



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102311134 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 11

(21) 申请号 201010221302. 3

(22) 申请日 2010. 07. 07

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石
油化工研究院

(72) 发明人 杨卫亚 沈智奇 凌凤香 孙万付
王丽华 季洪海 郭长友

(74) 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任
公司 21102

代理人 李微

(51) Int. Cl.

C01F 7/02 (2006. 01)

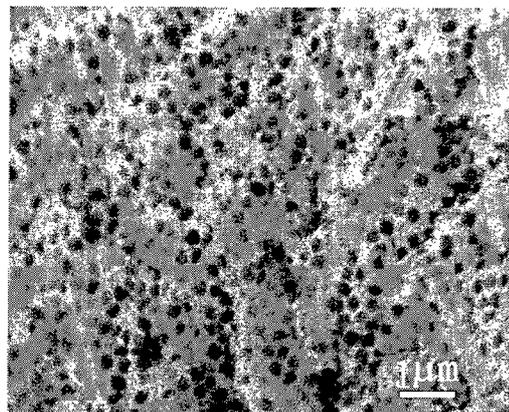
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种球形整体式大孔氧化铝及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种球形整体式大孔氧化铝及其制备方法。该方法包括以下步骤：将聚合物微球乳液、氧化铝溶胶及促凝剂以一定比例混合均匀，把该混合物分散于油相中，形成 W/O 型液滴，然后再加热上述混相体系，使水相中的氧化铝溶胶胶凝成球，之后从油相中分离出成型的凝胶微球，再在氨水介质中经陈化、干燥和焙烧后得到所述的球形整体式大孔氧化铝。该氧化铝的大孔孔径在小于 $1\mu\text{m}$ 的范围内均一可控，球形颗粒的尺寸大小可控，机械强度较高，成型过程简便易行，便于大批量制备。



1. 一种球形整体式大孔氧化铝,性质如下:比表面积为 $100 \sim 350\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.5 \sim 1.5\text{ml/g}$,大孔平均孔直径为 $0.05 \sim 1.0\mu\text{m}$,球形氧化铝颗粒直径为 $0.1 \sim 5.0\text{mm}$,机械强度为 $70 \sim 150\text{N/粒}$ 。

2. 权利要求 1 所述的球形整体式大孔氧化铝的制备方法,包括如下步骤:

(1) 在 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ 下,将聚合物微球、氧化铝溶胶及促凝剂混合均匀,所得的混合物为水相,其中,氧化铝溶胶固含量为 $10\text{wt}\% \sim 40\text{wt}\%$,聚合物微球的含量为 $1\text{wt}\% \sim 45\text{wt}\%$,铝源以 Al^{3+} 计与促凝剂的摩尔比为 $1 : (0.1-0.5)$;

(2) 把步骤 (1) 所得到的混合物分散于油相中,形成 W/O 型液滴,水相与油相的体积比为 $1 : (2 \sim 30)$,然后再加热上述混相体系至 $40 \sim 130^\circ\text{C}$,使水相中的氧化铝溶胶胶凝成球,之后从油相中分离出成型的凝胶微球;

(3) 将步骤 (2) 所得的凝胶微球在氨水介质中于 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下陈化 $0.5 \sim 24.0$ 小时后,于 $45 \sim 130^\circ\text{C}$ 干燥 $1.0 \sim 24.0$ 小时,然后经 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ 下焙烧 $1.0 \sim 12.0$ 小时,得到所述的球形整体式大孔氧化铝。

3. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (1) 的混合温度为 $3 \sim 15^\circ\text{C}$ 。

4. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于所述的水相与油相的体积比为 $1 : (4 \sim 10)$ 。

5. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (2) 所述的混相体系加热至 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

6. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (3) 所述的焙烧在 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ 恒温焙烧之前,增加一段焙烧,即采用两段焙烧,具体如下:

第一段,以小于 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 $280 \sim 320^\circ\text{C}$,在此温度下恒温 $3.0 \sim 12.0$ 小时,在第一段,需要通入空气;第二段,再升温至 $450 \sim 800^\circ\text{C}$,恒温 $1.0 \sim 12.0$ 小时,在第二段可以继续通入空气或者不通入空气。

7. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (1) 中所述聚合物微球的直径为 $50 \sim 1000\text{nm}$;所述聚合物微球为聚苯乙烯微球、聚甲基丙烯酸甲酯微球、聚丙烯酸酯微球、聚丙烯酸正丁酯微球和聚丙烯酸异辛酯微球中的一种或多种,或上述聚合物微球的改性产品。

8. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (1) 中所述聚合物微球为聚苯乙烯微球。

9. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (1) 中所述的氧化铝溶胶采用无机铝盐沉淀法、有机醇铝水解法、氧化铝或氢氧化铝胶溶法中的一种或多种方法制备。

10. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (1) 中所述的促凝剂为六次甲基四胺和 / 或尿素或其混合物。

11. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (1) 中所述的聚合物微球的含量为 $10\text{wt}\% \sim 35\text{wt}\%$ 。

12. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (2) 所述的油相为有机烃类,选自汽油、煤油、柴油、石蜡油、溶剂油、植物油、芳烃、卤代烃中的一种或其多种混合物。

13. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (3) 中所述的氨水的重量浓度为 $3\% \sim 15\%$;步骤 (2) 所得的凝胶微球与氨水的体积比为 $0.05 \sim 0.80$ 。

14. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (3) 中所述的氨水的重量浓度为

5%~10%。

15. 按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于步骤 (3) 中干燥温度为 50 ~ 100℃,干燥时间为 5.0 ~ 10.0 小时。

一种球形整体式大孔氧化铝及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种球形整体式大孔氧化铝及其制备方法,属于无机材料制备领域。

背景技术

[0002] 整体式大孔氧化物由于具有较大的孔道结构、较高的比表面积、良好的热稳定性,广泛用于多相催化剂、催化剂载体、吸附分离材料、色谱填料、电极材料、声阻及热阻材料等领域。

[0003] 《Chemical Material》(2004年,16卷,4245-4256页)报道了以丙烯酰胺为有机单体,N,N-亚甲基双丙烯酰胺交联剂,分别以Triton X-405和PVA为表面活性剂和稳定剂,以矿物油为分散相,以过硫酸铵和四甲基乙二胺作引发剂,通过乳液聚合反应制备了多孔聚合物泡沫微球模板,然后向这种聚合物微球模板分别填充 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 的前驱物,经转化后,最后焙烧除去模板得到相应的大孔氧化物材料。该材料的大孔孔径在微米级至毫米级之间,孔径尺寸分布较宽,材料的机械强度较低。由于在材料制备过程中一般采用模具成型,成型后的产物在干燥和焙烧时容易碎裂为形状和尺寸不确定的小颗粒。

[0004] J Mater. Sci. (2009年44卷,931-938页)报导了以高浓度乳液聚合方法制备了大孔聚苯乙烯泡沫模板,然后向模板中填充氧化铝水溶胶,经转化后,通过焙烧去除模板得到整体式大孔氧化铝的技术。所得产物的大孔孔径一般大于 $1\mu\text{m}$,孔径尺寸分布较宽,机械强度同样较低。同样由于模具成型的原因,所得产物在干燥和焙烧时容易进一步碎裂为形状和尺寸不确定的小颗粒。

[0005] CN101200297A公开了一种整体型大孔氧化铝的制备方法:采用反向浓乳液法以苯乙烯和二乙烯苯为单体制备整体式大孔有机模板;以异丙醇铝或拟薄水铝石为前驱物制备 Al_2O_3 水溶胶;将 Al_2O_3 水溶胶填充到整体式大孔有机模板中;填充后的整体型有机/无机复合物经干燥,于 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 焙烧脱除模板,得到微米级整体型大孔氧化铝。该方法制得的整体式大孔氧化铝面临与上述文献结果同样的问题:大孔孔径较大($1\sim 50\mu\text{m}$),孔径尺寸分布不均匀,材料机械强度较低,所得产物容易碎裂为形状和大小尺寸不同的小颗粒。

[0006] 总之,目前整体式大孔氧化铝制备方法一般采用有机高聚物模板法来制备,所得产物大孔孔径一般在 $1\mu\text{m}$ 以上且孔径分布较宽。但实际工业应用中,尤其是在催化领域,所用大孔氧化铝载体的大孔分布一般要求小于 $1\mu\text{m}$,而且过大的孔径在一定程度上会导致产物机械强度的大幅下降;除此以外,上述文献及专利所制备的整体式大孔氧化铝颗粒的形状与尺寸调整需要通过模具来控制产物的形状及尺寸,制备效率较低,不适合大批量生产。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术中的不足,本发明提供了一种球形整体式大孔氧化铝及其制备方法。本发明得到的氧化铝的大孔孔径在小于 $1\mu\text{m}$ 的范围内均一可控,球形颗粒的尺寸大小可控,机械强度较高,成型过程简便易行,便于大批量制备。

[0008] 本发明的球形整体式大孔氧化铝,性质如下:比表面积为 $100 \sim 350\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.5 \sim 1.5\text{ml}/\text{g}$,大孔平均孔直径为 $0.05 \sim 1.0\ \mu\text{m}$,球形氧化铝颗粒直径为 $0.1 \sim 5.0\text{mm}$,机械强度为 $70 \sim 150\text{N}/\text{粒}$ 。

[0009] 本发明的球形整体式大孔氧化铝的制备方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 在 $0 \sim 40^\circ\text{C}$,优选为 $3 \sim 15^\circ\text{C}$ 下,将聚合物微球、氧化铝溶胶及促凝剂混合均匀,所得的混合物为水相;

[0011] (2) 把步骤(1)所得到的混合物分散于油相中,形成 W/O 型液滴,水相与油相的体积比为 $1 : (2 \sim 30)$,优选为 $1 : (4 \sim 10)$,然后再加热上述混相体系至 $40 \sim 130^\circ\text{C}$,优选为 $70 \sim 100^\circ\text{C}$,使水相中的氧化铝溶胶胶凝成球,之后从油相中分离出成型的凝胶微球;

[0012] (3) 将步骤(2)所得的凝胶微球在氨水介质中于 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下陈化 $0.5 \sim 24.0$ 小时后,于 $45 \sim 130^\circ\text{C}$ 干燥 $1.0 \sim 24.0$ 小时,然后经 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ 下焙烧 $1.0 \sim 12.0$ 小时,得到本发明所述的球形整体式大孔氧化铝。

[0013] 步骤(1)中所述聚合物微球的直径为 $50 \sim 1000\text{nm}$ 。微球的类型为聚苯乙烯微球、聚甲基丙烯酸甲酯微球、聚丙烯酸酯微球、聚丙烯酸正丁酯微球和聚丙烯酸异辛酯微球中的一种或多种,或上述聚合物微球的改性产品,如氨基化改性物、磺基化改性物。然而基于成本和制备过程的容易与否来考虑,优选聚苯乙烯微球,其来源可以是购买商品化产品,或通过公知的乳液聚合、无皂乳液聚合、分散聚合等技术方式来合成。

[0014] 步骤(1)中所述的氧化铝溶胶可采用常规的方法制备,包括无机铝盐沉淀法,有机醇铝水解法,氧化铝或氢氧化铝胶溶法。无机铝盐沉淀法可采用酸沉淀法或碱沉淀法,常用的无机铝盐有硝酸铝、氯化铝、硫酸铝、偏铝酸钠。有机醇铝水解法中,常用的有机醇铝为异丙醇铝、仲丁醇铝;氧化铝或氢氧化铝胶溶法可采用氧化铝或氢氧化铝中加入无机酸和/或有机酸的方法进行胶溶转化为氧化铝溶胶,其中无机酸可以为硝酸、盐酸、磷酸和硫酸中的一种或多种,有机酸可以为醋酸和甲酸中的一种或多种。

[0015] 步骤(1)中所述的促凝剂为六次甲基四胺、尿素或其混合物,而优选为六次甲基四胺。

[0016] 步骤(1)中所述的混合物中,氧化铝溶胶固含量为 $10\text{wt}\% \sim 40\text{wt}\%$,聚合物微球的含量为 $1\text{wt}\% \sim 45\text{wt}\%$,优选为 $10\text{wt}\% \sim 35\text{wt}\%$,铝源以 Al^{3+} 计与促凝剂的摩尔比为 $1 : (0.1 \sim 0.5)$ 。

[0017] 步骤(2)所述的油相为有机烃类,与水互不相溶,其密度不大于水相的密度。所述的有机烃类包括汽油、煤油、柴油、石蜡油、溶剂油、植物油、芳烃、卤代烃中的一种或其多种混合物,优选为煤油、柴油、石蜡油、芳烃和溶剂油中的一种或其多种混合物。

[0018] 步骤(3)中所述的氨水的重量浓度为 $3\% \sim 15\%$,优选为 $5\% \sim 10\%$ 。步骤(2)所得的凝胶微球与氨水的体积比为 $0.05 \sim 0.80$,优选 $0.1 \sim 0.5$ 。

[0019] 步骤(3)所述的干燥条件优选如下:干燥温度为 $50 \sim 100^\circ\text{C}$,干燥时间为 $5.0 \sim 10.0$ 小时。

[0020] 步骤(3)所述的焙烧可以在 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ 恒温焙烧之前,增加一段焙烧,即采用两段焙烧,具体如下:

[0021] 第一段,以小于 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 $280 \sim 320^\circ\text{C}$,在此温度下恒温 $3.0 \sim 12.0$ 小时,在第一段,需要通入空气。第二段,再升温至 $450 \sim 800^\circ\text{C}$,恒温 $1.0 \sim 12.0$ 小

时,在第二段可以继续通入空气或者不通入空气。

[0022] 采用本发明的方法所制备的整体式球形大孔氧化铝,与现有技术相比:(1)氧化铝材料的大孔孔直径在小于 $1\mu\text{m}$ 的范围灵活可控,大孔孔径较为均一;(2)所得到的球形整体式氧化铝的机械强度较高,球形颗粒的尺寸大小可控;(3)成型过程相对于模具成型简便易行,易于大批量操作。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例6制备的颗粒直径为2mm的球形整体式大孔氧化铝的SEM图像。

[0024] 图2为本发明实施例6制备的球形整体式大孔氧化铝的高倍显微图像。

具体实施方式

[0025] 下面通过实施例对本发明方法加以说明,实施例不是对本发明内容的限制。本发明中,wt%表示质量分数。

[0026] 实施例1

[0027] 单分散聚合物微球的合成。取适量二次蒸馏水加热沸腾10分钟,以降低水中的溶解氧含量。蒸馏水自然冷却后取135mL加入到三口烧瓶中,然后把烧瓶置于水浴中加热到 75°C 。加入0.1348克 NaHCO_3 ,启动搅拌器,同时开始通入 N_2 ,稳定10分钟,使 NaHCO_3 充分溶解。再加入乳化剂0.0666克,稳定10min后,加入30.7mL的苯乙烯单体(St),稳定30分钟。最后加入引发剂过硫酸钾(KPS)0.1368克。反应体系始终保持 75°C 恒温,搅拌器转速300rpm。反应20小时后,观察到三口烧瓶壁上基本没有油珠出现,可认为苯乙烯单体已经转化完毕,结束反应,自然冷却至室温,反应母液静置备用。本实施例得到直径为240nm的单分散聚苯乙烯微球。具体试验数据如表1所示。

[0028] 实施例2-4

[0029] 按照实施例1的方法,改变各试剂的用量,便可合成出不同粒径的聚苯乙烯乳液颗粒。具体试验数据如表1所示。

[0030] 表1 苯乙烯乳液聚合合成聚苯乙烯微球

[0031]

	St/mL	乳化剂/mL	NaHCO_3/g	KPS/g	$\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	粒径/nm
实施例1	30.7	0.0666*	0.1348	0.1368	230	75	240
实施例2	28.6	0.2345#	0.1385	0.1323	230	80	65
实施例3	32.7	0.0278*	0.1334	0.1378	230	75	430
实施例4	35.4	0.0325*	0.1395	0.1386	230	75	780

[0032] # 所用乳化剂为十二烷基硫酸钠;*所用的乳化剂为对苯乙烯磺酸钠。

[0033] 实施例5

[0034] 以硝酸铝为原料制备氧化铝溶胶。将 7.5 克硝酸铝配成 0.5mol/L 的溶液,在室温下边搅拌边缓慢的滴加 1mol/L 的氨水至 pH 约等于 8,得到白色沉淀,将沉淀用蒸馏水反复洗涤以之后,将沉淀用 25ml 的蒸馏水分散,再加入 5ml 浓度为 1.0mol/L 的 HNO_3 溶液胶溶,然后在 85℃ 下密封老化 12 小时,得到透明的氧化铝溶胶,编号 ASo11。

[0035] 以拟薄水铝石为原料制备氧化铝溶胶。将 15 克拟薄水铝石和 200 克蒸馏水混合打浆,然后用 30ml 浓度为 1.0mol/L 的硝酸胶溶,得稳定透明的氧化铝溶胶,编号 ASo12。

[0036] 以异丙醇铝为原料制备氧化铝溶胶。将异丙醇铝 / 水以 150 : 1 的摩尔比置于水中加热至 85℃,水解反应 2 小时后,再升温至 95℃,敞口搅拌 1h,蒸去大部分醇,得白色勃姆石沉淀,补充损失的水分后,按照异丙醇铝与硝酸摩尔比 1 : 0.25 的比例加入稀硝酸,然后回流陈化 24h,制得稳定透明的铝溶胶,编号 ASo13。

[0037] 实施例 6

[0038] 在 3℃ 下将实施例 1 得到的微球、氧化铝溶胶 ASo11 及六次甲基四胺混合均匀,混合体系中聚合物微球含量为 30wt%,氧化铝溶胶固含量为 15wt%, Al^{3+} 与六次甲基四胺的摩尔比为 0.2。

[0039] 取上述溶液 150 毫升,在高速搅拌的条件下加入到 600 毫升煤油中并形成 W/O 型乳液,随后将乳液体系加热到 85℃ 使水相胶凝成球。

[0040] 将凝胶球从油相中分离后在 90℃ 下浓度为 7wt% 的氨水中陈化 7 小时,经 60℃ 干燥 10 小时后,在 450℃,恒温焙烧 8 小时。

[0041] 焙烧结束后得到本发明所述的球形整体式大孔氧化铝材料。经测定,所得球形整体式大孔氧化铝比表面积 $256\text{m}^2/\text{g}$,孔容 $0.8\text{mL}/\text{g}$,粒径尺寸为 2.1mm,大孔平均孔直径 200nm,机械强度 105N/粒。图 1 为本发明实施例 6 制备的粒径直径为 2mm 的球形整体式大孔氧化铝的低倍 SEM 图。图 2 为其高倍显微图像,可以看出大孔孔径约 200nm。

[0042] 实施例 7

[0043] 在 5℃ 下将实施例 2 得到的微球、氧化铝溶胶 ASo12 及六次甲基四胺混合均匀,混合体系中聚合物微球含量为 15wt%,氧化铝溶胶固含量为 15wt%, Al^{3+} 与六次甲基四胺的摩尔比为 0.25。

[0044] 取上述溶液 150 毫升,在高速搅拌的条件下加入到 600 毫升石蜡油中并形成 W/O 型乳液,随后将乳液体系加热到 90℃ 使水相胶凝成球。

[0045] 将凝胶球从油相中分离后在 100℃ 下浓度为 10wt% 的氨水中陈化 7 小时,经 80℃ 干燥 8 小时后,进行焙烧,焙烧为两段焙烧,条件如下:第一段,以小于 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 280℃,在此温度下恒温 8 小时,在第一段,需要通入空气,第二段,再升温至 550℃,恒温 8 小时。

[0046] 焙烧结束后得到本发明所述的球形整体式大孔氧化铝材料。经测定,所得球形整体式大孔氧化铝比表面积 $347\text{m}^2/\text{g}$,孔容 $1.01\text{mL}/\text{g}$,粒径尺寸 2mm,大孔平均孔直径 45nm,机械强度 120N/粒。

[0047] 实施例 8

[0048] 在 8℃ 下将实施例 3 得到的微球、氧化铝溶胶 ASo13 及六次甲基四胺混合均匀,混合体系中聚合物微球含量为 20wt%,氧化铝溶胶固含量为 20wt%, Al^{3+} 与六次甲基四胺的摩尔比为 0.4。

[0049] 取上述溶液 100 毫升,在高速搅拌的条件下加入到 800 毫升 6 号溶剂油中并形成 W/O 型乳液,随后将乳液体系加热到 90℃使水相胶凝成球。

[0050] 将凝胶球从油相中分离后在 100℃下浓度为 7wt%的氨水中陈化 10 小时,经 80℃干燥 8 小时后,进行焙烧,焙烧为两段焙烧,条件如下:第一段,以 30℃/min 的升温速度升温至 300℃,在此温度下恒温 5 小时,在第一段,需要通入空气,第二段,再升温至 650℃,恒温 8 小时。

[0051] 焙烧结束后得到本发明所述的球形整体式大孔氧化铝材料。经测定,所得球形整体式大孔氧化铝比表面积 299m²/g,孔容 1.01mL/g,粒径尺寸 1mm,大孔平均孔直径 385nm,机械强度 113N/粒。

[0052] 实施例 9

[0053] 在 8℃下将实施例 4 得到的微球、氧化铝溶胶 ASo14 及六次甲基四胺混合均匀,混合体系中聚合物微球含量为 35wt%,氧化铝溶胶固含量为 35wt%,Al³⁺与六次甲基四胺的摩尔比为 0.4。

[0054] 取上述溶液 100 毫升,在高速搅拌的条件下加入到 1000 毫升甲苯中并形成 W/O 型乳液,随后将乳液体系加热到 95℃使水相胶凝成球。

[0055] 将凝胶球从油相中分离后在 100℃下浓度为 7wt%的氨水中陈化 10 小时,经 80℃干燥 8 小时后,进行焙烧,焙烧为两段焙烧,条件如下:第一段,以 25℃/min 的升温速度升温至 280℃,在此温度下恒温 6 小时,在第一段,需要通入空气,第二段,再升温至 750℃,恒温 10 小时。

[0056] 焙烧结束后得到本发明所述的球形整体式大孔氧化铝材料。经测定,所得球形整体式大孔氧化铝比表面积 136m²/g,孔容 0.56mL/g,粒径尺寸 0.75mm,大孔平均孔直径 732nm,机械强度 87N/粒。

[0057] 对比例 1

[0058] 按照《Chemical Material》(2004 年,16 卷,4245-4256 页)叙述的方法制备整体式大孔氧化铝。经测定,所得产物大孔平均孔直径在 1-35 μm 之间,孔分布杂乱无章,产物的形状和尺寸多种多样,不均一,颗粒平均机械强度 20N/粒。

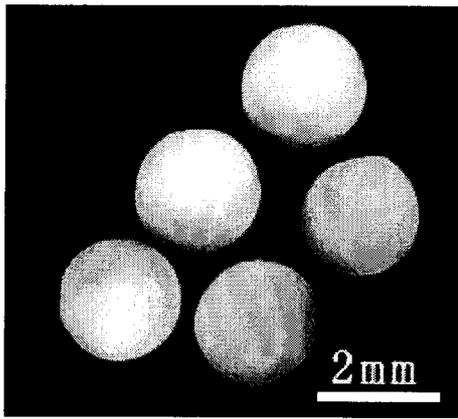


图 1

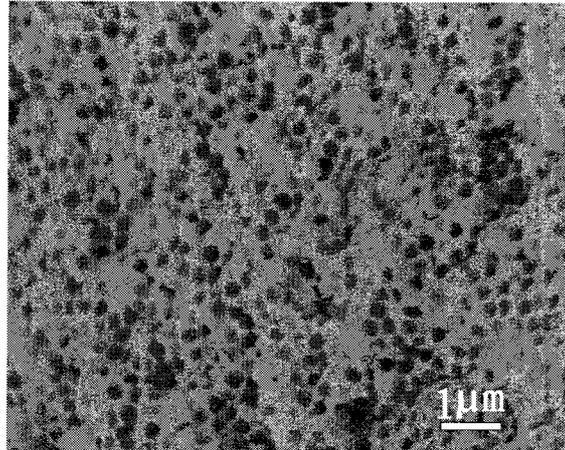


图 2