



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103260747 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201180055237. 4

(56) 对比文件

(22) 申请日 2011. 11. 16

US 4886935 A, 1989. 12. 12,

(30) 优先权数据

US 6251823 B1, 2001. 06. 26,

61/458, 035 2010. 11. 16 US

US 6589908 B1, 2003. 07. 08,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CA 2711392 A1, 2009. 07. 30,

2013. 05. 16

US 6589908 B1, 2003. 07. 08,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2010/0270210 A1, 2010. 10. 28,

PCT/US2011/001919 2011. 11. 16

WO 2009/0922282 A1, 2009. 07. 30,

审查员 刘悦

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/067655 EN 2012. 05. 24

(73) 专利权人 罗地亚管理公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 安德鲁·波利 弗朗西斯·弗朗西斯

托马斯·英格利希 大竹尚孝

奥利维尔·拉切尔

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

B01J 21/12(2006. 01)

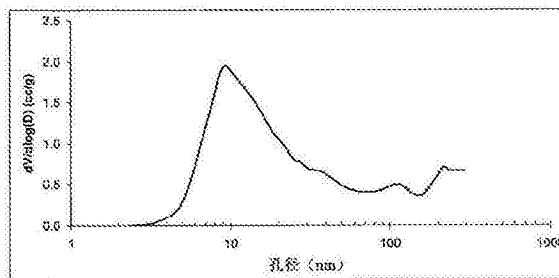
权利要求书2页 说明书15页 附图14页

(54) 发明名称

氧化铝催化剂载体

(57) 摘要

本发明涉及高表面积高孔容的多孔氧化铝，其包含：铝氧化物，任选包含的硅氧化物和铝硅酸盐，以及任选包含的一种或多种掺杂剂，所述氧化铝具有约100平方米/克至约500平方米/克的比表面积、以及在900℃下煅烧2小时后为1.2立方厘米/克或更高的总孔容，其中孔径小于10nm的孔占所述总孔容的15%或更低。



比较例C1的煅烧的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的对数分布图。

1. 一种高表面积高孔容的多孔氧化铝,其包含:
铝氧化物,
任选包含的硅氧化物和铝硅酸盐,以及
任选包含的一种或多种掺杂剂,
所述氧化铝具有100平方米/克至500平方米/克的比表面积、以及在900°C下煅烧2小时后为1.2立方厘米/克或更高的总孔容,其中孔径小于10nm的孔占所述总孔容的15%或更低。
2. 权利要求1所述的氧化铝,其中所述氧化铝在900°C下煅烧2小时后具有1.25立方厘米/克或更高的总孔容。
3. 权利要求1所述的氧化铝,其中,在900°C下煅烧2小时后,孔径小于10nm的孔占所述氧化铝的总孔容的10%或更低。
4. 权利要求1所述的氧化铝,其中,在900°C下煅烧2小时后,孔径小于20nm的孔占所述氧化铝的总孔容的50%或更低。
5. 权利要求1所述的氧化铝,其中,在900°C下煅烧2小时后,孔径小于20nm的孔占所述氧化铝的总孔容的40%或更低。
6. 权利要求1所述的氧化铝,其中所述多孔氧化铝包含以下相对量的氧化铝和二氧化硅,所述相对量是用各元素的相应氧化物的重量份来表示的,所述重量份是相对于所述多孔氧化铝中各元素的相应氧化物的总量为100重量份而言的,
60至98重量份的铝氧化物,
2至40重量份的硅氧化物,以及
任选地还包含一种或多种掺杂剂,所述掺杂剂选自过渡金属氧化物和稀土元素氧化物。
7. 权利要求6所述的多孔氧化铝,其中所述多孔氧化铝包含选自过渡金属氧化物、稀土元素氧化物以及它们的混合物的掺杂剂,所述掺杂剂的量为:相对于每100重量份的铝氧化物,所述掺杂剂为0.1至20重量份。
8. 权利要求7所述的多孔氧化铝,其中所述掺杂剂包含氧化镧。
9. 一种催化剂,包含:
 - (a)根据权利要求1的耐硫的高表面积高孔容的多孔氧化铝,以及
 - (b)分散在所述耐硫的高表面积高孔容的多孔氧化铝上的贵金属。
10. 一种制备高表面积高孔容的多孔氧化铝的方法,包括:
在pH为介于4至小于6之间的水性介质中,在60°C至100°C的温度下,通过同时向反应容器中供应硫酸铝和铝酸钠的水性物料流来形成铝水合物颗粒的浆料,
中断供应硫酸铝水性物料流,并且调节在所述水性介质中的所述铝水合物颗粒的浆料的pH至pH为8至小于11,
从所述水性介质中分离铝水合物颗粒,
干燥所分离的铝氧化物颗粒,
煅烧经干燥的铝氧化物颗粒以形成所述高表面积高孔容的多孔氧化铝。
11. 权利要求10所述的方法,还包括使所述铝水合物颗粒与水溶性二氧化硅前体在所述水性介质中接触。

12. 权利要求11所述的方法,其中所述水溶性二氧化硅前体的量足以提供这样的多孔氧化铝产物,所述多孔氧化铝产物的二氧化硅含量为:每100重量份的所述多孔氧化铝含有1至40重量份的二氧化硅。

氧化铝催化剂载体

技术领域

[0001] 本发明涉及制备氧化铝的方法,其适合于在处理内燃机废气产物的过程中用作催化剂载体。

背景技术

[0002] 已知内燃机的废气产物对人类、动物以及植物生命存在健康危害。污染物一般是未燃烧的烃类、一氧化碳、氮氧化物以及残留量的硫和含硫化合物。为了适合于车辆应用,废气催化剂必需满足对于点火性能、效力、长期活性、机械稳定性以及成本效率的严格要求。未燃烧的烃类、一氧化碳以及氮氧化物污染物已经通过与多功能贵金属催化剂接触而成功地得以处理,所述贵金属催化剂能够将大部分的污染物转化为危害性较小的二氧化碳、水(蒸汽)和氮气产物。然而,已知的是,燃料中和由此产生的废气产物中存在的硫和含硫化合物会使贵金属中毒,导致它们的催化效力和寿命降低。

[0003] “催化转化剂”用于将有害污染物转化为无害气体,其通常由三种组分组成,即催化活性金属、活性金属在其上分散的载体以及将载体施加或“洗涂(washcoated)”于其上的基材。

[0004] 在所面临的不同的条件下均可用于使有害污染物(如一氧化碳、氮氧化物和未燃烧的烃类)发生有效转化的催化金属是贵金属,通常为铂族金属,如铂、钯、铑和它们的混合物。这些贵金属催化剂是本领域已知的,并且在例如DE-053830318中有更充分的描述。

[0005] 贵金属通常被负载于高表面积的无机氧化物上,所述无机氧化物例如为高表面积的氧化铝颗粒。所述高表面积的氧化铝被施加或“洗涂”于陶瓷或金属基材上,所述陶瓷或金属基材例如为蜂窝状整料(monolith)或金属丝网或类似结构的形式。也可在将载体材料洗涂于整料上后,将贵金属施加于该载体上。

[0006] 由于纳米晶氧化铝具有高比表面积、以及在升高的温度下具有良好的抗粗化和抗烧结这样的耐热性,所以将纳米晶氧化铝用作催化剂载体。然而,氧化铝会与燃料中和由此产生的废气产物中的硫和含硫化合物发生强烈的相互作用,导致在氧化铝的表面储存 SO_4^- 。当发生这样的吸附时,已知含硫化合物会使贵金属催化剂(尤其是用铂金属形成的那些催化剂)中毒,引起催化剂体系的活性和有效寿命降低。

[0007] 二氧化硅几乎不与硫和含硫化合物相互作用,并且也不会表现出储存硫酸根的能力。然而,二氧化硅没有表现出形成有效排放控制型催化剂载体所需的水热稳定性,因此对于这类应用来说,二氧化硅并不是理想的催化剂载体材料。这样,已经发现用二氧化硅对氧化铝表面改性是可取的,从而将氧化铝的结构特性和二氧化硅的化学特性相结合。

[0008] WO2008/045175公开了这样的结构,该结构包含表面上具有二氧化硅覆层的多孔氧化铝颗粒,该结构是通过以下方法制得的:使氧化铝颗粒形成含水浆料,将二氧化硅前体材料与所述浆料混合,用酸处理所得混合物以形成经处理的氧化铝颗粒的水性悬浮液,洗涤该悬浮液以除去碱金属材料,将所得悬浮液喷雾干燥以提供干燥的颗粒,然后煅烧该干燥颗粒以形成表面上具有二氧化硅覆层的高表面积氧化铝。

[0009] 希望通过更简化的工艺形成这样的氧化铝催化剂载体:在进行由一氧化碳和烃类材料向二氧化碳和水转化的过程中,所述载体能够增强贵金属的活性,同时对存在的硫及含硫化合物表现出高的耐受性。

[0010] 进一步希望的是,形成能够增强贵金属(尤其是铂金属)活性的氧化铝催化剂载体,使得内燃机(尤其是柴油机)的有毒排放产物转化为对环境更友好的产物,并且由于对存在的硫和含硫化合物具有增强的耐受性而使得在延长的使用寿命期间表现出这样的活性,并且提供相对于现有的氧化铝催化剂载体材料得到改进的性能。

发明内容

[0011] 第一方面,本发明涉及一种高表面积高孔容的多孔氧化铝,其包含:

[0012] 铝氧化物,

[0013] 任选包含的硅氧化物和铝硅酸盐,以及

[0014] 任选包含的一种或多种掺杂剂,

[0015] 所述氧化铝具有约100平方米/克至约500平方米/克的比表面积、以及在900°C下煅烧2小时后为1.2立方厘米/克或更高的总孔容,其中孔径小于10nm的孔占所述总孔容的15%或更低。

[0016] 在一个实施方案中,根据本发明的第一方面所述的多孔氧化铝包含硅氧化物和铝硅酸盐,并且表现出对含硫化合物的吸附作用降低。

[0017] 第二方面,本发明涉及一种催化剂,包含:

[0018] (a)根据本发明的第一方面所述的多孔氧化铝,以及

[0019] (b)分散在该耐硫的高表面积高孔容的多孔氧化铝上的贵金属。

[0020] 第三方面,本发明涉及一种制备高表面积高孔容的多孔氧化铝的方法,包括:

[0021] 在pH为约4至小于6的水性介质中形成铝水合物(aluminum hydrate)颗粒的浆料,

[0022] 调节在所述水性介质中的铝水合物颗粒的浆料的pH至pH为约8至小于11,

[0023] 从所述水性介质中分离铝水合物颗粒,

[0024] 干燥所分离的铝氧化物颗粒,

[0025] 煅烧经干燥的铝氧化物颗粒以形成所述高表面积高孔容的多孔氧化铝。

[0026] 根据本发明的方法制备的耐硫的氧化铝表现出高表面积、高比孔容以及高的平均孔径,其中小孔在总孔容中占相对较小的部分,所述耐硫的氧化铝表现出优异的热稳定性以及对含硫化合物的吸附作用低,并且为贵金属催化剂应用提供了极为理想的载体。所得催化剂产品在处理内燃机(尤其是柴油机)的毒性排放产物的过程中表现出增强的活性,同时由于其对硫和含硫产物的耐受性提高而具有延长的活性期。

附图说明

[0027] 图1示出了比较例C1的耐硫的氧化铝组合物在1050摄氏度(“°C”)下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法(nitrogen porosimetry)测量)的对数导数图。在各个情况下,本文提供的孔径分布的对数导数图示出了dV/d(log D)的图,其中“V”为孔容,单位为立方厘米/克(“cm³/g”)或毫升/克(“ml/g”),“D”为孔径(直径或宽度),单位为纳米(“nm”)或微米(“μm”)

[0028] 图2示出了比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法测量)的累积曲线图。在各个情况下,本文提供的孔径分布的累积曲线示出了以累积孔容对孔径(直径或宽度)作的图,累积孔容的单位为cm³/g或ml/g,孔径的单位为纳米或微米。

[0029] 图3示出了比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法测量)的对数导数图。

[0030] 图4示出了比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度法(mercury porosimetry)测量)的累积曲线图。

[0031] 图3示出了比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度法测量)的对数导数图。

[0032] 图4示出了比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度法测量)的累积曲线图。

[0033] 图5示出了比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度法测量)的对数导数图。

[0034] 图6示出了实施例1中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法测量)的累积曲线图。

[0035] 图6示出了实施例1中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法测量)的累积曲线图。

[0036] 图7示出了实施例1中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法测量)的对数导数图。

[0037] 图8示出了实施例1中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度法测量)的累积曲线图。

[0038] 图9示出了实施例1中的耐硫的氧化铝组合物在1050°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度法测量)的对数导数图。

[0039] 图10示出了实施例2中的氧化铝组合物在900°C下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法测量)的累积曲线图。

[0040] 图11示出了实施例2中的氧化铝组合物在900°C下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法测量)的对数导数图。

[0041] 图12示出了实施例2中的氧化铝组合物在900°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度法测量)的累积曲线图。

[0042] 图13示出了实施例2中的组合物在900°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度法测量)的对数导数图。

[0043] 图14示出了实施例3中的氧化铝组合物在900°C下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法测量)的累积曲线图。

[0044] 图15示出了实施例3中的氧化铝组合物在900°C下煅烧2h后的孔径分布(通过氮气孔隙度法测量)的对数导数图。

[0045] 图16示出了实施例3中的氧化铝组合物在900°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度法测量)的累积曲线图。

[0046] 图17示出了实施例3中的组合物在900°C下煅烧2h后的孔径分布(通过压汞孔隙度

法测量)的对数导数图。

具体实施方式

[0047] 本发明涉及用于形成贵金属催化剂的改进的氧化铝载体。在一个实施方案中，该氧化铝载体为耐硫的氧化铝，其可用于形成废气催化剂，所述废气催化剂对常规存在于内燃机等的排放产物流中的硫具有提高的耐受性，从而使得所得催化剂的贵金属发生中毒的程度低于采用常规方法形成的载体的催化剂。

[0048] 本发明的载体通常是包含氧化铝的颗粒的形式，其中氧化铝上具有二氧化硅覆盖层。

[0049] 本发明的说明书及随附的权利要求书中所用的术语定义如下：

[0050] 术语“颗粒”是指呈粉末、珠粒、挤出物等形式的成形颗粒。在本申请的教导中，该术语用于表示核、载体以及所得到的负载有贵金属的产品。

[0051] 术语“氧化铝”是指单独的或者与少量其他金属和/或金属氧化物形成混合物的任意形式的铝氧化物。

[0052] 术语“二氧化硅覆盖层”是指本发明中高表面积氧化铝颗粒的富含二氧化硅的表面。

[0053] 术语“吸附的”或“吸附”概括地指可通过离子性质、共价性质或混合性质的化学反应或者通过物理力而发生的吸附(吸附剂(例如氧化铝)表面上保持或富集气体、液体或已溶解物质的能力)和吸收(吸收剂(例如氧化铝)的整个主体保持或富集气体、液体或已溶解物质的能力)现象。

[0054] 术语“含硫物质”是指硫、硫的氧化物以及含有硫原子的化合物。

[0055] 本发明的一个方面涉及高表面积氧化铝颗粒的制备方法以及高表面积的氧化铝颗粒(分别称为本发明的“氧化铝”实施方案)。在可供选择的方面中，本发明涉及其上具有二氧化硅覆盖层的耐硫的高表面积氧化铝颗粒的制备方法、以及其上具有二氧化硅覆盖层的耐硫的高表面积氧化铝颗粒(分别称为本发明的“耐硫的氧化铝”或“具有二氧化硅覆盖层的氧化铝”实施方案)。在下文中分别详细描述这样的实施方案。

[0056] 现已发现，可以用二氧化硅包覆氧化铝颗粒来提供在含硫物质的存在下表现出高耐受性的载体，从而提供用于排放控制的具有延长的使用寿命的催化剂。如下文充分描述的那样，具有二氧化硅覆盖层的氧化铝颗粒的形成已经通过应用工艺参数的某些具体组合得以实现。

[0057] 在此所述的水性介质为含水的介质，并且可任选的进一步包含一种或多种水溶性有机溶剂，例如低级醇(如乙醇)、低级二醇(如乙二醇)、低级酮(如甲基乙基酮)。

[0058] 在水性介质中形成水合铝氧化物，例如勃姆石、三水铝矿、三羟铝石或它们的混合物。可通过各种已知方法由水溶性铝盐在水性介质中形成水合铝氧化物，例如通过向卤化铝(如氯化铝)的水性溶液中加入氢氧化铵，或是通过使硫酸铝与碱金属铝酸盐(如铝酸钠)在水性介质中反应。合适的水溶性铝盐包含铝阳离子(如 Al^{3+})和带负电的平衡离子、或是包含含铝的阴离子(如 Al(OH)_4^-)和带正电的平衡离子。在一个实施方案中，所述水溶性铝盐包含各自独立地含有铝阳离子和带负电的平衡离子的一种或多种水溶性铝盐，例如卤化铝盐或硫酸铝盐。在另一个实施方案中，所述水溶性铝盐包含各自独立地含有铝阴离子和带正电的平衡离子的一种或多种水溶性铝盐，例如水溶性碱金属铝酸盐。在另一个实施方案中，

所述水溶性铝盐包含各自独立地含有铝阳离子和带负电的平衡离子的一种或多种水溶性铝盐,以及各自独立地含有铝阴离子和带正电的平衡离子的一种或多种水溶性铝盐。

[0059] 在一个实施方案中,以水溶性铝前体的水性溶液的形式将该水溶性铝前体引入反应器中。可选地,可以通过加入酸或碱而在宽范围内调节所述铝前体溶液的酸度。例如,可加入酸(如硝酸、盐酸(chloridric acid)、硫酸或它们的混合物)来提高硫酸铝或氯化铝溶液的酸度,或是加入碱(如氢氧化钠、氢氧化钾或它们的混合物)来降低铝酸钠溶液的酸度。在一个实施方案中,在将铝前体溶液引入反应器之前,通过向铝前体溶液中加入酸来调节铝前体溶液的酸度。在一个实施方案中,在将铝前体溶液引入反应器之前,通过向铝前体溶液中加入碱来调节铝前体溶液的酸度。

[0060] 在一个实施方案中,首先在酸性pH下、在非常稀的水性体系中形成铝水合物晶种,然后在约3至约6的pH下在晶种上沉积更多的铝水合物。

[0061] 在一个实施方案中,通过在反应容器中、在pH为约2至约5的水性介质中,使硫酸铝和铝酸钠反应而形成铝水合物晶种,以及通过同时向反应容器中供应硫酸铝和铝酸钠的水性物料流,并使水性介质的pH逐渐升高至约3至约6的pH(更通常为约5至约6的pH),而使更多的铝水合物沉积在晶种上。在形成水合铝氧化物的过程中,水性介质的温度通常在约30°C至约100°C的范围内,更通常在约50°C至约100°C的范围内。

[0062] 在一个实施方案中,通过在反应容器中、在pH为约2至约5的水性介质中,使硫酸铝和铝酸钠反应而形成铝水合物晶种,以及通过同时向反应容器中供应硫酸铝和铝酸钠的水性物料流,并使水性介质的pH逐渐升高至约3至约6的pH(更通常为约4至约5的pH),而使更多的铝水合物沉积在晶种上。在形成水合铝氧化物的过程中,水性介质的温度通常在约30°C至约100°C的范围内,更通常在约50°C至约100°C的范围内,甚至更通常在约55°C至100°C的范围内,还更通常在60°C至95°C的范围内。已经发现,铝水合物颗粒、或者可供选择的实施方案中的与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒在煅烧后,往往表现出高的比孔容,其中小孔径的孔所占的孔容分数(pore volume fraction)低。

[0063] 在一个实施方案中,省略形成铝水合物晶种的操作,而在使水性介质的pH逐渐升高到约3至约6(更典型地为约4至约5)的同时,向反应容器中供应硫酸铝和铝酸钠的含水物料流,从而直接形成铝水合物。在水合铝氧化物的形成期间,水性介质的温度通常在约30°C至约100°C的范围内,更通常在约50°C至约100°C的范围内,甚至更通常在约55°C至100°C的范围内,还更通常在60°C至95°C的范围内。已经发现,铝水合物颗粒、或者可供选择的实施方案中的与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒在煅烧后,往往表现出高的比孔容,其中小孔径的孔所占的孔容分数低。

[0064] 在一个实施方案中,铝水合物颗粒接着从水性介质中沉淀出来,这通常是通过使水性介质的pH升高至约8至10(更通常为约8.5至约9.5)而实现的,从而形成悬浮在水性介质中的铝水合物颗粒的浆料。在一个通过同时向反应容器中供应水性硫酸铝物料流和水性铝酸钠物料流来形成铝水合物的实施方案中,可通过中断供应硫酸铝物料流、而继续供应铝酸钠物料流、并允许反应介质的pH随着向反应容器中持续加入铝酸钠而升高,而使铝水合物颗粒发生沉淀。氢氧化钠或任意碱溶液也可被用于提高溶液的pH。所形成的铝水合物颗粒的量通常在以下范围内:相对于每100重量份("pbw")的浆料,水合铝氧化物颗粒为约3重量份至约50重量份。在铝水合物颗粒沉淀期间,水性介质的温度通常在约30°C至约100°C

的范围内,更通常在约50°C至约100°C的范围内,甚至更通常在约55°C至100°C的范围内,还更通常在60°C至95°C的范围内。其中形成有铝水合物的水性介质包含用于制备该铝水合物的水溶性铝盐的平衡离子。

[0065] 在本发明的耐硫氧化铝的实施方案中,使铝水合物颗粒在所述水性介质中与水溶性二氧化硅前体接触。可在引入二氧化硅前体之前形成铝水合物、或者可在引入二氧化硅前体的同时形成铝水合物。合适的二氧化硅前体化合物包括(例如):烷基硅酸盐,如四甲基原硅酸盐;硅酸,如偏硅酸或原硅酸;以及碱金属硅酸盐,如硅酸钠或硅酸钾。更典型的是,所述二氧化硅前体选自碱金属硅酸盐及其混合物。还更典型的是,所述二氧化硅前体包括硅酸钠。

[0066] 在一个实施方案中,以水溶性二氧化硅前体的水性溶液的形式将水溶性二氧化硅前体引入反应器中。可选地,可通过加入酸或碱而在宽范围内调节所述二氧化硅前体溶液的pH。例如,可加入硝酸、盐酸、或硫酸来降低碱金属硅酸盐溶液的pH至期望值,可加入氢氧化钠或氢氧化钾来提高硅酸溶液的pH至期望值。在一个实施方案中,通过向初始碱性的二氧化硅前体溶液中加入酸、或者通过向初始酸性的二氧化硅前体溶液中加入碱,从而在将二氧化硅前体溶液引入反应器之前将该二氧化硅前体溶液中和至pH约7。

[0067] 在一个实施方案中,向反应容器中加入水性硅酸钠物料流,并与铝水合物颗粒的含水浆料混合,从而使硅酸钠与所述颗粒接触。在加入二氧化硅离子源期间,水性介质的温度通常在约30°C至约100°C的范围内,更通常在约50°C至约100°C的范围内,甚至更通常在约55°C至100°C的范围内,还更通常在60°C至95°C的范围内。

[0068] 铝水合物和二氧化硅前体材料的接触是在所述水性介质中并且在所述一种或多种水溶性铝盐的平衡离子的存在下进行的。在一个实施方案中,一种或多种带负电的平衡离子存在于水性介质中,所述平衡离子例如为卤素阴离子或硫酸根阴离子。在一个实施方案中,一种或多种带正电的平衡离子存在于水性介质中,所述平衡离子例如为碱金属阳离子。在一个实施方案中,一种或多种带负电的平衡离子和一种或多种带正电的平衡离子均存在于水性介质中。

[0069] 可将二氧化硅前体材料以分批模式或连续模式引入。在分批模式工艺的一个实施方案中,向含有铝水合物和水性介质的反应容器中引入二氧化硅前体物料,同时混合反应容器的内容物。(在分批模式工艺的另一个实施方案中,向反应容器中引入二氧化硅前体物料的同时引入水溶性铝盐物料,并且混合反应容器的内容物)。在连续工艺的一个实施方案中,同时向在线混合设备中供应铝水合物的含水悬浮液流和二氧化硅前体的水性溶液流。

[0070] 用于与铝水合物接触的二氧化硅前体的量应当足以提供具有二氧化硅覆层的氧化铝产物,该产物中二氧化硅的含量为:每100pbw的所述具有二氧化硅覆层的氧化铝含有约1pbw至约40pbw的二氧化硅(SiO₂),更通常含有约5pbw至约30pbw的二氧化硅。通常,以含水物料流的形式向水性介质中引入二氧化硅前体,每100pbw所述二氧化硅前体的含水物料流包含约1pbw至约40pbw、更通常为约3pbw至约30pbw、更通常为约4pbw至25pbw的二氧化硅(SiO₂)。在一个实施方案中,二氧化硅前体是水溶性的,并且二氧化硅前体的含水物料流为二氧化硅前体的水性溶液。在一个实施方案中,二氧化硅前体的含水物料流还包含一种或多种表面活性剂,以有利于二氧化硅前体在所述含水物料流中分散。通常,在引入反应容器之前,将二氧化硅前体的含水物料流加热至基本上与反应容器中的水性介质相同的温度,

但是并非必须预热。

[0071] 在一个实施方案中,将悬浮的铝水合物颗粒与二氧化硅前体的混合物加热至高于室温(更通常为约50°C至约200°C)的温度达大约20分钟至约6小时(更通常为约20分钟至约1小时)的时间。对于高于100°C的温度而言,在压力容器中在高于大气压的压力下进行加热。

[0072] 然后从水性介质中分离(通常是通过过滤)铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒。在一个实施方案中,在从水性介质中分离所述颗粒之前,通过向与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒在水性介质中的悬浮液内引入酸,通常为包括硝酸、硫酸或乙酸的酸,将该悬浮液的pH调节至约4至约10的pH。

[0073] 在一个实施方案中,洗涤所述铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒,以除去所述形成、沉淀和接触步骤的残余物,在由碱金属铝酸盐制备氧化铝的情况下和/或在二氧化硅前体为碱金属硅酸盐的情况下,所述残余物包括碱金属残余物。在一个实施方案中,在从水性介质中分离所述颗粒之前,向所述颗粒在水性介质中的悬浮液内加入一种或多种水溶性盐,以提高洗涤效率。合适的水溶性盐包括(例如)硝酸铵、硫酸铵、氢氧化铵、碳酸铵、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢铝(aluminum bicarbonate)、以及它们的混合物。

[0074] 该洗涤可使用热水和/或水溶性铵盐的水溶液进行,所述的盐例如为硝酸铵、硫酸铵、氢氧化铵、碳酸铵、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢铵等、或它们的混合物。在洗涤步骤的一个实施方案中,将所述铝水合物颗粒或具有二氧化硅覆层的铝水合物颗粒的浆料脱水,然后用水溶性铵盐的水溶液洗涤,然后脱水,然后用水洗涤,然后再次脱水,以形成经洗涤的颗粒的湿饼块。

[0075] 在一个实施方案中,将该经洗涤的铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒的湿饼块再次在水中分散,以形成第二含水浆料。

[0076] 在一个实施方案中,然后将所述第二含水浆料喷雾干燥,形成铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒。在另一个实施方案中,通过向第二含水浆料引入酸(如上文涉及调节铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒在水性介质中的悬浮液的pH时所提到的酸),或是引入碱(例如氢氧化钠),从而将第二含水浆料的pH调节至约4至约10,更通常为约6至约8.5。在一个实施方案中,然后将经过pH调节的第二浆料加热至高于室温的温度(更通常为约50°C至约200°C,还更通常为约80°C至约200°C)达大约20分钟至约6小时(更通常为约20分钟至约1小时)的时间。对于高于100°C的温度而言,在压力容器中在高于大气压的压力下进行加热。然后,将经过pH调节的第二浆料中的铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒从该第二浆料的水性介质中分离出来。在一个实施方案中,从第二浆料中分离出的铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒被再次分散在水中,以形成第三含水浆料,并且喷雾干燥第三含水浆料。

[0077] 然后对经过分离、或者经过分离、再分散和喷雾干燥的铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒进行煅烧,以形成氧化铝或具有二氧化硅覆层的氧化铝目标产品。在一个实施方案中,在高温(通常为400°C至1100°C的温度)下煅烧所述铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒约30分钟或更长时间(更通常为约1小时至约5小时),从而形成氧化铝或具有二氧化硅覆层的氧化铝产品。煅烧可在空气或氮气中进行,任选地,在至多约20%的水蒸汽的存在下进行。除非另有说明,否则本文所述的具体煅烧条件是指在

空气中煅烧。

[0078] 在一个实施方案中,在400°C或更高温度(更通常为约600°C至约1100°C的温度)下煅烧所述铝水合物颗粒或与二氧化硅前体接触的铝水合物颗粒1小时或更长时间(更通常为约2小时至约4小时),从而形成具有高的比孔容的氧化铝或具有二氧化硅覆层的氧化铝,通常,占主导地位的大孔径的孔的总孔容为1.5厘米/克("cm/g")或更高,更通常为1.7cm/g或更高,其中孔径小于10nm的孔的孔容分数通常占所述颗粒的总孔容的15%或更低,更通常为10%或更低。在一个实施方案中,在1050°C下煅烧2小时后,具有二氧化硅覆层的氧化铝颗粒表现出大于或等于1.5cm/g的总孔容,并且小于10nm的孔的孔容分数占所述颗粒的总孔容的15%或更低,更通常为10%或更低。在另一个实施方案中,在1050°C下煅烧2小时后,具有二氧化硅覆层的氧化铝颗粒表现出大于或等于1.7cm/g的总孔容,并且小于10nm的孔的孔容分数占所述颗粒的总孔容的15%或更低,更通常为10%或更低。根据已知技术测量表面积、孔径分布、孔径和孔容,通常使用氮气吸附法来测量。

[0079] 在一个实施方案中,本发明的高表面积高孔容的多孔氧化铝包含铝氧化物,并且具有约100m²/g至约500m²/g的比表面积,以及在900°C下煅烧2小时后总孔容为1.2cm³/g或更高,其中孔径小于10nm的孔占所述总孔容的15%或更低。

[0080] 在一个实施方案中,本发明的耐硫的多孔氧化铝包含(用各元素的相应氧化物(即铝、硅以及任意可选的掺杂剂元素的氧化物)的重量份来表示,所述重量份是相对于所述多孔氧化铝中各元素的相应氧化物的总量为100重量份而言的):

[0081] 约60至约98重量份的铝氧化物,

[0082] 约2至约40重量份的硅氧化物,以及

[0083] 任选包含的一种或多种掺杂剂,所述掺杂剂选自过渡金属氧化物、稀土元素氧化物、以及它们的混合物。

[0084] 本发明的氧化铝可任选地掺杂常规掺杂剂,如过渡金属和金属氧化物、碱土金属和金属氧化物、稀土元素和氧化物、以及它们的混合物。当使用掺杂剂时,其含量通常较小,例如相对于每100重量份的氧化铝为0.1至20重量份,通常为1至15重量份。在氧化铝颗粒中使用这样的掺杂剂以赋予其特定的性质,如水热稳定性、耐磨强度、催化活性促进作用等,这是本领域技术人员所公知的。

[0085] 合适的掺杂剂包括:过渡金属及其氧化物,过渡金属例如为钇、锆和钛;碱土金属及其氧化物,碱土金属例如为铍、镁、钙和锶;稀土元素及其氧化物,稀土元素例如为镧、铈、镨和钕。指定的掺杂剂通常是通过以下方式引入到本发明的耐硫氧化铝中的,所述方式为:在上述的氧化铝或耐硫氧化铝的水合铝氧化物部分形成的过程中,向反应容器中加入掺杂剂前体(通常为所需掺杂剂的水溶性盐)。合适的掺杂剂前体包括(例如):稀土元素氯化物、稀土元素硝酸盐、稀土元素醋酸盐、硝酸锆、二氯氧化锆、硫酸锆、原硫酸锆、乙酸锆、乳酸锆、碳酸锆铵、氯化钛、氯氧化钛、乙酸钛、硫酸钛、乳酸钛、异丙醇钛、硝酸铈、硝酸高铈、硫酸铈、硫酸高铈、硝酸高铈铵以及它们的混合物。

[0086] 在一个实施方案中,本发明的高表面积高孔容的多孔氧化铝包含铝氧化物以及一种或多种掺杂剂,所述氧化铝具有约100平方米/克至约500平方米/克的比表面积、以及在900°C下煅烧2小时后为1.2cm³/g或更高的总孔容,其中孔径小于10nm的孔占所述总孔容的15%或更低。

[0087] 在一个实施方案中,本发明的耐硫的多孔氧化铝包含(用各元素的相应氧化物的重量份来表示,所述重量份是相对于所述多孔氧化铝中各元素的相应氧化物的总量为100重量份而言的):

[0088] 约60至约98重量份的铝氧化物,以及

[0089] 约2至约40重量份的硅氧化物,以及

[0090] 大于0pbw的一种或多种掺杂剂,所述掺杂剂选自过渡金属氧化物、稀土元素氧化物、以及它们的混合物。

[0091] 也可将掺杂剂以处于溶剂中的胶态分散体的形式引入,所述溶剂可包含用于稳定分散体的另外的离子。为了确保掺杂剂胶态悬浮液具有良好的稳定性,并确保使掺杂剂在氧化铝主体中达到高度分散,胶体的大小优选在1nm和100nm之间。该溶液可同时包含离子型物质和胶态颗粒形式的掺杂剂。

[0092] 在一个实施方案中,通过在铝水合物颗粒形成期间向反应容器中加入掺杂剂前体来引入掺杂剂,通常以掺杂剂前体的水溶液的形式(作为单独的物料流,或是通过将该掺杂剂前体溶液与含有铝前体的原料之一混合)加入该掺杂剂前体。

[0093] 在另一个实施方案中,通过在水合铝氧化物颗粒形成后向反应容器中加入掺杂剂前体来引入掺杂剂,通常以掺杂剂前体的水溶液的形式加入该掺杂剂前体。在这种情况下,在加入掺杂剂前体溶液之前,通常用酸(如硝酸、硫酸或乙酸)将水合铝氧化物颗粒的含水浆料的pH调节至约4至约9。然后在连续搅动条件下,向反应容器中加入掺杂剂前体溶液。在完成所述加入操作后,通常通过加入碱(如氢氧化钠或氢氧化铵)来将pH调节至约6至约10。

[0094] 在一个实施方案中,本发明的氧化铝或耐硫的氧化铝包含:基于100pbw的组合物,为约1pbw至约30pbw(更通常为约5pbw至约20pbw)的掺杂剂,所述掺杂剂选自稀土元素、Ti、Zr及其混合物,更典型地选自La、Ce、Nd、Zr、Ti及其混合物。

[0095] 在一个实施方案中,本发明的多孔氧化铝在900°C下煅烧2小时后(或者更优选地,在1050°C下煅烧2小时后)具有:

[0096] 约100cm²/g至约500cm²/g的比表面积,更通常为约150cm²/g至约400cm²/g,以及

[0097] 1.2cm³/g或更高的总孔容,更通常为1.25cm³/g或更高,甚至更通常为1.3cm³/g或更高,其中:

[0098] 孔径小于20nm的孔占所述总孔容的50%或更低(更通常占总孔容的40%或更低)。

[0099] 在一个实施方案中,本发明的多孔氧化铝在900°C下煅烧2小时后(或者更优选地,在1050°C下煅烧2小时后)具有:

[0100] 约100cm²/g至约500cm²/g的比表面积,更通常为约150cm²/g至约400cm²/g,以及

[0101] 1.2cm³/g或更高的总孔容,更通常为1.25cm³/g或更高,甚至更通常为1.3cm³/g或更高,其中:

[0102] 孔径小于10nm的孔占所述总孔容的15%或更低(更通常占所述总孔容的10%或更低,甚至更通常占所述总孔容的6%或更低)。

[0103] 在一个实施方案中,本发明的多孔氧化铝在900°C下煅烧2小时后(或者更优选地,在1050°C下煅烧2小时后)具有:

[0104] 约100cm²/g至约500cm²/g的比表面积,更通常为约150cm²/g至约400cm²/g,以及

[0105] 1.2cm³/g或更高的总孔容,更通常为1.25cm³/g或更高,甚至更通常为1.3cm³/g或

更高,其中:

[0106] 孔径小于20nm的孔占所述总孔容的50%或更低(更通常占所述总孔容的40%或更低),并且

[0107] 孔径小于10nm的孔占所述总孔容的15%或更低(更通常占所述总孔容的10%或更低,甚至更通常占所述总孔容的6%或更低)。

[0108] 在本发明的耐硫的实施方案中,所得产物为基本在整个表面区域上具有二氧化硅覆层的高表面积氧化铝颗粒。与现有的通过常规浸渍技术制备的二氧化硅处理的氧化铝产品不同,本发明所得产物保持了其高表面积和孔容特性(因此表明本发明的覆层产物不会导致引起孔隙桥接而使孔隙阻塞的沉积)。另外,对具有二氧化硅覆层的氧化铝颗粒的红外光谱分析表明,相对于未处理的氧化铝而言,与Al-OH键相关的吸附峰减弱,同时硅醇基团出现。这指示了在氧化铝颗粒材料的表面上存在二氧化硅覆层。

[0109] 已经发现,上述用于制备耐硫的氧化铝的方法出乎意料地获得了这样的载体产品,该载体产品在保持水热稳定性的同时,具有对抗硫吸附的抗性。令人惊讶的是,已经发现,可以依然在形成和沉淀出铝水合物颗粒的水性介质中使铝水合物颗粒与二氧化硅前体接触,而不需要首先分离所述铝水合物颗粒或者以其他方式将所述铝水合物颗粒与所述形成和沉淀步骤的残余物(如碱金属残余物)分开。

[0110] 本发明的氧化铝和耐硫的氧化铝通常表现出至少约20m²/g的高(BET)表面积,例如约20m²/g至约500m²/g,通常为约75m²/g至400m²/g,并且更通常为100m²/g至350m²/g。具有二氧化硅覆层的氧化铝颗粒通常表现出至少约0.2cc/g的孔容(例如0.2cm³/g至2.5cm³/g,通常为0.8cm³/g至1.7cm³/g),以及50埃至1000埃的平均孔径(通常为100埃至300埃)。这种高表面积颗粒提供了供贵金属催化剂沉积用的大量的表面积,并且使它容易与排放物流接触,从而将有毒产物有效地催化转化为更无害的排放产物。

[0111] 本发明的耐硫氧化铝的实施方案具有良好的对抗硫摄取的抗性。本发明实施方案的耐硫氧化铝上的二氧化硅覆层的均匀性和连续性可通过(例如)FTIR或测量电位示出,并且可以推断出载体产品对抗硫摄取的有效性和效率。

[0112] 本发明的氧化铝或耐硫的氧化铝可以为平均粒径为约1μm至200μm(通常为10μm至100μm)的粉末形式(优选的);或者为平均粒径为1mm至10mm的珠粒。可供选择的是,氧化铝颗粒可为小球或挤出物(如圆柱状)的形式。可想到取决于特定应用的大小和特定形状。

[0113] 本发明的氧化铝或耐硫的氧化铝(尤其是该氧化铝或耐硫的氧化铝为1μm至200μm、更通常为10μm至100μm的粉末形式时)还可用作在低表面积基材上的催化涂层。基材结构可以选自用于具体应用的各种形式。所述结构形式包括整料、蜂窝状、金属丝网等。基材结构通常由耐火材料形成,所述耐火材料例如为氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁-氧化铝、氧化锆、莫来石、堇青石以及金属丝网等。还可使用金属蜂窝基材。将该粉末在水中制成浆料,通过添加少量的酸(通常为无机酸)使其胶溶,然后进行研磨使粒度减小,以适合用于洗涂应用。使基材结构与经过研磨的浆料接触,例如通过将该基材浸入浆料中而使之接触。除去过量的材料(例如通过采用鼓风的方式来除去),随后煅烧经涂覆的基材结构,以使(洗涂的)本发明的具有二氧化硅覆层的高表面积氧化铝颗粒附着于基材结构上。

[0114] 能够以本领域技术人员公知的方式,在洗涂具有二氧化硅覆层的氧化铝颗粒之前使用合适的常规贵金属前体(酸性或碱性),或是在洗涂之后通过将洗涂的基材浸渍在合适

的贵金属前体溶液(酸性或碱性)中,由此来施加贵金属(通常为铂族金属,如铂、钯、铑以及它们的混合物)。更典型的方式是,形成本发明的氧化铝或耐硫的氧化铝,随后向其施加贵金属,最后将所述氧化铝负载的催化剂材料洗涂到基材上。

[0115] 通过将本发明的氧化铝或耐硫的氧化铝与其他氧化物载体混合,然后将这些产品洗涂至基材上,可以提供附加的功能,所述其他氧化物载体例如为氧化铝、氧化镁、二氧化铈、二氧化铈-氧化锆、稀土元素氧化物-氧化锆混合物等。可以将所得催化剂以单独或与其他材料组合的方式直接加入到小罐等容器之内,作为内燃机的废气排放系统的部件。因此,使排放产物(通常包括氧气、一氧化碳、二氧化碳、烃类、氮氧化物、硫、含硫化合物和硫氧化物)通过该排放系统,以与负载有贵金属的催化剂产生接触。结果,有毒有害的排放产物被转化为更合乎环境要求的物质。当使用由本发明的载体形成的催化剂时,获得了这样的催化剂体系:与载体不具有二氧化硅的催化剂、或者载体具有由常规共沉淀或浸渍技术形成的二氧化硅-氧化铝的催化剂相比,本发明的催化剂体系具有延长的活性期和更高的总体活性。

[0116] 已经发现,本发明的氧化铝或耐硫的氧化铝产品提供了用于贵金属催化剂的载体,相比于由常规浸渍或共沉淀方法形成的具有相同二氧化硅含量的载体,本发明的载体表现出增强的对硫的耐受性。众所周知的是,在形成轻质(汽油)和中质(柴油)燃油所使用的石油原料中包含硫和含硫化合物(如噻吩等),它们为所述原料的一部分。尽管人们已经试图除去含硫物质,但是对于较高分子量的燃油产品流(如柴油)来说难度升高。因此,已知含硫物质存在于烃类燃料、特别是柴油中。已知的是,存在于燃烧烃类燃油的发动机的排放物流中的含硫物质会被氧化铝和某些掺杂剂吸附,进而导致位于载体表面上的贵金属中毒。本发明的具有二氧化硅覆层的氧化铝载体所获得的对硫的出乎意料的高耐受性(不吸附)使得可形成期望的、用于有效处理内燃机(尤其是柴油发动机)的排放产物流的催化剂。

[0117] 以下例子用于具体示例性说明所要求保护的发明。然而,应当理解的是,本发明并非仅限于所述例子中阐述的具体细节。除非另有说明,否则在例子和说明书剩余部分中的所有份数和百分率均按重量计。

[0118] 另外,在说明书或权利要求书中所述的任何数值范围,例如表示一组特定性能、测量单位、条件、物理状态或百分率的那些,应当包括在字面上特意提到的数值或者落入这种范围内的任何数值,包括在所列举的任何范围内的任何数值子集。

[0119] 实施例1以及比较例C1和C2

[0120] 除非具体指明,否则孔径分布、孔容、孔径和BET表面积是通过氮气吸附技术提供的。在Micromeretics Tristar3000仪器上收集数据,采用在P/P₀=0.01和P/P₀=0.998之间的91个测量点收集孔径分布和孔容数据。在Micromeretics Autopore仪器上,采用在0.5psia和30,000psia之间的103个测量点收集压汞法孔径分布(mercury pore size distribution)。

[0121] 比较例C1的复合氧化物包含(基于100pbw的该复合氧化物)80pbw的Al₂O₃和20pbw的SiO₂,该复合氧化物是通过如下方式使用硫酸铝、铝酸钠和硅酸钠制备得到的。溶液A为硫酸铝水溶液,其浓度用铝氧化物Al₂O₃表示为8.31重量%("wt%")。溶液B为铝酸钠水溶液,其浓度用铝氧化物Al₂O₃表示为24.86重量%。溶液C为硅酸钠水溶液,其浓度用硅氧化物SiO₂表示为29.21重量%。向1L的反应器中加入424g的去离子水。将反应器内容物在65°C下加热,

在整个实验中保持该温度。在搅动条件下用5分钟的时间将6.02g的溶液A引入反应器中。然后搅拌反应器内容物5分钟而不再加入溶液A。在搅拌反应器内容物的条件下,同时向反应器中供入溶液A和B。在同时供料的第一个5分钟期间,调节溶液A和B的相应流速从而在这5分钟期间使所得浆料的pH从3升高至7.3。然后降低溶液B的流速直到pH稳定在7.3。在pH稳定在7.3的条件下,持续加入溶液A和B达30分钟。在经过pH7.3条件下的这30分钟之后,停止供入溶液A,而使反应器内容物的pH随着溶液B的持续供入而升高。在中断溶液A的供料10分钟后,停止溶液B的供入,此时反应器内容物的pH为9,并且已向反应器中加入了总量为143g的溶液A和总量为113g的溶液B。然后向反应器中加入34.2g溶液C,同时连续搅拌反应器内容物。然后在布氏漏斗中过滤反应器内容物并用60°C的去离子水洗涤从而形成湿滤饼。洗涤水的体积等于反应器中水性介质的体积。在每升水中溶解120g的碳酸氢铵而制得溶液,并加热至60°C。用相当于反应器中水性介质的体积的碳酸氢铵溶液来洗涤湿滤饼,然后用相同体积的60°C的去离子水洗涤。然后将所得湿滤饼分散在去离子水中,从而获得包含约10重量%固体的浆料。然后喷雾干燥所得浆料,获得干燥的粉末。然后将经过喷雾干燥的粉末在不同温度下煅烧。在下表I中记录了比表面积(“SA”,用平方米/克(“m²/g”)表示)、孔容(用立方厘米/克(“cm³/g”)表示)和平均孔径(用纳米(“nm”)表示)作为初始煅烧温度(用摄氏度(“°C”)表示)和时间(用小时(“h”)表示)的函数。

[0122] 表I

[0123]

煅烧 温度 (°C) / 时间 (h)	SA (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
400/1	500	1.3	6.5
750/2	400	1.55	12
1050/2	285	1.2	12.7

[0124] 在1050°C下煅烧2小时后,将比较例C1的复合氧化物在更高的温度下煅烧。在下表II中分别示出了在两种不同的二次煅烧温度(用摄氏度(“°C”)表示)和时间(用小时(“h”)表示)下的比表面积(“SA”,用平方米/克(“m²/g”)表示)、孔容(用立方厘米/克(“cm³/g”)表示)和平均孔径(用纳米(“nm”)表示)。图1中示出了在1050°C下煅烧2小时后孔径分布的对数导数图。

[0125] 表II

[0126]

煅烧 温度 (°C) / 时间 (h)	SA (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
1150/4	119	0.64	16.9
1200/2	110	0.7	24

[0127] 在pH6.5下、在1050°C下煅烧2小时的比较例C1的氧化物的ξ电势为-35mV,而纯氧

化铝在相同条件下测得的 ζ 电势为10mV，并且纯二氧化硅的 ζ 电势为-43mV，这清楚地显示出了氧化铝表面上的二氧化硅对表面电荷的显著影响。

[0128] 比较例C2的氧化物组合物包含80/20(氧化物的重量%)的Al₂O₃/SiO₂，该氧化物组合物是按照比较例C1所述的方式制备的，不同之处在于：硅酸钠的加入是在65°C下进行的。将比较例C2的氧化物组合物(喷雾干燥的粉末形式)在1050°C的温度下煅烧2小时。对一部分煅烧粉末进行二次煅烧处理，将其在1200°C的温度下煅烧2小时，之后所述粉末的比表面积为108m²/g。

[0129] 实施例1的氧化物组合物包含80/20(氧化物的重量%)的Al₂O₃/SiO₂，该氧化物组合物是按照以上比较例C2中所述的方式制备的，不同之处在于：在同时加入溶液A(硫酸铝)和溶液B(铝酸钠)的过程中，将所得反应混合物的pH维持为4达33分钟。然后使溶液A停止流动，使反应混合物的pH升高至8.5。将实施例1的氧化物组合物(喷雾干燥的粉末形式)在1050°C的温度下煅烧2小时，对一部分煅烧粉末进行二次煅烧处理，将其在1200°C的温度下煅烧2小时，之后所述粉末的比表面积为122m²/g。

[0130] 实施例1和比较例C2的氧化物组合物的比表面积(“SA”，用平方米/克(“m²/g”)表示)、孔容(用立方厘米/克(“cm³/g”)表示)、平均孔径(用纳米(“nm”)表示)、小于10nm的孔在总孔容中所占的孔容分数、以及小于20nm的孔在总孔容中所占的孔容分数记录在下表III中。

[0131] 比较例C2的氧化物组合物在1050°C下煅烧2小时后，由氮气孔隙度法测量的孔径分布在图2(累积曲线)和图3(对数导数曲线)中示出。比较例C2的氧化物组合物在1050°C下煅烧2小时后，由压汞孔隙度法测量的孔径分布在图4(累积曲线)和图5(对数导数曲线)中示出。

[0132] 实施例1的氧化物组合物在1050°C下煅烧2小时后，由氮气孔隙度法测量的孔径分布在图6(累积曲线)和图7(对数导数曲线)中示出。实施例1的氧化物组合物在1050°C下煅烧2小时后，由压汞孔隙度法测量的孔径分布在图8(累积曲线)和图9(对数导数曲线)中示出。

[0133] 实施例2

[0134] 实施例2的复合氧化物包含(基于100pbw的复合氧化物)100pbw的Al₂O₃，该复合氧化物是按照如下方式使用硫酸铝、铝酸钠制备得到的。溶液A是通过混合77g的硫酸铝水溶液、39g的硝酸与233g的去离子水而制得的，该硫酸铝水溶液的浓度用铝氧化物Al₂O₃表示为8.31重量%，该硝酸的浓度为69重量%。溶液B为铝酸钠水溶液，其浓度用铝氧化物Al₂O₃表示为24.86重量%。向1L的反应器中加入516g的去离子水。将反应器内容物在70°C下加热，并在整个实验中保持该温度。向反应器中加入硝酸从而将pH调节至3。然后在搅拌反应器内容物的条件下，同时向反应器中供入溶液A和B。在同时供料的第一个5分钟期间，调节溶液A和B的相应流速从而在这5分钟期间使所得浆料的pH从3升高至5。然后降低溶液B的流速直到pH稳定在5。在pH稳定在5的条件下，持续加入溶液A和B达30分钟。在经过pH5条件下的这30分钟之后，停止供入溶液A，而使反应器内容物的pH随着溶液B的持续供入而升高。在中断溶液A的供料15分钟后，停止溶液B的供入，此时反应器内容物的pH为9.5，并且已向反应器中加入了总量为350g的溶液A和总量为131g的溶液B。然后在布氏漏斗中过滤反应器内容物，并用60°C的去离子水洗涤，从而形成湿滤饼。洗涤水的体积等于反应器中水性介质的体积的3

倍。然后将所得湿滤饼分散在去离子水中，从而获得包含约10重量%固体的浆料。然后喷雾干燥所得浆料，获得干燥的粉末。将经过喷雾干燥的粉末在900°C的温度下煅烧2小时。在下表IV中记录了比表面积(“SA”，用平方米/克(m^2/g)表示)、孔容(用立方厘米/克(cm^3/g)表示)、平均孔径(用纳米(nm)表示)、以及小于10nm的孔在总孔容中所占的比例。

[0135] 实施例2的复合氧化物在900°C下煅烧2小时后，在1100°C下煅烧5小时。经测量，所得样品的表面积为 $82m^2/g$ 。

[0136] 实施例2的氧化物组合物在900°C下煅烧2小时后，由氮气孔隙度法测量的孔径分布在图10(累积曲线)和图11(对数导数曲线)中示出。实施例2的氧化物在900°C下煅烧2小时后，由压汞孔隙度法测量的孔径分布在图12(累积曲线)和图13(导数曲线)中示出。如图12所示，导数曲线显示出在7nm和1μm之间有连续的孔径分布。

[0137] 实施例3

[0138] 实施例3的复合氧化物包含(基于100pbw的复合氧化物)96pbw的Al₂O₃和4pbw的La₂O₃，该复合氧化物是按照与实施例2相同的方式制备的，但是在溶液A中加入含水硝酸镧。将经过喷雾干燥的粉末在900°C下煅烧2小时。在下表IV中记录了比表面积(“SA”，用平方米/克(m^2/g)表示)、孔容(用立方厘米/克(cm^3/g)表示)、平均孔径(用纳米(nm)表示)、以及小于10nm的孔在总孔容中所占的比例。

[0139] 实施例3的复合氧化物在900°C下煅烧2小时后，在1100°C下煅烧5小时和在1200°C下煅烧5小时。经测量，所得样品的表面积分别为 $115m^2/g$ 和 $82m^2/g$ 。

[0140] 实施例3的氧化物组合物在900°C下煅烧2小时后，由氮气孔隙度法测量的孔径分布在图14(累积曲线)和图15(对数导数曲线)中示出。实施例3的氧化物组合物在900°C下煅烧2小时后，由压汞孔隙度法测量的孔径分布在图16(累积曲线)和图17(导数曲线)中示出。如图17所示，导数曲线显示出在7nm和1μm之间有连续的孔径分布。

[0141] 比较例C3-C5

[0142] 比较例C3为市售可得的氧化物(Siral10)，其包含90/10(氧化物的重量%)的Al₂O₃/SiO₂，并且表现出 $283m^2/g$ 的标称比表面积、 $0.65cm^3/g$ 的总孔容、以及8.5nm的平均孔径。将比较例C3的氧化物组合物在1050°C下煅烧2小时。将一部分经过煅烧的粉末进行二次煅烧处理，在1200°C下煅烧2小时，之后所得粉末表现出 $101m^2/g$ 的比表面积。

[0143] 比较例C4为市售可得的氧化物(Siral30)，其包含70/30(氧化物的重量%)的Al₂O₃/SiO₂，并且表现出 $466m^2/g$ 的标称比表面积、 $0.74cm^3/g$ 的总孔容、以及5.7nm的平均孔径。将比较例C4的氧化物组合物在1050°C下煅烧2小时。将一部分经过煅烧的粉末进行二次煅烧处理，在1200°C下煅烧2小时，之后所得粉末表现出 $59m^2/g$ 的比表面积。

[0144] 比较例C5为市售可得的氧化物，其包含90/10(氧化物的重量%)的Al₂O₃/SiO₂，并且是根据美国专利申请公开No.US2007/019799中公开的步骤按照如下方式制备的。在室温下，将48.37g的未掺杂的勃姆石氧化铝(Grace Davidson Grade MI-107，标称含65.1%的氧化物)分散在289.6g的去离子水中，形成氧化铝浆料。然后向该浆料中逐渐加入11.98g的硅酸钠溶液(其浓度用SiO₂表示为29.21%)。在95°C下加热所得混合物并在该温度下保持30分钟。加入硝酸直至pH降低至7.1。然后将所得浆料冷却至80°C，用600mL的65°C的碳酸氢铵洗涤，然后用65°C的去离子水洗涤。将所得湿滤饼分散在水中，浓度以氧化物计为10重量%。将所得浆料喷雾干燥，形成粉末。然后将喷雾干燥的粉末形式的比较例C5的氧化物组合物在

1050°C下煅烧2小时。

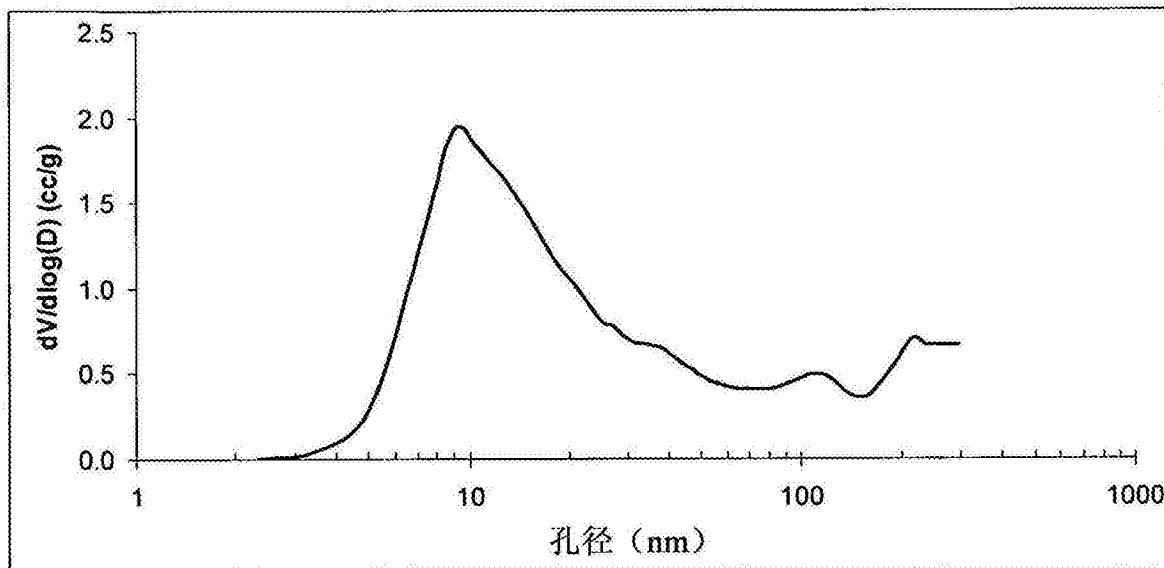
[0145] 对于实施例2和3、以及比较例C3、C4和C5的氧化物组合物，在下表II中记录了由N₂孔隙度法测量的所述经煅烧的粉末的比表面积、孔容和平均孔径，以及小于10nm的孔所占的孔容分数和小于20nm的孔所占的孔容分数。

[0146] 表III

例 子 #	在 1050°C 的温度下煅烧 2 小时后的性质				
	比表面积 (m ² /g)	比孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)	<10 nm 的孔所 占的孔容分数 (%)	<20 nm 的孔所 占的孔容分数 (%)
[0147]	1	306	2.05	18.8	5
	C2	305	1.21	10.6	30
	C3	160	0.68	12.3	10
	C4	196	0.56	8.1	44
	C5	213	0.84	10.9	26
					67

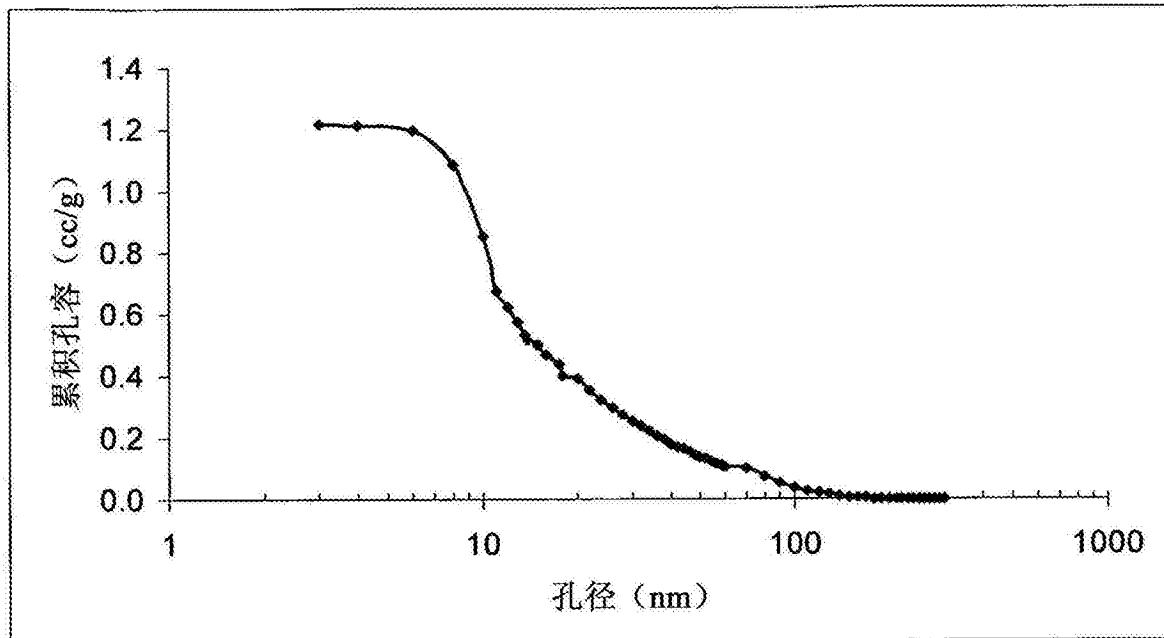
[0148] 表IV

例 子 #	在 900°C 的温度下煅烧 2 小时后的性质				
	900°C/2h 后 的比表面积 (m ² /g)	比孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)	<10 nm 的孔所 占的孔容分数 (%)	<20 nm 的孔所 占的孔容分数 (%)
[0149]	2	171	1.31	23	1
	3	215	1.59	21.4	1
					33



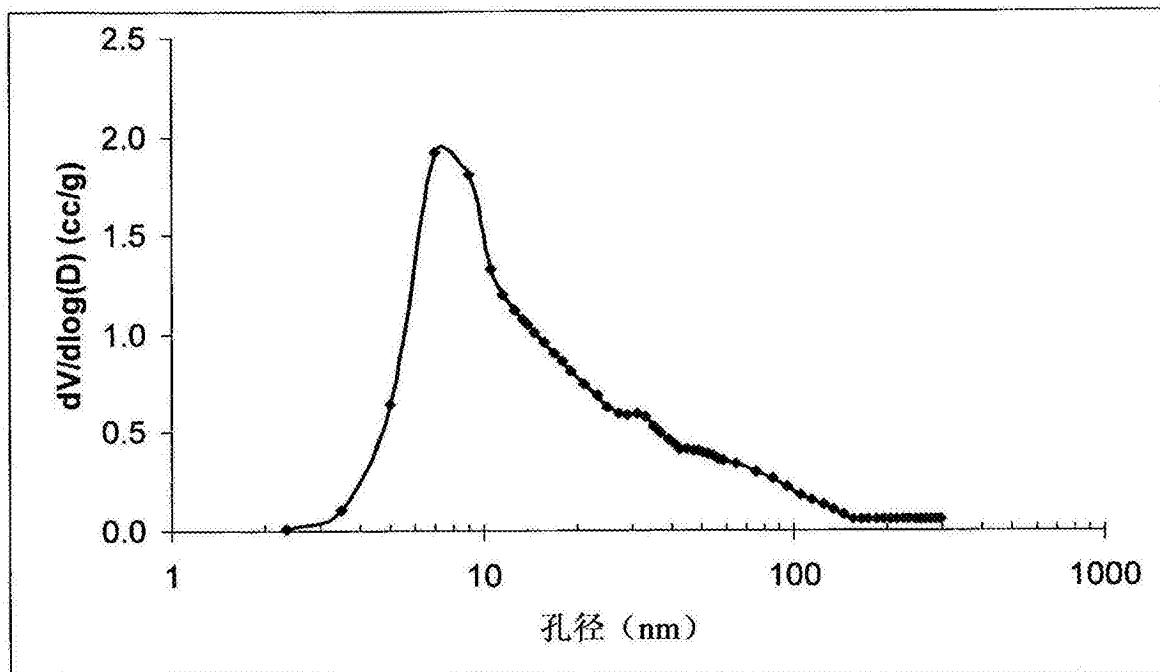
比较例C1的耐硫的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的对数导数图。

图1



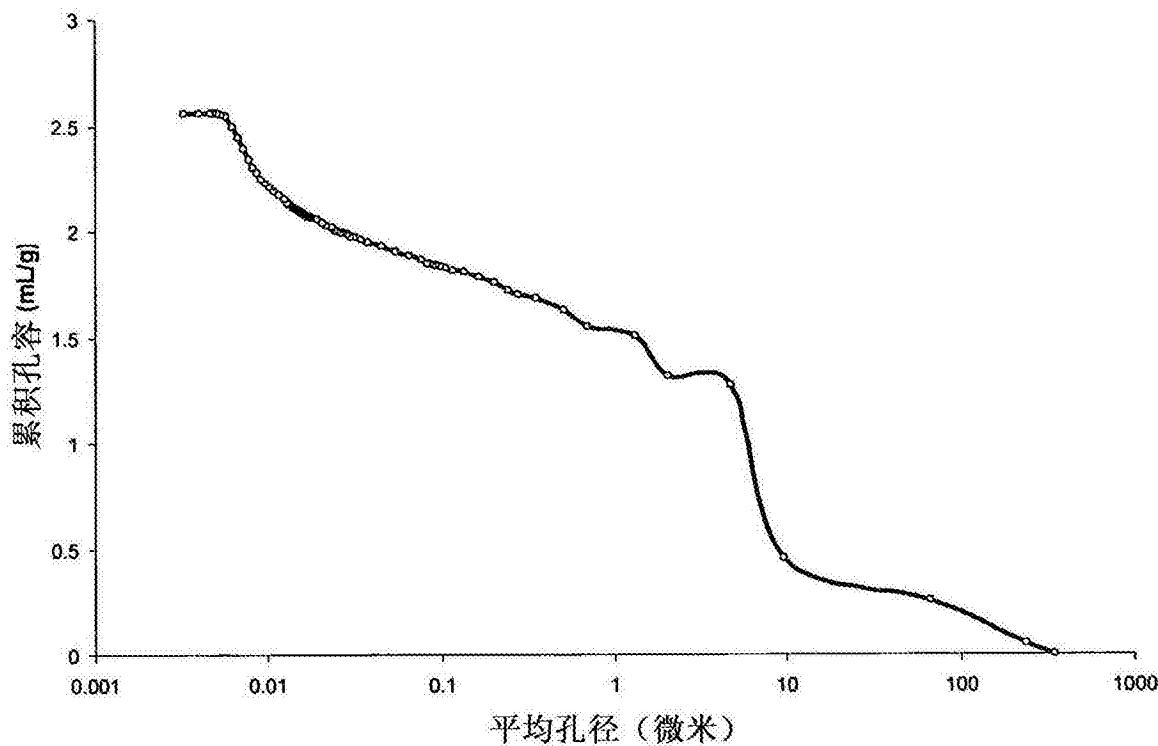
比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的累积曲线图。

图2



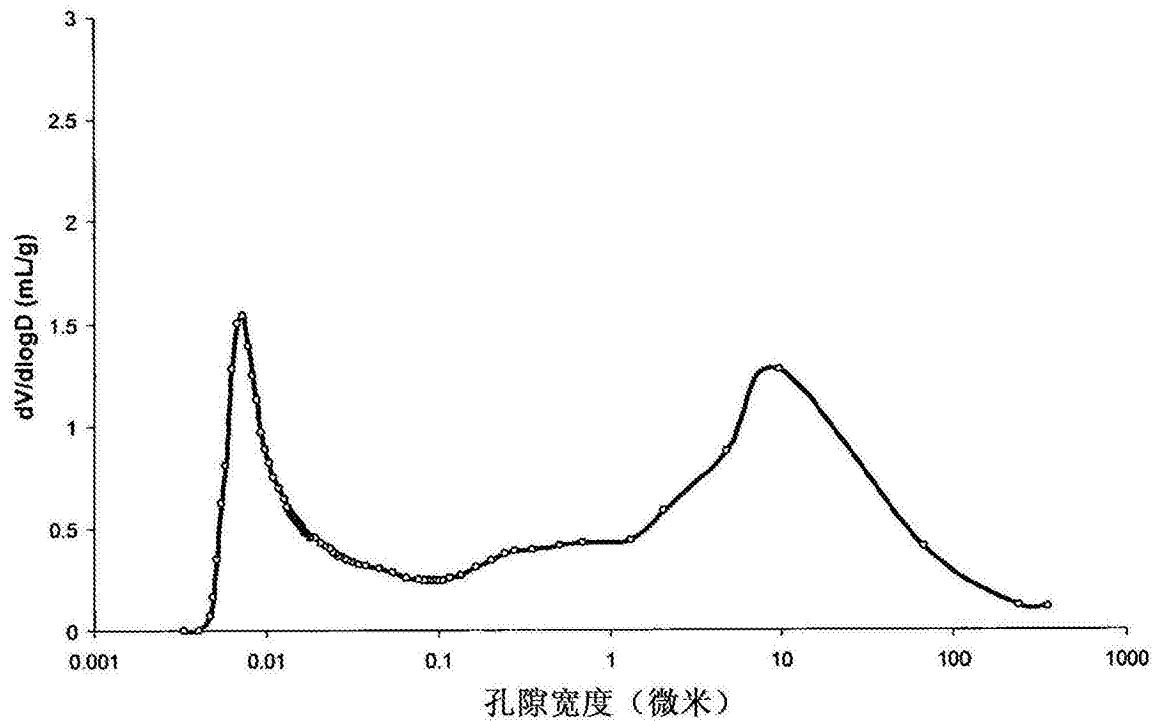
比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的对数导数图。

图3



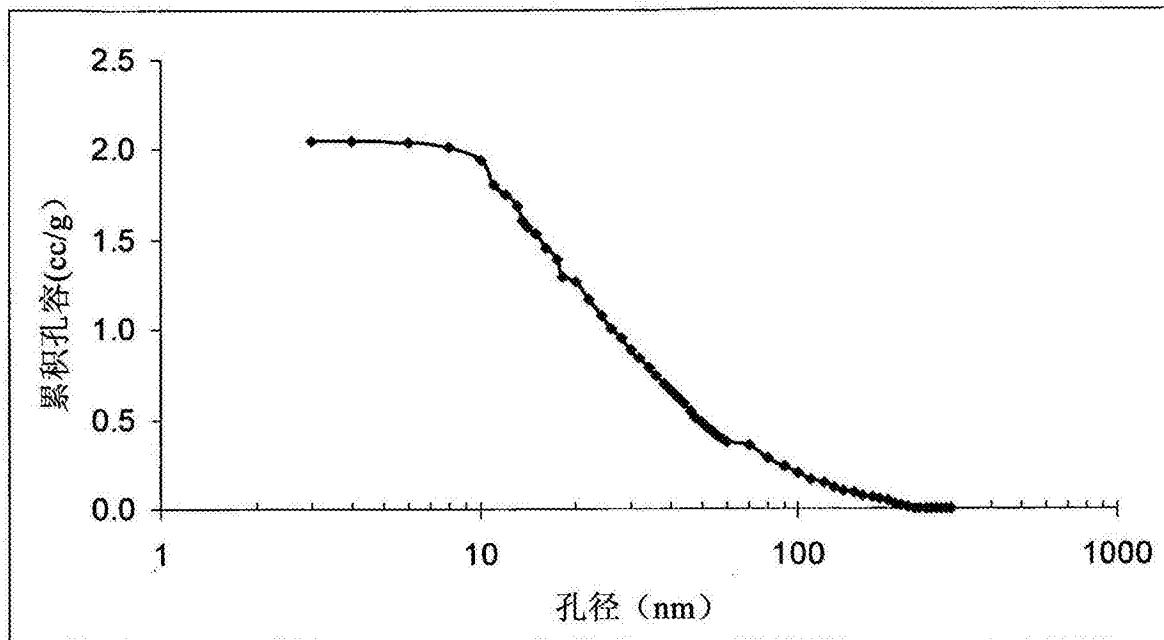
比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过压汞孔隙度法测量) 的累积曲线图。

图4



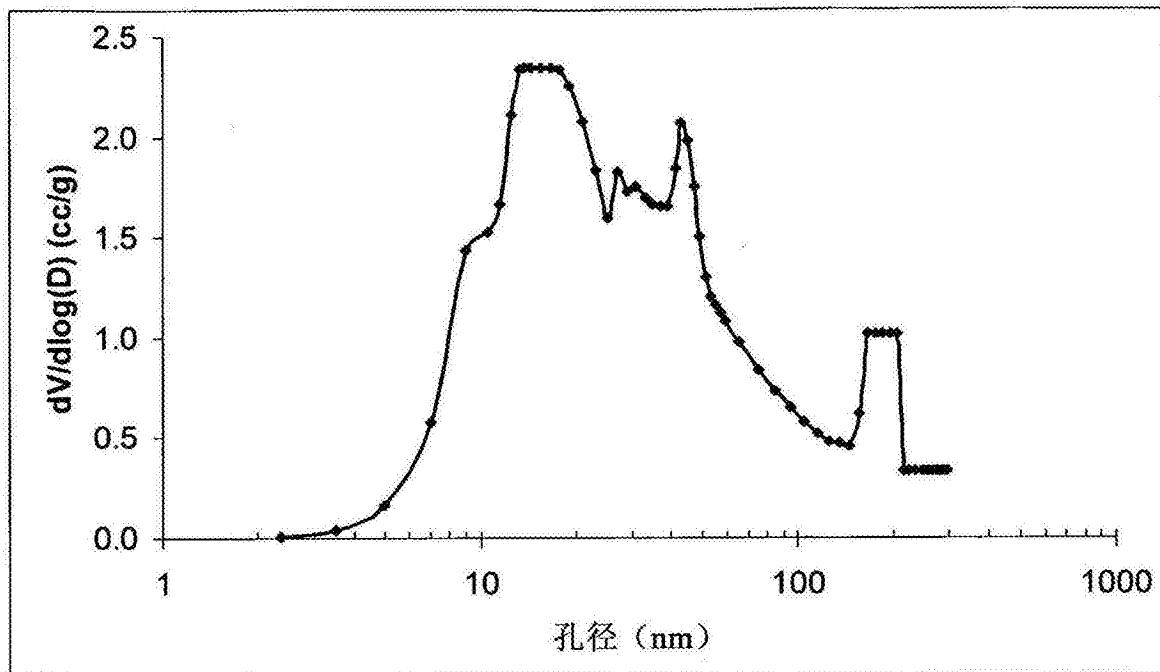
比较例C2中的耐硫的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过压汞孔隙度法测量) 的对数导数图。

图5



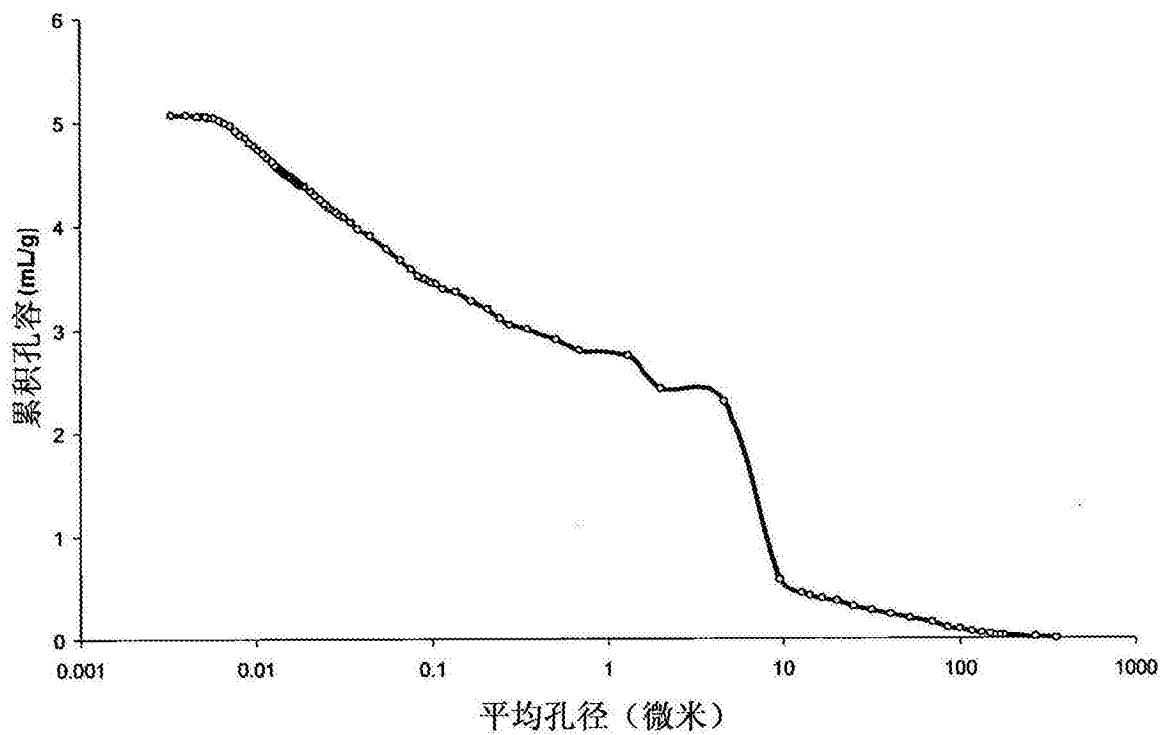
实施例1中的耐硫的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的累积曲线图。

图6



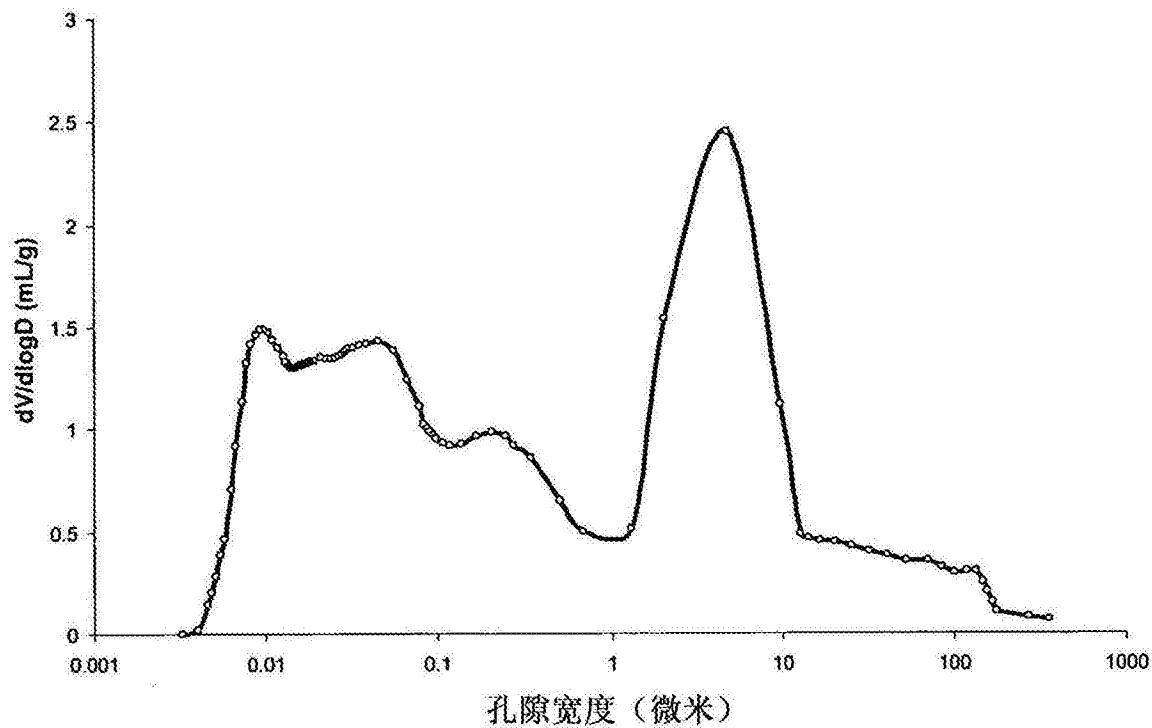
实施例1中的耐硫的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的对数导数图。

图7



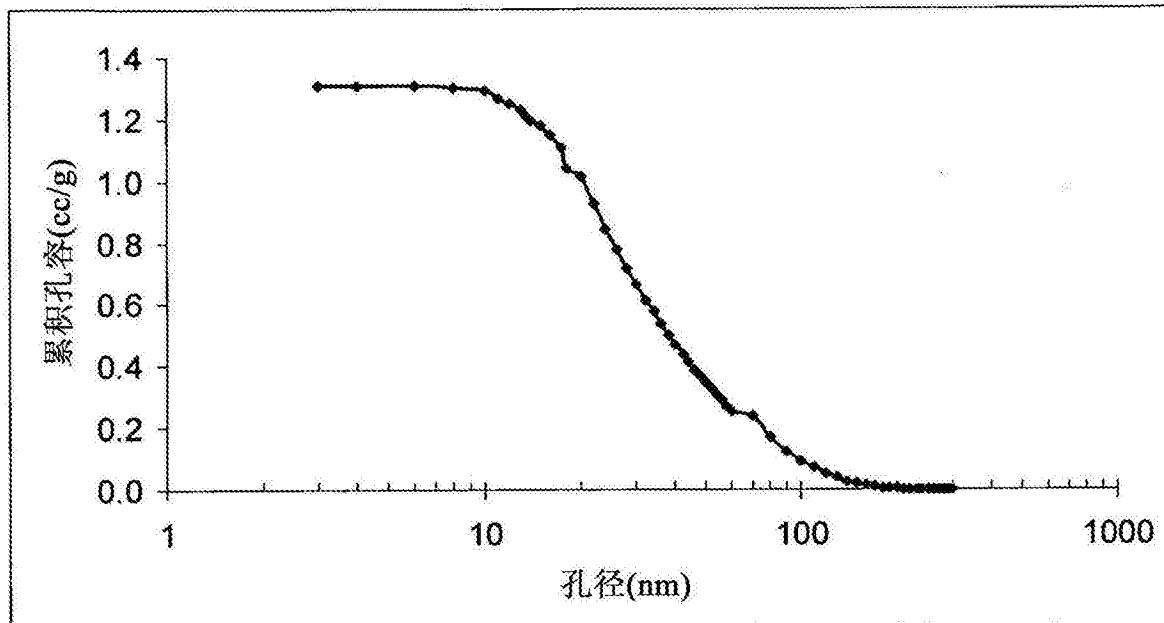
实施例1中的耐硫的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过压汞孔隙度法测量) 的累积曲线图。

图8



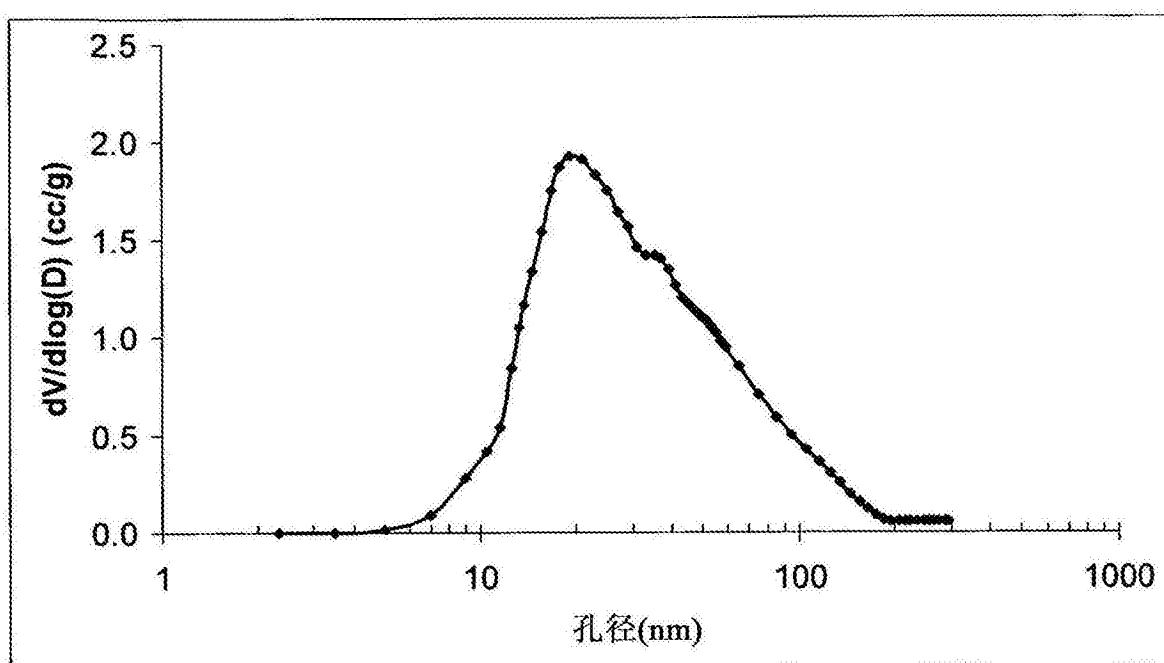
实施例1中的耐硫的氧化铝组合物在1050℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过压汞孔隙度法测量) 的对数导数图。

图9



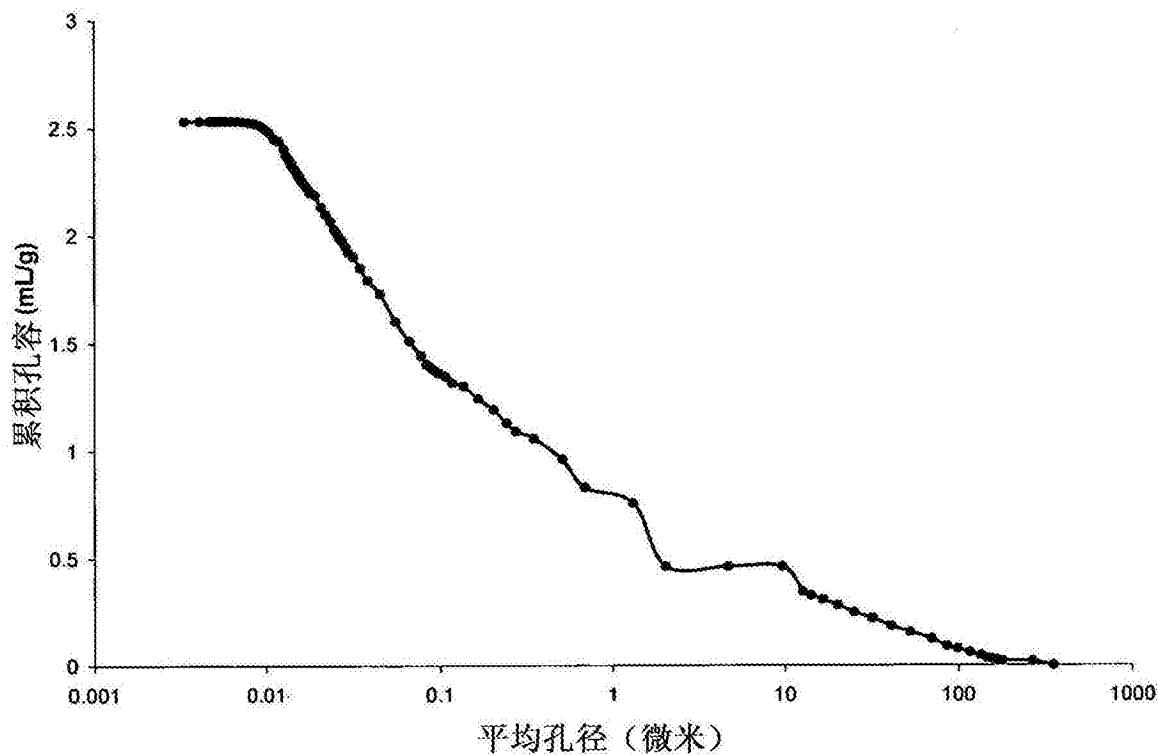
实施例2中的耐硫的氧化铝组合物在900℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的累积曲线图。

图10



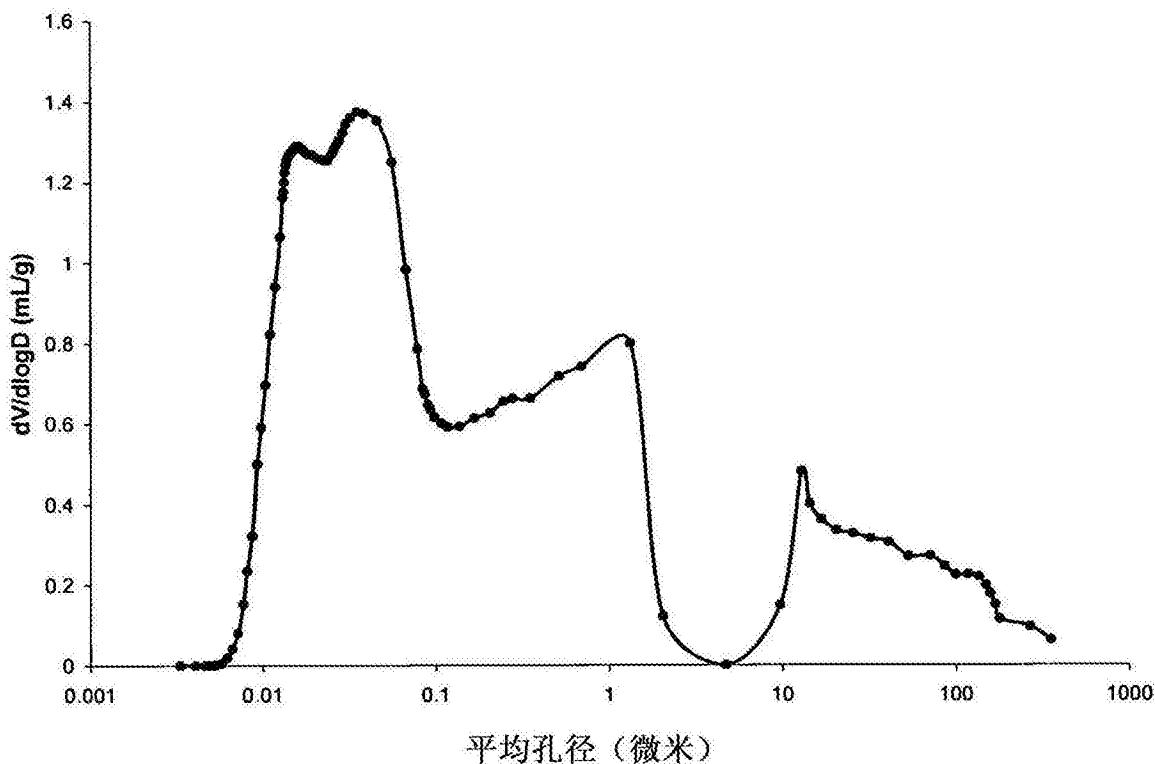
实施例2中的耐硫的氧化铝组合物在900℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的对数导数图。

图11



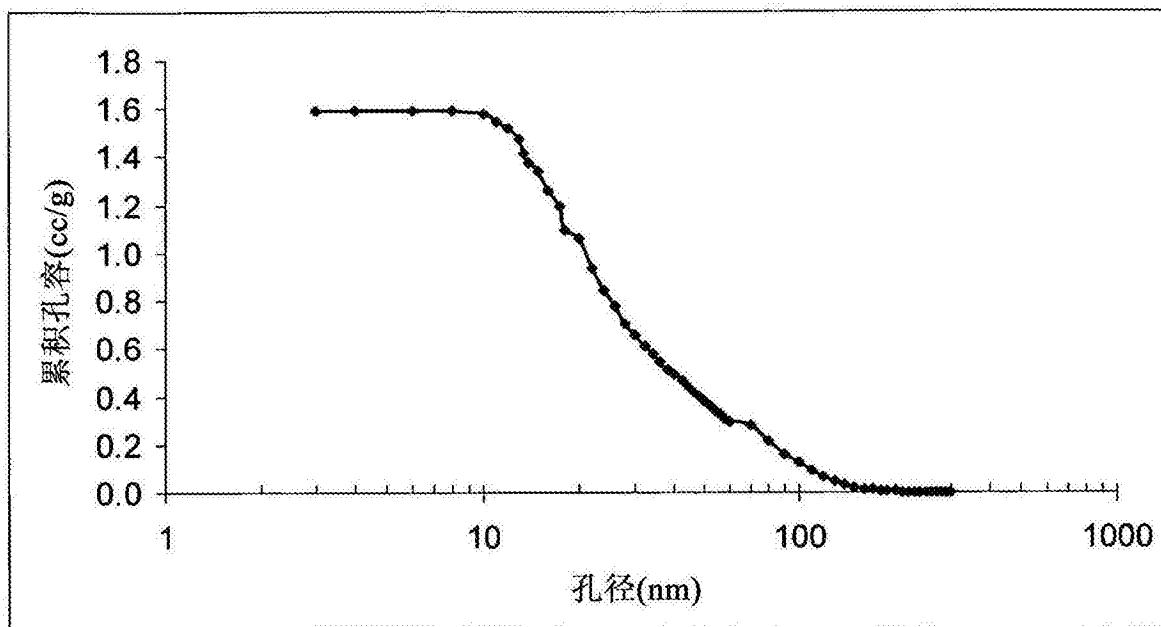
实施例2中的耐硫的氧化铝组合物在900℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过压汞孔隙度法测量) 的累积曲线图。

图12



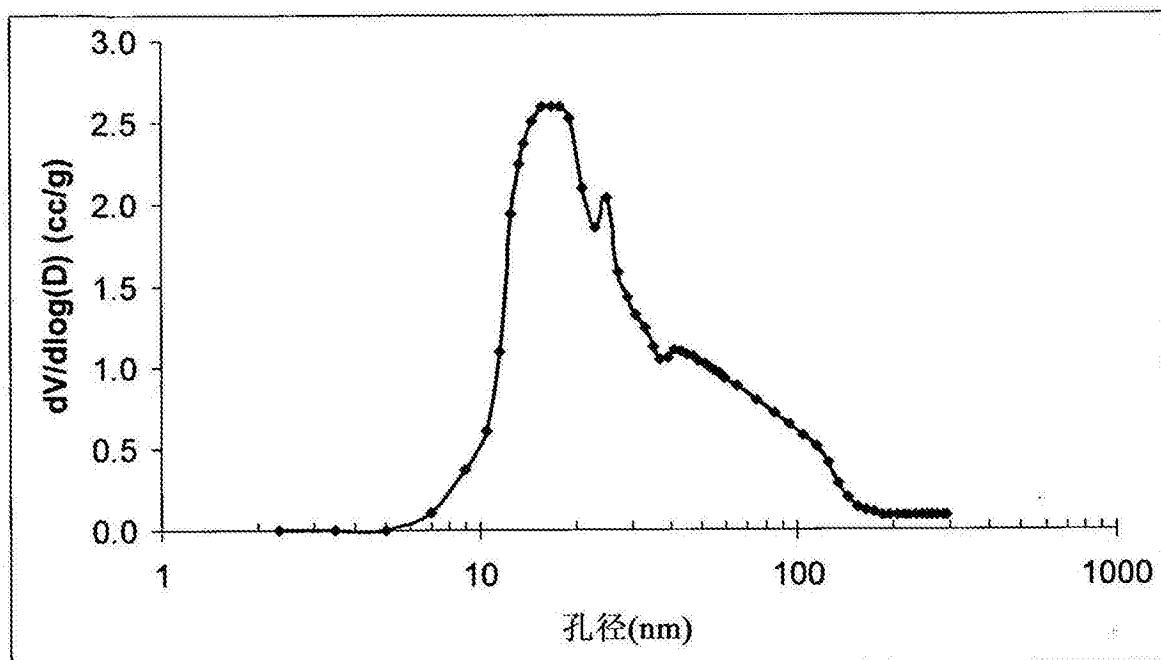
实施例2中的耐硫的氧化铝组合物在900℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过压汞孔隙度法测量) 的对数导数图。

图13



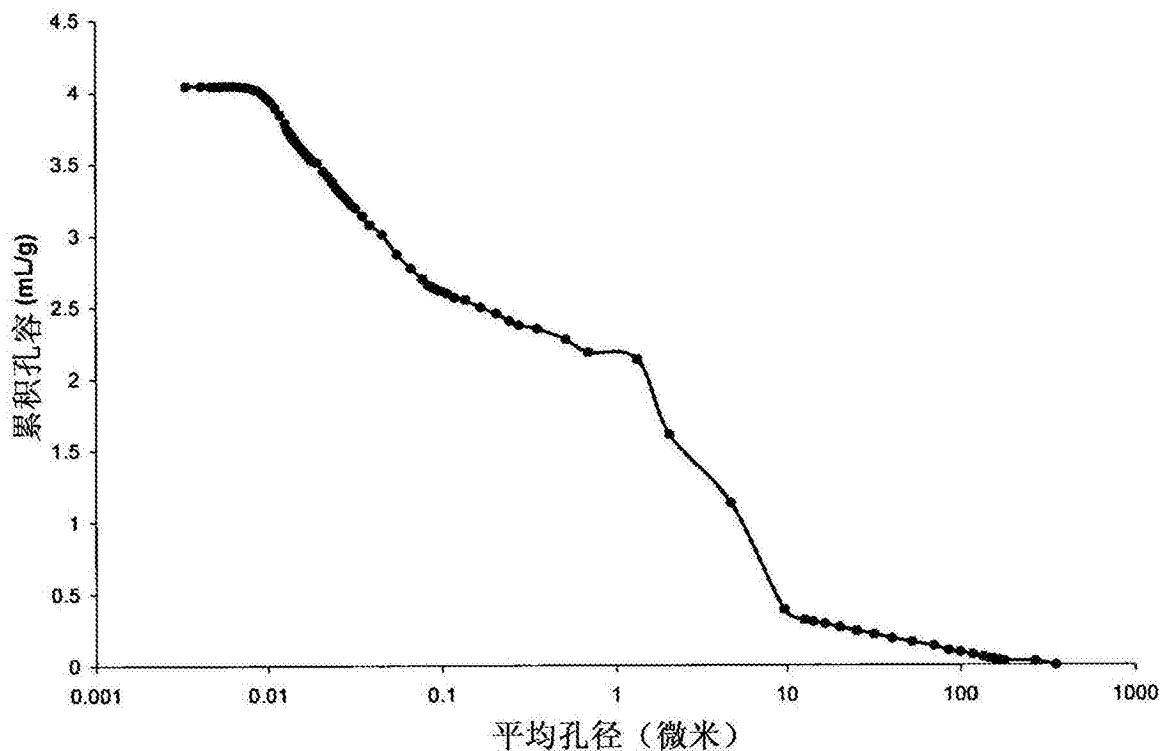
实施例3中的耐硫的氧化铝组合物在900℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的累积曲线图。

图14



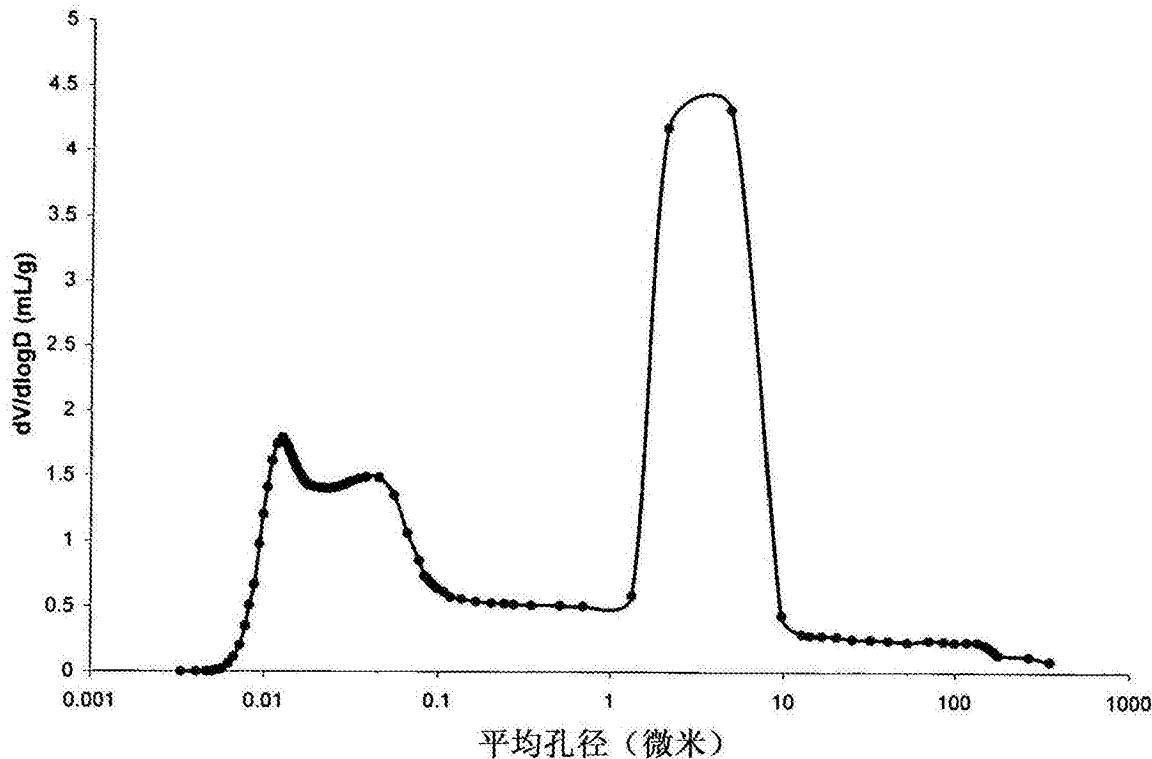
实施例3中的耐硫的氧化铝组合物在900℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过氮气孔隙度法测量) 的对数导数图。

图15



实施例3中的耐硫的氧化铝组合物在900℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过压汞孔隙度法测量) 的累积曲线图。

图16



实施例3中的耐硫的氧化铝组合物在900℃下煅烧2h后的孔径分布
(通过压汞孔隙度法测量) 的对数导数图。

图17