钟的流量,

[0202] 2270毫升的铝酸钠, 即76毫升/分钟的流量,

[0203] 2600毫升的蒸馏水, 即85.5毫升/分钟的流量。

[0204] 氧化铝C3

[0205] 制备最终氧化铝的固定浓度为8克/升的5升溶液, 其对第一步骤的贡献为总氧化铝的2.1重量%。

[0206] 溶解步骤a):

[0207] 一次性将21毫升的硫酸铝全部引入到含有底部水的反应器中。监测pH(其保持在2.5至3范围内)的变化10分钟。该步骤有助于相对于在凝胶合成结束时形成的氧化铝的总质量引入2.1重量%的氧化铝。

[0208] 步骤b), 调节pH:

[0209] 在溶解硫酸铝的步骤后, 随之缓慢加入大约21毫升的铝酸钠。目的在于经5至15分钟的时间获得7至10范围内的pH。

[0210] 共沉淀步骤c):

[0211] 经30分钟向步骤b)中获得的悬浮液中加入以下物质:

[0212] 302毫升的硫酸铝, 即10毫升/分钟的流量,

[0213] 302毫升的铝酸钠, 即10毫升/分钟的流量,

[0214] 341毫升的蒸馏水, 即11.3毫升/分钟的流量。

[0215] 表3: 随最终凝胶悬浮液中氧化铝浓度而改变的所获得的氧化铝A1(根据本发明)、C1、C2和C3(并非根据本发明)的孔隙特性

[0216]

	凝胶的最终[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	V <sub>中孔</sub> (mL/g)	V <sub>大孔</sub> (mL/g)	D <sub>p中孔</sub> (nm)	D <sub>p大孔</sub> (nm)	TPV (mL/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
A1 (根据本发明)	27克/升	0.83	0.21	20.8	250	1.04	130
C2 (对比)	60克/升	0.58	0.22	15.3	350	0.80	135
C1 (对比)	40克/升	0.70	0.11	16.5	750	0.86	137
C3 (对比)	8克/升	0.80	0.00	19.2	—	0.80	160

[0217] 当在步骤c)结束时获得的氧化铝凝胶悬浮液的最终氧化铝浓度超过38克/升时(氧化铝C1和C2), 可以看出, 并未获得所需的孔隙特性, 特别是小于18纳米的中值中孔直径。此外, 中孔体积在0.70毫升/克达到平台。

[0218] 当步骤c)中获得的氧化铝凝胶悬浮液的最终氧化铝浓度小于10%时(氧化铝C3), 没有获得显著的大孔孔隙率(V<sub>大孔</sub> = 0.0毫升/克), 所获得的氧化铝仅具有中孔。