[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C01F 7/02
B01J 13/00 B01J 21/04
B01J 35/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192792.8

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1120129C

[22] 申请日 1997.3.4 [21] 申请号 97192792.8
[30] 优先权
[32] 1996. 3. 5 [33] JP [31] 78227/1996
[86] 国际申请 PCT/JP97/00663 1997.3.4
[87] 国际公布 WO97/32817 日 1997.9.12
[85] 进入国家阶段日期 1998.9.3
[71] 专利权人 佐藤护郎
地址 日本福冈县北九州市
[72] 发明人 佐藤护郎
[56] 参考文献
US4344928 1982.08.17 01F7/02
审查员 王金瑞

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 陈文青

权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 4 页

[54] 发明名称 氧化铝溶胶的制备方法

[57] 摘要

本发明的一个目的是提供一种氧化铝溶胶，其勃姆石晶格内含有少量过量的水，它有极高的氧化铝浓度、由它制成的成形制品强度高，特别适于用作氧化铝载体或氢化催化剂，此氧化铝溶胶可直接进入成形过程而不需特殊的浓缩操作，从而大大提高了产率，这从节能角度来看是有利的，因为省去了浓缩步骤。本发明的氧化铝溶胶中是纤维状的勃姆石，勃姆石用分子式 $Al_2O_3 \cdot 1.05-1.30H_2O$ 表示，其重量平均直径为 3 至 50 纳米，重量平均长度为 30 至 3000 纳米，此氧化铝溶胶是在 15 至 60% 重量的氧化铝浓度下制成的。



ISSN1008-4274

1. 一种制备含有纤维状结晶勃姆石的氧化铝溶胶的方法，该方法包括将至少部分具有再水化性且表现出ρ－和χ－晶体结构的氧化铝与用量按氧化物计为0至95%氧化物的、溶解度比勃姆石高的氧化铝混合，再加入至少一种无机一元酸或低级脂族一元羧酸，然后在70至350℃的温度下在水中对所得混合物进行水热处理，在所述水热处理时作无大量剪切的搅拌、不搅拌或其组合，所述混合物的化学组成按摩尔表示为 $aAl_2O_3 \cdot bHA \cdot cH_2O$，其中HA是有效酸的总和，a、b和c满足下列关系：

$$k=(b/a)\cdot(b/c)$$

其中当酸为无机一元酸时，k值在0.0005至0.01范围内；当酸为低级脂族一元羧酸时，k值在0.002至0.05范围内；且混合物含有浓度为15-60%(重量)的氧化铝。

2. 根据权利要求1所述的制备氧化铝溶胶的方法，其中无机一元酸含有至少一种选自氢氟酸、氢氯酸、硝酸、它们的铝盐离解所得酸的酸。

3. 根据权利要求1所述的制备氧化铝溶胶的方法，其中低级脂族一元羧酸含有至少一种选自甲酸、乙酸、丙酸及它们的铝盐离解所得酸的酸。

4. 根据权利要求1所述的制备氧化铝溶胶的方法，其中至少部分具有再水化性并具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝是对氢氧化铝迅速加热脱水制得的，它主要含有在X－射线衍射图上没有1.40埃有序晶格的ρ－氧化铝或是与χ－晶体结构混合的ρ－氧化铝。

5. 根据权利要求1所述的制备氧化铝溶胶的方法，其中待混合的溶解度比勃姆石高的一种氧化铝原料至少部分包括一种或多种选自三水铝矿、三羟铝石、新三水氧化铝、非晶形水合氧化铝、非晶形氧化铝、χ－氧化铝、γ－氧化铝和η－氧化铝的物质。

6. 根据权利要求1所述的制备氧化铝溶胶的方法，其中除了在水热处理的加热期和反应最初期，水热处理采用不伴随大量剪切的搅拌、不用搅拌或前两者的组合，由反应器壁与反应物隔开的加热介质是一种温度控制的加热介质。

氧化铝溶胶的制备方法

技术领域

本发明涉及一种氧化铝溶胶、其制备方法、用其制成氧化铝成形制品的方法和用以该氧化铝成形制品作载体的催化剂。具体地说，本发明涉及一种氧化铝溶胶，它包含高度单分散性细长纤维状勃姆石，该勃姆石含有少量结晶水。本发明也涉及一种可制备高浓度氧化铝溶胶的方法。本发明还涉及一种制备氧化铝成形制品的方法，在此方法中采用上述氧化铝溶胶无需对其进行特别的浓缩就可制成一种氧化铝成形制品，该成形制品最适于用作有良好机械强度和很窄孔径分布的氧化铝吸附剂或氧化铝载体，用于催化剂工业、废气净化和石油化学领域。本发明还涉及一种氧化铝作载体的催化剂，它可通过将一种活性金属组分载在氧化铝成形制品上来获得，从而表现出所需的性质，该催化剂有良好的机械强度和很窄的孔径分布，适合用于石油加工中的重油处理。

背景技术

下面叙述一些制备氧化铝溶胶和具有ρ－和χ－结构氧化铝的方法、铝盐水解、金属承载方法、成形方法和氢化催化剂等与本发明相关的已有技术。

关于铝醇盐水解制得氧化铝水溶胶的方法，日本专利公开出版物 No. 10535/1995(后面称“第 1 号出版物”)公开了一种方法，它是对水合氧化铝在酸存在条件下加热产生抗絮凝作用，生成透明的低粘度氧化铝溶胶。关于针状胶态勃姆石，J. Am. Cera. Soc.,(74(6)1,303-1,307(1991)(后面称“第 2 号出版物”)中公开了一种水解铝醇盐制备长度为 100 至 500 纳米勃姆石针状胶粒的方法。

关于用金属铝制备氧化铝水溶胶的方法，日本专利出版物 No. 166220/1985(后面称“第 3 号出版物”)公开了一种从金属铝和一种有机酸制备非晶形纤维状氧化铝溶胶的方法；日本专利公开出版物 No. 24824/1993(后面称“第 4 号出版物”)公开了一种在硅酸离子和硫酸根存在条件下加入盐酸制成直径为 20 至 100 微米、长度为 200 至 500 微米的束状纤维的非晶形氧化铝溶胶。

对于采用与本发明相同的起始材料的方法，即，从通过氢氧化铝与热气体接

触获得的具有ρ一和χ晶体结构的氧化铝转变成超细勃姆石或三羟铝石，然后再使用勃姆石或三羟铝石制备氧化铝成形制品，可以提到下列文献。日本专利公开出版物 No. 21319/1975(后面称“第 5 号出版物”)公开了一种制备活性氧化铝成形制品的方法。日本专利出版物 No. 74994/1976(后面称“第 6 号出版物”)公开了一种制备活性氧化铝成形制品的方法，该成形制品用作高纯热稳定的催化剂的载体。日本专利出版物 No. 13446/1984(后面称“第 7 号出版物”)公开了一种制备片状或束状超细勃姆石形态氧化铝的方法。日本专利出版物 No. 72624/1986(后面称“第 8 号出版物”)公开了一种制备堆密度很低的可分散水合氧化铝的方法。

在制备氧化铝成形制品的通用方法中，是先将铝盐、铝酸盐等水解生成氧化铝水凝胶和一种副产物形式的盐，再将水凝胶洗涤除去盐，然后浓缩成氧化铝成形制品。在用该方法获得的成形制品中，表面积和孔体积可以很大，但是孔结构和强度不够。在这种情况下，日本专利公开出版物 No. 26512/1986(后面称“第 9 号出版物”)描述了对孔结构的改进方法。关于工业上的成形方法，日本专利公开出版物 No. 7164/1971 和 No. 16395/1972(后面分别称“第 10 号出版物”和“第 11 号出版物”)公开了一种方法，是将水解获得的氧化铝水凝胶在一个过滤器上洗涤，除去作为水解副产物的盐，再将含有大量水的水凝胶滤饼在热气体中喷雾干燥获干的产物，将该产物磨成细粉，调节水含量，然后成形。日本专利公开出版物 No. 104568/1994(后面称“第 12 号出版物”)公开了一种方法，将水解获得的水凝胶进行洗涤、干燥，在反絮凝剂存在条件下在混合器中混合干凝胶，然后对所混合物进行挤压。

用于石油加工工业的氢化催化剂的载体可用水解方法制得，该方法可制得具有孔体积很大的载体，但是获得的催化剂的强度不够。在石油加工工业中，催化剂的强度不够将引起严重的问题，即催化剂在反应器中会发生粉末化，主要会使通过催化剂的气流严重地不均匀，从而产生局部的异常高温。

在用于汽车尾气净化的三路(threeway)的催化剂中，采用主要由氧化铝材料承载在堇青石或不锈钢制成的蜂窝体上的催化剂载体。具有层压结构的波纹形催化剂载体在其它催化反应中是很理想的，但是它们还没有商业化。

在用铝醇盐制备氧化铝溶胶的方法(第 1 号出版物中有描述)中，制成的氧化铝溶胶氧化铝浓度为 5 至 10%，所以得将氧化铝溶胶再加热浓缩至浓度高达 20%。该文献中并没有描述纤维形态，但是从胶体溶液的粘度公式，很容易假定得到的低粘度氧化铝溶胶中的勃姆石颗粒是非常短的。从这种颗粒制成的氧化铝成形制品中是有孔隙很窄的三维网状结构(甚至当氧化铝溶胶变成水凝胶时)，因此

很难保证有足够大的孔体积。在第2号出版物的方法中，制得了结晶水含量低的200至500纳米针形的胶态勃姆石，但是存在一些问题，它使用了许多种铝醇盐，所以制成的氧化铝溶胶的氧化铝浓度很低，不超过1%，由于氧化铝浓度太低，因此需要容量很大的设备和许多工艺步骤进行浓缩。而且，商业上也存在问题，因为使用的是特殊的铝醇盐，并且在低浓度区域内的制备条件使得不可能以低成本来制备大量氧化铝溶胶。

在第3号出版物和第4号出版物中从金属铝制备纤维状氧化铝溶胶的方法中，制得了非晶形纤维状颗粒的氧化铝溶胶。在用第4号出版物所述方法获得的纤维状氧化铝溶胶中，纤维是束状的。然而，在这种束状纤维的氧化铝溶胶中，次级颗粒(聚集物)内部形成的孔隙很小，而次级颗粒(聚集物)之间的孔隙较大。因此，总的孔隙分布很宽，具有从微孔到大孔之间各种尺寸的孔隙，这种孔结构是不适宜的。其例子中的氧化铝浓度为10－11%，因此如果需要高浓度，就需要容量很大的浓缩设备。

与水解方法相比，采用具有ρ－晶体结构和χ－晶体结构的原料氧化铝，将其晶体形态转变成所需晶体形态用以制备氧化铝成形制品的方法，其步骤较为简单。然而，第5号出版物和第6号出版物中获得的氧化铝成形制品的孔体积较小，其物理性质不足以满足各种用途如用作催化剂。而且，这些出版物中也没有指出是否制得了孔隙分布很窄的氧化铝成形制品。

第7号出版物涉及一种制备超细勃姆石形态的氧化铝水悬浮液的方法，该方法是用一种一元酸和另一种化学试剂处理由氢氧化铝迅速加热脱水获得的氧化铝。在该方法中，该过程是在阴离子/氧化铝摩尔比不大于6，温度为120至225℃，pH值不超过9的一种酸和一种盐存在条件下搅拌进行的。从其说明书描述部分和图2至5可以看出，该方法制得的是片状或束状形态的超细勃姆石水悬浮液。尽管是溶胶态的，但是其片状或束状形态的超细勃姆石有相当大的粒径，而且易可沉积的。并且它对过滤有很大的阻力，透光率低，是不透明的。当氧化铝成形制品从这种片状勃姆石制成时，其缺点是具有较佳孔径的孔体积较小。另一方面，与第4号出版物中所述的束状氧化铝溶胶一样，束状勃姆石制成的成形制品中具有微孔到大孔的不同孔径的较宽孔隙分布，并且由于大孔的存在而强度低。因此，第7号出版物中并没有给出制备适于用作氧化铝吸附剂、氧化铝载体或氢化催化剂的勃姆石的条件。第8号出版物则有这样一个问题，即必须要用平均粒径为0.4至0.6微米的原料氧化铝，所以这种原料的调节需要较繁杂的设备。

铝盐或铝酸盐水解获得的氧化铝成形制品应用广泛，例如，用作石油加工中

的氢化催化剂，但是它们有下列质量上和生产上的问题。

铝盐水解制得的氢化催化剂的一个重要的质量上的问题是强度低。为了通过酸碱中和反应来沉淀氢氧化铝，反应速度必须比勃姆石晶格排列的的速度(这个速度对于勃姆石是固有的)更快。然而，在这种条件下，能够可获得的只是(1)含有大量结晶水的无序晶格、(2)短纤维和(3)由初级纤维颗粒聚集成的次级颗粒(聚集物)。这些基础颗粒的强度低，而且由于勃姆石的颗粒形态，成形制品的干燥收缩很大。结果，在干燥阶段会产生细裂缝，从而降低强度。水解方法的中和反应中pH值和温度条件基本上是那些适于三水铝矿或三羟铝石沉淀的条件。因此，在适用于勃姆石晶格按序排列所需的低生长速度反应条件下，也产生了三水铝矿或三羟铝石。即难以确定与勃姆石晶体所固有的晶体生长速度匹配的令人满意的反应时间条件。

鉴于上述原因，铝盐水解方法的一个问题是不能够获得长纤维形和晶格有序排列的单分散勃姆石。

水解方法还有生产上的其它问题，例如，高成本问题、洗涤副产物盐带来的环境问题、稀产品制备带来的设备体积过大和步骤多的问题。如第10号出版物和第11号出版物所述，由铝盐水解获得的勃姆石制造成形制品的方法包括下述一些步骤，即制备铝盐水溶液、中和水解、用离子交换水进行洗涤除去作为副产物的盐，另外在挤压步骤前还包括，喷雾干燥、粉碎、筛选和调整含水量等步骤，因为经洗涤的滤饼中氧化铝浓度很低。因此，该方法非常复杂，产率很低。

为提高氢化催化剂的强度，迄今提出了采用一种用前述铝醇盐方法或金属铝方法代替铝盐水解方法来获得氧化铝溶胶。然而，用这些方法不可能获得合适的孔结构，即使可以，也还有成本和质量上的其它问题。具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝起始材料制造的氧化铝（上述出版物中已有描述)，也不可能获得合适的孔结构，即使可以，也有其它质量问题。

因此需要获得一种勃姆石初级颗粒，它们能用作具有较佳孔体积和很窄孔隙分布的高强度氧化铝吸附剂、氧化铝载体或氢化催化剂，并需要确定其制造方法。

已知催化剂载体的孔隙分布与催化剂活性、选择性及寿命有密切关系。特别是用于重油处理的氢化催化剂，由于重油中的沥青质扩散进入孔中将孔堵塞会使催化剂失活。因此，希望催化剂具有不含大孔的孔结构，但有适当大的孔体积，有适量微孔以减少分解活性，并具有适中的比表面积以维持高的活性和机械强度。这就为构成氧化铝吸附剂、氧化铝载体或氢化催化剂的氧化铝材料提出了一个基本课题。

为了使氧化铝载体有较大的比表面积，氧化铝载体应从粒径较小的勃姆石制成，因为比表面积这个性质与基本颗粒的外部表面积有关。孔体积大的前提条件则是氧化铝载体应是由三维网状结构的纤维状(或针状)材料组成。为了使氧化铝载体有很窄的孔隙分布，氧化铝载体必须由单分散的初级颗粒组成。次级颗粒(聚集物)是不利的，因为聚集物中会产生微孔，而聚集物之间则产生大孔。为了获得机械强度高的氧化铝成形制品，要求初级颗粒晶格内部的结构是有序的。为了防止开裂，希望具有适中厚度和长度的纤维是单分散的。另外，还要求次级颗粒(聚集物)之间大孔的形成被抑制到最低程度，因为大孔对机械强度的影响非常大。

发明公开

在本发明中，由氢氧化铝迅速加热脱水获得的具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝可单独，或与溶解度比勃姆石高的氧化铝组合在一起用作氧化铝源材料，制备出符合上述目的的勃姆石纤维的氧化铝溶胶。制备条件只有通过优化各氧化铝原料的混合比、氧化铝颗粒的粒度、酸的种类、氧化铝的浓度、酸的加入量、水热反应中的加热温度和加热时间、反应器中的搅拌状况、反应器中的加热操作等才能获得。

至少部分具有再水化性并具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝是对氢氧化铝迅速加热脱水制得的，它主要含有在 X－射线衍射图上没有 1.40 埃有序晶格的ρ－氧化铝或是与χ－晶体结构混合的ρ－氧化铝。

作为添用的溶解度应比勃姆石高的氧化铝，其适用的氧化铝中至少应部分包括三水铝矿、三羟铝石、新三水氧化铝、非晶形水合氧化铝、非晶形氧化铝或商业上可获得的焙烧生成的氧化铝如χ－氧化铝、γ－氧化铝或η－氧化铝。

为测试制成的氧化铝溶胶的性质，测定其粘度、沉淀量、使用滤纸过滤时的过滤性质、透光率、X－射线衍射，并用电子显微镜观察。将氧化铝溶胶制成氧化铝成形制品后，测定成形制品的 BET 比表面积、孔径小于 60 纳米孔的孔体积、孔隙分布、大孔体积和抗压强度。

结果发现，沉淀量、过滤性质、透光率和电子显微镜观察都与孔隙分布和大孔体积具有明显的相关关系。即，具有少量沉淀、良好过滤性质和高透光率的氧化铝溶胶含有细的勃姆石纤维且是高度单分散的，并且大孔体积小和孔隙分布很窄。相反，在具有大量沉淀、过滤性质差、透光率低的氧化铝溶胶中，已证实存在有以片状、板状、束状或其它聚集物形态存在的勃姆石。从该氧化铝溶胶获得的成形制品含有大孔，并且孔隙分布很宽。另外，从沉淀量、过滤性质和透光率

的测定结果可估计出氧化铝成形制品的孔结构。具体地说，从透光率可以看出数十微米大小的颗粒存在与否，从而可获得与窄孔隙分布的关系。

氧化铝溶胶的粘度与电子显微镜观察得到的勃姆石纤维的纤维长度有密切关系。纤维长的勃姆石氧化铝溶胶，其粘度高，从该氧化铝溶胶可获得孔体积大的氧化铝。纤维短的勃姆石氧化铝溶胶，粘度低，从该氧化铝溶胶可获得孔体积小的氧化铝。

用低透光率混浊氧化铝溶胶获得的氧化铝成形制品，大孔体积较大，且抗压强度很低。

构成较佳氧化铝吸附剂、氧化铝载体和氢化催化剂的氧化铝溶胶，其中的勃姆石纤维基本上是单分散的，纤维长度适当，而且不存在片状、板状、束状或其它聚集物形态的颗粒。这种氧化铝溶胶表现出适中的粘度和高的透光率。

下面叙述制备氧化铝溶胶的方法和用该氧化铝溶胶制备氧化铝吸附剂、氧化铝载体和氢化催化剂的方法。

对氧化铝源材料加入一种酸性化学试剂，在 70 至 350℃的温度下在水中对所得混合物进行水热处理。可先在 70-100℃的温度和大气压条件下进行反应，然后在 100-350℃的温度和加压条件下进行水热处理。

所加化学试剂选自各种酸和盐，适用的试剂包括无机一元酸，如氢卤酸(如氢氟酸、氢氯酸)、溴酸、碘酸和硝酸；低级脂族一元羧酸，如甲酸、乙酸和丙酸；这些酸的铝盐；聚(铝盐)，如聚(氯化铝)。这些试剂可以单独使用，也可组合使用。

相反，硫酸、磷酸、草酸、苯甲酸、苯酚、苯氧基乙酸、马来酸、邻苯二甲酸、柠檬酸、乙醇酸、苹果酸、巴豆酸、山梨酸、硫酸铝、磷酸等等则制备不出氧化铝溶胶，甚至当它们以各种量加入时也是如此，它们会形成容易沉淀的混浊悬浮物。混浊的沉淀悬浮物是凝胶状的沉淀、大的聚集物或重的沉淀，它们都是勃姆石结构的。

如果作为化学试剂加入的酸或铝盐的量很小，则获得片状或板状形态的勃姆石。如果加入量很大，则获得细的聚集物颗粒。在这两种情况下，透光率都很低，而且所得氧化铝成形制品的孔隙分布也都不适合。后面将详细描述酸的较佳用量，因为酸的量对氧化铝浓度有影响。

现描述通过水热处理来制备氧化铝溶胶的设备和操作。发现在升温后继续搅拌和停止搅拌这两种情况下制成的氧化铝溶胶，性质明显不同。升温后继续搅拌获得的氧化铝溶胶透光率很低，发现其勃姆石纤维是束状聚集物的形态。而且由其制成的氧化铝成形制品中大孔数目增加。升温后停止搅拌获得的氧化铝溶胶透光率高，并且经电子显微镜观察发现，勃姆石纤维是单分散的。由于其制备条件

如搅拌情况，看来制成了第7号出版物中的束状勃姆石。

在用局部加热系统的反应器时，制成的是混浊的水合氧化铝，而且粘结在反应器壁上。在采用温度控制的空气进行外部加热的反应器时，反应产物均匀，获得了透光率高的氧化铝溶胶。另一种用蒸汽代替空气的外部加热方法也提供了令人满意的结果。

在水热处理中，反应温度低于90℃是不适合的，因为反应需要相当长的时间，降低了生产率。反应温度高于150℃也不适合，因为在高浓度的条件下粘度随着温度升高而增大，结果温度分布不均匀，很难获得均匀的氧化铝溶胶。另外，勃姆石纤维的直径变得很大，而孔体积变小。

下面将描述本发明勃姆石纤维的制备结果，该种勃姆石纤维适于用作氧化铝吸附剂或催化剂，且能解决已有技术中存在的问题。

本发明获得的氧化铝溶胶是分子式 $Al_2O_3 \cdot 1.05\text{-}1.30H_2O$ 所表示的勃姆石。理想晶体的结晶水分子数目是1.0，过量的 H_2O 的值近似等于从勃姆石纤维表面积获得的OH基团的计算值。因此，可以认为晶体内部的余量 H_2O 很小。而水解方法获得的勃姆石的结晶水量非常大，因此很明显，本发明的勃姆石晶体结构，其排列次序比水解方法获得的勃姆石更佳。这一点也可以从X射线衍射图中看出。

当 Al_2O_3 中的结晶水分子数小于1.05时，勃姆石的形状由纤维状变成板状，从而使颗粒直径更大。另外，透光率也降低，且易形成重的沉淀物。结果，由其制成的氧化铝成形制品的比表面积小，所需直径孔隙的孔体积也非常小，而大孔的体积大，孔隙分布宽，抗压强度低。因此结晶水分子数小于1.05是不利的。

当 Al_2O_3 中的结晶水分子数大于1.30时，勃姆石趋于由细纤维的聚集物组成。另外，透光率也降低，且易形成轻的沉淀。因此，氧化铝成形制品中所需直径孔隙的孔体积非常小，大孔的体积大，孔隙分布宽，抗压强度低。因此结晶水分子是不利的。

在纤维状勃姆石中，重量平均直径和重量平均长度分别在3至50纳米和500至10000纳米范围内，这种超长纤维可通过低温下缓慢合成来制得。

当纤维长度变长时，粘度增加，得到的氧化铝成形制品的孔体积增加。有上述直径和长度的纤维的单分散溶胶可以容易地形成三维网状结构，三维网状结构的强度非常高，使得受到的冲击作用分散。因此，纤维状勃姆石可以避免开裂，可加工到陶瓷纸上，并可制成具有较佳孔结构只由氧化铝组成的波纹形成形制品。

本发明获得的勃姆石溶胶，即重量平均直径为3至50纳米、重量平均纤维

长度为 30 至 3000 纳米、氧化铝浓度为 15 至 60%重量的纤维状勃姆石的溶胶，形成了适于用作催化剂如氢化催化剂的孔结构，并且适于制备强度高、体积小的催化剂。上述范围内的纤维可在不低于 110℃的温度下制备。在高温和高浓度的条件下制成的是粗而短的纤维。在低温和低浓度条件下，则制成的是细而长的纤维。

本发明涉及用来制备上述两种勃姆石的方法和反应条件。重量平均直径为 3 至 50 纳米、重量平均纤维长度为 30 至 10000 的纤维状勃姆石溶胶能够转变形成三维网状结构的水凝胶。通过加入碱如氨保持 pH 在 4 至 12 间，勃姆石的水溶胶形成了干燥时有抗收缩的三维网状结构，从而可获得孔体积大的氧化铝吸附剂或氧化铝载体。

本发明的一个重要特点是可以制备氧化铝浓度高的氧化铝溶胶。最初，反应物的粘度较低，但是反应一旦开始后，粘度增加，最终搅拌就很困难或不可能。具体地说，在制备开始时的升温过程中，粘度增加，在不低于 15%的高浓度下，原料氧化铝的沉淀由于粘度的增加而受限制。因此，搅拌可以在早期阶段就停止。另一方面，当浓度低于 15%，粘度的增加需要很长时间，因此需要长时间搅拌以防止原料氧化铝沉淀。因此，反应器类型和搅拌操作是严格限制的。另外，长时间搅拌的缺点是会形成束状的勃姆石聚集物，降低了质量。

在不低于 60%氧化铝的高浓度条件下，起始材料的混合物缺少流动性，在混合步骤中很难进行均匀地混合，在升温步骤中又很难进行所需的搅拌。另外，反应产物又是一种难以分散在水中的混浊聚集物。即制不成氧化铝溶胶。因此，这种高浓度是不利的。

为了不搅拌而又能维持均匀的温度，可用一个特殊的反应器进行水热反应来制备高浓度氧化铝溶胶。这样，氧化铝溶胶可直接进入成形步骤，而不需任何特殊的操作来调节浓度。因此，通过一个简单的方法就可制得挤压的成形制品。另外，由于可获得含有高浓度氧化铝溶胶的塑性材料，因此传统的蜂窝结构成形制品存在的一些问题，如成型性、干燥收缩引起的而开裂、强度和孔结构等问题都可得到解决。

从原料氧化铝制备氧化铝溶胶的反应机理如下。选择一酸性区域来延伸勃姆石晶体的轴；选择溶解度比勃姆石高的原料氧化铝；使原料氧化铝接受水热处理以提高溶解度和溶解速度，从而形成勃姆石晶核并生长。进行了各种测试确定能制备氧化铝溶胶的化学材料，并确定加入的量。尽管使用各种酸和盐可能获得氧化铝溶胶或混浊的悬浮液，但还是从中可选出适用的酸和盐。结果选出了无机一

元酸，如氢卤酸(如氢氟酸、氢氯酸、溴酸、碘酸)和硝酸；低级脂族一元羧酸，如甲酸、乙酸和丙酸；这些酸的铝盐；聚(铝盐)，如聚(氯化铝)。

用于将原料氧化铝转变成氧化铝溶胶的化学试剂是无机一元酸、低级脂族一元羧酸及其铝盐。从中可具体选出适用的酸和铝盐，并可确定其与氧化铝的合适比。结果发现，在不同的氧化铝浓度条件下，合适的加入量也不同，合适的加入量是随氧化铝浓度和酸的类型而变的，而与具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝粒度、具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝与溶解度比勃姆石高的氧化铝之间的混合比、加热温度和水热处理时间都无关。

找出了计算获得较佳氧化铝溶胶的酸量的经验式，尽管逐步加入的酸量随不同的浓度而变。结果，原料氧化铝、酸和水间的摩尔比用 分子式 $aAl_2O_3 \cdot bHA \cdot cH_2O$ 表示时，式中的 a、b 和 c 满足下列关系：

$k=(b/a)\cdot(b/c)$。

使用无机一元酸(如氢氟酸、氢氯酸、溴酸、碘酸和硝酸和它们的铝盐离解而产生的酸)的情况下，需要调节原料氧化铝、酸和水的用量使其混合物的 k 值为 0.0005 至 0.01，较佳的为 0.0005 至 0.005。

在低级脂族一元羧酸(如甲酸、甲酸和丙酸以及经它们的铝盐离解而产生的酸)的情况下，需要调节原料氧化铝、酸和水的用量使其混合物的 k 值为 0.002 至 0.05，较佳的为 0.005 至 0.05。

通过设定或高或低的 k 值，可获得性质不同的氧化铝溶胶。可以控制从氧化铝溶胶获得的氧化铝成形制品的孔结构，这就是说，可以控制孔径小于 60 纳米孔的体积和孔径不小于 60 纳米大孔的体积，从而获得具有很窄孔隙分布的氧化铝成形制品、具有较宽孔隙分布的氧化铝成形制品以及在微孔区和大孔区有两个分布峰的双峰态氧化铝成形制品。

从透光率高的氧化铝溶胶获得的氧化铝吸附剂的比表面积很大，孔径小于 60 纳米孔隙的孔体积也很大，孔隙分布很窄。孔隙分布随例如原料氧化铝材料的混合比、氧化铝浓度、水热处理的温度和酸的类型等 K 值以外的各种因素而变，并可确定改变孔径小于 60 纳米微孔的体积、平均孔径、孔隙分布的窄程度和双峰态的制备条件。因此，就可以满足用于石油加工工业的氢化催化剂的各种孔结构的不同需求。

经过对各种原料氧化铝材料的研究，铝三水合物晶体如三水铝矿、三羟铝石、新三水氧化铝都可用作本发明方法中的氧化铝源材料。这些铝三水合物通过真空加热脱水或高温迅速脱水制得，它们均为具有 200 至 400m^2/g 比表面积，能部分

进行再水化，并具有ρ－和χ－晶体结构。可与上述氧化铝混合的其它起始材料是一种水中溶解度比生产的勃姆石更高的氧化铝。具体的，可采用的氧化铝至少部分包括三水铝矿、三羟铝石、新三水氧化铝、非晶形水合氧化铝、非晶形氧化铝或商业上可获得的焙烧生成的氧化铝如χ－氧化铝、γ－氧化铝或η－氧化铝。

尽管至今只有通过铝化合物水解才能提供孔体积大的氧化铝成形制品或氧化铝载体，但是本发明可提供一个简单的方法，是通过采用具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝、三水铝矿(和/或焙烧生成的氧化铝)和少量酸作为主要起始材料，可以低成本制得这种产品。

制备 氧化铝溶胶的方法涉及水热反应的一种装置和操作方法。在该方法中，除了在加热和反应的初期，很少伴有大量剪切的搅拌、没有搅拌或前两者的组合都是在整个过程中实现的。有效使用的反应器和搅拌装置的例子，包括装有浆叶式搅拌器的反应器、旋转式反应器、摇动式反应器、反应物循环、气泡搅拌式反应器和吹入蒸汽搅拌。加热温度用温度控制的加热介质来维持，该加热介质与反应物之间由反应器的壁隔开。加热介质的例子包括空气、温水或热水、水蒸汽和有机加热介质。通过采用这种加热系统，可获得质量上的良好效果如高度的单分散性，且可进行很高浓度制备。

将含有纤维状勃姆石的氧化铝溶胶在 70 至 250℃条件下加热浓缩即进行干燥，即可获得固体干凝胶勃姆石，它具有这样的性质，即可部分乃至几乎完全可逆地再分散在水中或一种极性有机化合物中。水溶胶勃姆石的典型的热行为是母液中的部分酸和水首先受热蒸发，而当氧化铝浓度不低于 60％时，水溶胶就完全变成固体。在 110℃下，氧化铝浓度达 80％； 250℃下，吸附的酸和水缓慢蒸发，氧化铝浓度达 82％；而在高达 450℃的温度范围内，发生结晶水的脱除，使晶体变成γ－氧化铝。

通过低温干燥获得的固体干凝胶勃姆石会重新分散在水中或极性有机物中，并可逆地变回氧化铝水溶胶。然而，随着干燥温度的增加，生成的干凝胶勃姆石就很难再在变回氧化铝溶胶。

在将经上述干燥的固体干凝胶勃姆石重新分散而得的溶胶中，反应时酸的量并不总是适合于溶胶的稳定化，因此出于稳定化和粘度的考虑，最好要将溶胶干燥除去过量的酸。

本发明还涉及一种制备氧化铝成形制品，具体是制备氧化铝吸附剂、氧化铝载体或催化剂的方法。在该方法中，采用 本发明制得的氧化铝溶胶、或从任一种氧化铝溶胶制得的干凝胶氧化铝，都可制成微球、珠粒、柱体筒、截面可变的

条、管、板、波纹形板或蜂窝体等等形状的成形产品，然后再对成形制品进行热处理。

适用于催化剂的氧化铝溶胶可以通过改变酸、氧化铝和水之间的摩尔比来制备。为了制备用于催化剂的氧化铝载体(其中大孔的存在是不利的)，如果采用的酸是硝酸，k 值应在约 0.001 至 0.02 范围内，如果采用的酸是乙酸，则 k 值应在约 0.01 至 0.02 范围内。为了制备用于催化剂的双峰孔隙氧化铝载体，k 值根据所需的大孔孔体积来变化。在这种情况下，如果采用的酸是硝酸，则 k 值最好为 0.0005 或 0.005，如果采用的酸是乙酸，则 K 值最好为 0.005 或 0.05。

本发明的氧化铝溶胶是高度单分散的，且有纤维状性质。因此，它有良好的成型性，如低的挤压压力、适合的塑性和生坯强度，成形后也不会产生干燥收缩引起的开裂。认为通过利用良好的成型性和晶体内不含过量 H_2O 的勃姆石晶格基本强度的协同效果，可显著提高成形制品的强度。另外，认为要挤压成形的塑料材料可不改变其氧化铝浓度而直接使用，这个优点对成形制品的强度稳定性和产率是有利的。可以将能够可逆再分散在水中的氧化铝的一部分或全部重新分散在水中，然后成形。

为了形成三维网状结构，在成形之前或之后可采取三种方法。在第一种方法中，溶胶用一碱性物质如氨水调至中性或弱碱性，从而转变成具有三维网状结构的水凝胶，然后对水凝胶成形。水凝胶的成形与水解方法所用的相同。

在第二种方法中，将从反应器中取出的弱酸性反应产物直接投入挤压机中，藉成形模头的作用使单分散态的纤维状勃姆石沿其长度取向，然后进行成形。

在第三种方法中，是将第二种方法中获得的纤维状勃姆石取向的成形制品与一种碱性物质如氨气接触，使其呈中性或弱碱性，从而变成结构不同的三维网状结构的水凝胶。

第二和第三种方法制得的氧化铝成形制品都有很高的机械强度。特别是，第三种方法获得的氧化铝成形制品与第一种方法获得的一样，有较大的孔体积。在第三种方法中，对甚至在高浓度下都有成型性的弱酸性反应产物成形，然后将其与氨气等接触，将其变成具有三维网状结构的水凝胶，从而可减少干燥收缩。因此，该方法可有利地用于制备结构精细尺寸又较大的成形制品。

本发明中所述的以氧化铝作载体的催化剂具有合适的孔体积和高的机械强度，特别适于用作氢化催化剂。通过对本发明获得的氧化铝溶胶成形、干燥然后焙烧成形制品，最后洗涤除去少量氧化铝，将周期表第 5A 族、第 6A 族或第 8 族的金属承载在它上面，就可获得氢化催化剂。这种氢化催化剂有足够大的孔体

积和机械抗压强度。本发明的氧化铝的平均孔径可在 8 至 25 纳米的宽范围内变化，并保持很窄的孔隙分布。在各种氢化催化剂中，各种现象如沥青质扩散进入催化剂，镍或钒的沉积引起的孔堵塞，以及重烃分解过度而生成碳，都与催化剂的孔径有关。因此，前阶段中的脱金属催化剂和后阶段中的脱硫催化剂或脱氮催化剂需要孔结构不同的催化剂。利用本发明的各种氧化铝溶胶，就可获得有不同孔隙分布的催化剂。本发明的氧化铝作载体的催化剂可有利地用作重整催化剂或煤型烃氢化催化剂的载体。

由于可获得机械抗压强度高、孔结构合适的氢化催化剂，因此氢化反应的反应器中产生沟流的问题就可解决，从而预计可改善反应活性并延长操作时间。

附图简述

图 1 表示加入的硝酸量和得到的溶胶的透光率。

图 2 表示加入的乙酸量和得到的溶胶的透光率。

图 3 表示，当采用混合的氧化铝时，加入的乙酸量和得到的溶胶的透光率。

图 4 表示氧化铝/酸/水摩尔比与最优透光率之间的关系。

图 5 是实施例 1 制备的氧化铝的透射式电子显微照片，放大倍数为 42000 倍。

图 6 表示氧化铝的孔隙分布曲线。

图 7 表示氢化催化剂的孔隙分布曲线。

发明最佳实施方式

将通过氢氧化铝迅速水解获得的，具有再水化性质和ρ－和χ－晶体结构的氧化铝与以氧化物计 0 至 95%的三水铝矿和/或一种氧化铝(它是在数百摄氏度的温度下焙烧三水铝矿获得的，通常称为“焙烧生成的氧化铝”)混合。在混合物中，再加入少量的一元酸或其铝盐(1 摩尔原料氧化铝的百分之几至百分之几十)，将得到的混合物在水存在条件中接受水热处理，使其变成氧化铝溶胶。上面所用的氧化铝的平均粒径为零点几至几十微米。这种氧化铝中含有少量 Na_2O，所以在以后阶段须对成形制品进行洗涤。

用 X－射线衍射法测定获得的纤维勃姆石的晶体形态。通过洗涤中和后在 110℃下干燥得到的干产物的恒定重量以及 1000℃下的燃烧损失，可测得结晶水的量。

当 k 值较小时，分子式为 $Al_2O_3 \cdot 1.05\text{-}1.10H_2O$。当 k 值较大时，分子式变成 $Al_2O_3 \cdot 1.20\text{-}1.30H_2O$。有较佳 k 值的纤维状勃姆石的分子式为 $Al_2O_3 \cdot 1.10\text{-}1.20H_2O$。

结晶水的量与k值有密切关系，但是酸的类型、氧化铝浓度和水热处理的温度或时间对k值却几乎没有影响。获得的纤维状勃姆石的结晶水测得值与在纤维表面的OH基团数目(根据各个晶面的面积计算)加上完全晶体的理论值1.0得到的值几乎相同。

纤维状勃姆石的粒径用电子显微镜观察来测量，比表面积和纤维长度则通过限制粘度法和电子显微镜观察来测量。控制勃姆石纤维的重量平均直径和重量平均纤维长度分别为3至30微米和30－10000微米的因素如下。在低温反应中，直径变得较小而纤维长度变得较长。在高温反应中，直径变得较大而纤维长度变得较短。关于氧化铝浓度的影响，如果氧化铝浓度较低，纤维长度会变长。如果氧化铝浓度较高，则纤维长度会变短。关于具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝、三水铝矿和焙烧生成的氧化铝之间的混合比，如果具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝的量较大，则直径变小，纤维长度变长。如果具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝的量较小，则直径变大，纤维长度变短。电子显微观察的结果是纤维状勃姆石颗粒表现出高度的单分散性。

关于用水热处理制备所需氧化铝的装置和操作方法，需要在反应初期阻止原料氧化铝粉末沉淀，并需要进行搅拌来进行均匀升温。采用装有浆式搅拌器的反应器和旋转式反应器。开始时反应物的粘度较低，然后在升温时增加，且在升温后反应的早期步骤中已变得较高。当浓度较高时，完全不可能用浆式搅拌器，搅拌停止。在没有搅拌情况下，体系的温度通过温度控制的加热介质如空气、蒸汽或温水通过反应器壁来维持均匀。若反应器中反应产物具有局部的温度差别，就不能制得好的氧化铝溶胶，因为反应产物中挥发性组分发生迁移。

在10%的低浓度条件下，可以进行连续搅拌。对搅拌获得的氧化铝溶胶与不搅拌获得的氧化铝溶胶进行了比较。结果，通过长时间连续搅拌获得的勃姆石纤维水性溶胶是混浊的，并且透光率较低。而且，电子显微镜发现是束状的纤维聚集物。因此，在制备本发明目的产物的单分散纤维状勃姆石中，连续搅拌对于质量是不利的。

图1至3显示了在采用硝酸或乙酸且改变酸和氧化铝加入量比例的情况下透光率的测定结果。图1显示了采用100%具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝和硝酸的测定结果。在图1中，以1摩尔氧化铝为基准的硝酸的摩尔数作为横坐标，对570nm可见光的透光率作为纵坐标。反应在5%、10%、20%、30%、40%、50%和56%的氧化铝浓度以及115℃至150℃的不同的水热处理温度下进行。透光率高的纤维状勃姆石具有小的直径和高的单分散性。每条曲线右侧的透光率低的

勃姆石具有纤维聚集物。每条曲线左侧的透光率低的勃姆石是片状或板状的形态，且有较大的直径。为了获得较佳的纤维状勃姆石，当氧化铝浓度低时，硝酸的量应较大，而当氧化铝浓度高时，硝酸的量应较低。

图 2 显示了合成反应的结果，其中采用乙酸，氧化铝浓度在与图 1 相同的 5 至 56%范围内，水热处理温度在 115℃至 135℃范围内变化。与采用硝酸的情况一样，为了获得透光率高的氧化铝溶胶，当氧化铝浓度低时，乙酸的量应较大而当氧化铝浓度高时，乙酸的量应较低。然而，以 1 摩尔氧化铝为基准的乙酸的摩尔数比硝酸要大。

图 3 显示了合成反应获得的纤维状勃姆石的透光率，在合成反应中具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝与三水铝矿以等摩尔量混合，氧化铝浓度为 30%或 40%，水热处理温度为 150℃。获得透光率高的氧化铝水溶胶的乙酸的摩尔数(以 1 摩尔氧化铝为基准)与图 2 中氧化铝浓度为 30%或 40%情况中的浓度一样。

从图 1 至图 3 所示的结果可以看出，较佳的勃姆石纤维水溶胶不仅与酸/氧化铝摩尔比(b/a)有关，还与酸的浓度有关。酸的浓度以酸/水摩尔比(b/c)来表示，取图 1 至 3 中透光率曲线中的最大值获得图 4。在图 4 中，取酸/氧化铝摩尔比(b/a)为横坐标，酸/水摩尔比(b/c)为纵坐标作双对数图。

当采用硝酸时，以 5%、10%、20%、30%、40%、50%和 56%的氧化铝浓度获得的合成产物的 1%稀溶胶透光率曲线的最高值分别与 0.4、0.3、0.2、0.15、0.11、0.09 和 0.08 的硝酸/氧化铝摩尔比对应，从其计算得到的酸/水摩尔比分别为 0.0038、0.0060、0.0091、0.012、0.014、0.017 和 0.019。描绘这些值，结果获得一条从左上方倾斜至右下方的直线，倾斜角为 45℃，如图 4 所示。这条直线表明，横坐标所标的酸/氧化铝摩尔比和纵坐标所标的酸/水摩尔比的乘积是一个恒定值。该值在硝酸情况下为 0.0015，在乙酸情况下为 0.015。

因此，很明显，透光率高的较佳氧化铝溶胶可通过用氧化铝溶胶制备时的乘积确定氧化铝、酸和水的混合量条件来获得。

从图 4 中可以找出一个式子来计算在每一浓度下获得较佳的勃姆石纤维水溶胶的酸的最佳量。当化学组成用 本发明所述的 $aAl_2O_3 \cdot bHA \cdot cH_2O$ 来表示时，a、b 和 c 满足下列关系：

$$k=(b/a)\cdot(b/c)，或 b^2=k\cdot a\cdot c。$$

k 值对于一种酸是固有的值。当酸是无机一元酸如氢氟酸、氢氯酸、溴酸、碘酸或硝酸、或者它们的铝盐离解而产生的酸时，k 值在 0.0005 至 0.01 范围内，较佳的在 0.0005 至 0.005 范围内。当酸是低级脂族一元羧酸如甲酸、甲酸和丙酸，

或它们的铝盐离解而产生的酸时，k 值在 0.002 至 0.05 范围内，较佳的在 0.005 至 0.05 范围内。两者均是无机一元酸的氢氯酸和硝酸时 k 值之间没有明显区别。而均为低级脂族酸的甲酸、乙酸和丙酸时，k 值稍有差别。关于 k 值的大小，次序为甲酸<乙酸<丙酸。很明显，k 值可用来作为获得较佳的氧化铝溶胶的计算指标，无论氧化铝浓度是多少，而且 k 值随制备中的氧化铝浓度和酸的类型而变，与具有ρ一和χ一晶体结构的氧化铝粒度、原料氧化铝材料间的混合比和水热处理的温度或时间无关。

随着 k 值的降低，得到的氧化铝溶胶的透光率降低，制得的勃姆石的形态趋向从纤维状变成片状或板状，结晶水的量降低。随着 k 值的增加，得到的氧化铝溶胶的透光率降低，制得的勃姆石的形态往往呈短纤维的聚集物形态，结晶水的量增加。当 k 值进一步降低或增加时，k 值离开了氧化铝水溶胶的生成范围，而有相同勃姆石结构的可沉淀悬浮物的量变得很大，这样就可以确定本发明的溶胶区域和可沉淀的悬浮物区域之间的界限。

通过在 k 值的较佳条件下选择氧化铝起始材料间的混合比、氧化铝浓度和水热处理的温度或时间，勃姆石纤维的直径和长度就可相当自由地变化，但是制得的氧化铝成形制品的孔结构却依赖于所用的氧化铝溶胶中的勃姆石纤维的直径和长度。这就是说，短的纤维产生小的孔体积，长的纤维产生大的孔体积，细的纤维产生大的比表面积，粗的纤维产生小的比表面积。透光率高的纤维状勃姆石提供很窄的孔隙分布。稍有聚集的纤维状勃姆石提供了双峰分布的孔结构。含大量聚集物的纤维状勃姆石使孔径小于 60 纳米微孔的微孔体积较小，而孔径不小于 60 纳米大孔的孔体积大，且强度降低。

从纤维长度为 50 至 100 纳米的纤维状勃姆石制得的氧化铝成形制品中，其孔径小于 60 纳米孔的孔体积较小。从纤维长度为 100 至 500 纳米的纤维状勃姆石制得的氧化铝成形制品中，孔体积处于中间水平，即，其重量平均孔体积为 0.6ml/g-0.8ml/g。从纤维长度不短于 500 纳米的纤维状勃姆石制得的氧化铝成形制品则有较大的孔体积。为了获得大的孔体积和很窄的孔隙分布，最好在低于 120℃的低温下进行水热处理。

当 k 值小或大时，产生了透光率低的可沉淀悬浮物，该悬浮物由结晶超细颗粒组成。从超细晶体聚集物获得的成形制品的孔结构，是其孔径小于 60 纳米的微孔体积较小，而孔径不小于 60 纳米的孔的大孔体积较大。而且，成形制品的机械强度较低。因此，这种成形制品不适于用作吸附剂或催化剂载体。

当只用具有ρ一和χ一晶体结构的氧化铝作为原料氧化铝时，水溶胶中的勃姆

石纤维趋于变小，纤维长度趋于变长，平均孔径变小。相反，增加三水铝矿或焙烧生成的氧化铝的量，水溶胶中勃姆石纤维的直径变大，得到的氧化铝成形制品的比表面积变小。

通过本发明方法制成的氧化铝溶胶可以在110℃下干燥固化，得到的固体可在一研钵中粉碎并再一次分散到水或极性有机物中。重新分散获得的氧化铝溶胶的粘度比干燥前的氧化铝溶胶低，且它的粘度几乎不随时间而变。另外，它表现出稍高的透光率。然而，随着干燥温度的升高，其重新分散在一种酸中后的透光率降低，沉淀量增加，可逆的再分散性降低。若将干燥温度改变到150至200℃，获得的成形制品中的大孔体积增加，并获得双峰分布孔结构。

下面描述成形过程。

水热反应制得的或是通过将可再分散的干凝胶氧化铝可逆再分散在水中制得的氧化铝水溶胶均是弱酸性的，它们的pH值为3至4。研究pH值和粘度间的关系的结果是，当pH值在4至8范围内时粘度突然增加，当pH值不低于8时，所有溶胶变成水凝胶。在勃姆石纤维直径小、纤维长度长和高浓度的条件下，粘度在低pH侧增加。在勃姆石纤维直径大、勃姆石长度短和低粘度的条件下，粘度在高pH侧增加。当pH值不低于8时，所有溶胶或溶胶状物质有变成水凝胶的性质，通过在溶胶中加入氨水增加pH值可形成三维网状结构。这样制得的水凝胶在外观和颜色上与水解方法制得的水凝胶比较是相似的，但在成型性方面不同。

作为将弱酸性溶胶或溶胶状物质的pH值增加到4至11的化学试剂，不仅可用氨水，而且可用碳酸铵、苛性苏打和碳酸钠，只要它们在以后步骤中可洗涤除去。

然后，比较了氧化铝成形制品的性质。

进行了下列三种成形方法。

在第一种成形方法中，氧化铝溶胶用氨水调至弱碱性，然后成形成氧化铝成形制品。

在第二种成形方法中，将弱酸性氧化铝溶胶直接成形成氧化铝成形制品。

在第三种成形方法中，将弱酸性氧化铝溶胶原位成形成氧化铝成形制品，然后将成形制品与氨气接触。

将上述三种方法获得的氧化铝成形制品进行干燥，然后在560℃下焙烧2小时，测定孔结构和抗压强度。结果是，第一种和第三种方法的成形制品的孔径小

于 60 纳米孔的孔体积比第二种方法的成形制品大约大 0 至 20%。关于成形制品的抗压强度，其大小的次序为第二种方法>第三种方法>第一种方法。原因可认为是纤维状勃姆石，其长度在沿挤压机出口位置的流动的方向上取向，形成了具有抗压性的内部排列结构。

制备用作石油加工中氢化催化剂的氧化铝溶胶的合适条件是氧化铝浓度为 35 至 45%，水热处理温度为 110 至 120℃。在这些条件下制备的氧化铝溶胶有可塑性、低的挤压压力和相对宽范围的可挤压浓度。挤压成形的生坯具有足够的强度。

将挤压成形的产物生坯与氨气接触数小时，然后干燥。干燥时没有发生开裂。然后产品在 550－600℃的温度下热处理获得γ－氧化铝的成形制品。成形制品再用稀酸洗涤除去产品中含有的少量 Na_2O，干燥之，然后用周期表第 6A 族的钼或钨或第 8 族的镍或钴的盐的水溶液浸清，再干燥和焙烧，获得氢化催化剂。如此获得的催化剂有的孔结构是其即孔径小于 60 纳米孔的孔体积较大，孔径不小于 60 纳米孔的大孔体积较小，平均孔径约为 10 纳米，孔隙分布很窄。这种催化剂表现出有足够高的抗压强度，在磨耗试验中几乎不产生碎片或粉末。

本发明将参照下列实施例进一步描述。

实施例 1

在 1016ml 离子交换水中加入 56g 乙酸，然后加入 128g 氧化铝配制一种反应物，该氧化铝含有 94%Al_2O_3(平均粒径为 12 微米)，能再水化，并具有ρ－和χ－晶体结构。反应物中的氧化铝浓度为 10%，酸/氧化铝摩尔比(b/a)为 0.80，酸/水摩尔比(b/c)为 0.0165，k 值为 0.0132。将反应物加入位于温度控制的空气浴中的一台旋转式反应釜中，在反应釜的的条件下使反应物在 98℃下接受水热处理 360 小时，然后在 125℃下继续处理 48 小时。结果制得一半透明的氧化铝溶胶。用离子交换水稀释至浓度为 1%，此氧化铝溶胶在 570nm 下的透光率经测定为 78%。用透射式电子显微镜观察此半透明的氧化铝溶胶，结果显示在图 5 中。图 5 是放大倍数为 42000 倍的透射式电子显微照片。另外还测定了结晶水含量。由结果可知，反应产物是分子式为 $Al_2O_3 \cdot 1.18H_2O$、纤维重量平均直径为 4 纳米、纤维重量平均长度为 2 微米的纤维状勃姆石。在氧化铝溶胶中加入氨水使其变成水凝胶。水凝胶受压脱水后，将其成形为 1m/m∅的园柱状成形制品。干燥成形制品，然后在 560℃下焙烧成一种氧化铝成形制品。测定氧化铝成形制品的比表面积、孔体积等。结果列在表 1 中，孔隙分布如图 6 所示。

在表 1 中，结晶水的量用摩尔比表示，纤维直径和长度均用重量平均值表示。孔径小于 60 纳米孔的孔体积列在α列中，孔径不小于 60 纳米的孔的孔体积列在β列中。

实施例 2

在 560ml 离子交换水中加入 68g 乙酸，然后加入 372g 与实施例 1 相同的氧化铝配制一种反应物。该反应物的氧化铝浓度为 35%，酸/氧化铝摩尔比(b/a)为 0.33，酸/水摩尔比(b/c)为 0.035，k 值为 0.0116。反应物按与实施例 1 相同的方式在 115℃下接受水热处理 72 小时。按实施例 1 的相同方法，根据结晶水的含量和 1%浓度时的透光率确定反应产物的分子式。反应产物是在 1%浓度中透光率为 75%、分子式为 $Al_2O_3 \cdot 1.16H_2O$、纤维重量平均直径为 6 纳米、纤维重量平均长度为 200 纳米的纤维状勃姆石。浓度为 10%的氧化铝溶胶的粘度为 40mPa·S。在此氧化铝溶胶中加入氨水使其变成水凝胶。水凝胶不经压力脱水即用挤压机成形为 1m/m∅的园柱状成形制品。干燥成形制品，然后在 560℃下焙烧成一种氧化铝成形制品。氧化铝成形制品的比表面积、孔体积等的测定结果列在表 1 中。孔隙分布曲线显示在图 6 中。

实施例 3

在 636ml 离子交换水中加入 45.5g 比重为 1.38 的硝酸，然后加入 319g 与实施例 1 相同的氧化铝配制一种反应物。此反应物的氧化铝浓度为 30%，酸/氧化铝摩尔比(b/a)为 0.15，酸/水摩尔比(b/c)为 0.0118，k 值为 0.0018。反应物按与实施例 1 相同的方法在 135℃下接受水热处理 36 小时，制成一氧化铝溶胶。此氧化铝溶胶和按实施例 2 相同方法从此氧化铝溶胶制得的氧化铝成形制品的性质测定结果列在表 1 中。孔隙分布曲线显示在图 6 中。

实施例 4

在 547ml 离子交换水中加入 61.7g 乙酸，然后加入 160g 与实施例 1 相同的氧化铝和 231g 平均粒径为 2.5 微米的低含水量三水铝矿配制一种反应物。此反应物的氧化铝浓度为 30%，酸/氧化铝摩尔比(b/a)为 0.35，酸/水摩尔比(b/c)为 0.029，k 值为 0.010。此反应物按实施例 1 相同方法在 150℃下接受水热处理 24 小时，制成一氧化铝溶胶。用挤压机将此弱酸性氧化铝溶胶原位成形为 1m/m∅园柱状成形制品。在保持其为弱酸性状态下干燥成形制品，然后在 560℃下焙烧成一种氧

化铝成形制品。氧化铝溶胶和氧化铝成形制品的性质测定结果列在表 1 中。孔隙分布曲线如图 6 所示。

实施例 5

在 81.1ml 温热的离子交换水中加入 12.9g 乙酸，然后加入 106g 与实施例 1 相同的氧化铝配制得一种反应物。该反应物的氧化铝浓度为 50%，酸/氧化铝摩尔比(b/a)为 0.22，酸/水摩尔比(b/c)为 0.045，k 值为 0.010。反应物在 80℃下加热 1 小时，生成一粘稠的液体，此时原料氧化铝粉末没有沉淀。然后，将粘稠液体加入一耐热容器中，令其在 1.4kg/cm^2(表压)的蒸汽气氛中接受 125℃水热处理 48 小时，制成氧化铝溶胶。此氧化铝溶胶和按实施例 2 相同方法从氧化铝溶胶制得的氧化铝成形制品的性质测定结果列在表 1 中。孔隙分布曲线显示在图 6 中。

实施例 6

将实施例 2 中获得的氧化铝溶胶在 110－215℃的温度下进行干燥，驱除掉母液和游离乙酸，获得干凝胶氧化铝。将此干凝胶氧化铝粉碎后再次分散在水中。得到的浓度为 10%的氧化铝溶胶的粘度为 20mPa·s，这一粘度值是原来制成的氧化铝溶胶粘度的一半。尽管令此氧化铝溶胶静置一段时间，但是粘度不会增加。以上述方法制备各批干凝胶，只是改变生成干凝胶的干燥温度，再将干凝胶重新分散在水中，制备氧化铝溶胶。如此制得的氧化铝溶胶的透光率和氧化铝溶胶中的沉淀量列在表 2 中。

从表 2 可以看出，升高干燥温度，透光率会降低，沉淀量增加，氧化铝溶胶丧失可逆性。根据这一事实，应采用低温下的干燥。

实施例 7

用挤压机将实施例 2 获得的弱酸性氧化铝溶胶直接成形为 1m/m∅园柱状成形制品。将成形制品放在含有氨气的密封容器中数小时进行中和，然后在 140℃下干燥，在 560℃下焙烧，获得氧化铝成形制品。此氧化铝成形制品再用水洗涤除去其中含有的少量 Na_2O。然后，将制品以常规方式在硝酸镍、硝酸钴和钼酸铵的混合水溶液中进行浸渍，所述盐的金属是活性金属，获得一氢化催化剂，其中承载有 1.5% NiO、1.5%CoO、12.5%MoO_3。此催化剂的性质是比表面积为 202m^2/g，孔径小于 60 纳米孔的孔体积为 0.62ml/g，孔径不小于 60 纳米孔的孔体积为 0.01ml/g。催化剂的孔隙分布曲线如图 7 所示。另外，参照前述出版物第 12

号的实施例 1 试验制成一种氧化铝载体，由其制成有相同组分的催化剂。比较该催化剂和实施例 7 的氢化催化剂的抗压强度。结果是，实施例 7 氢化催化剂的强度是出版物第 12 号中的催化剂的 1.4 倍。

从表 1、图 6 和图 7 不难获得下述这些结果。

关于实施例 1 获得的氧化铝溶胶，经长时间的水热处理制得纤维细而长的纤维状勃姆石溶胶，并且由其获得了孔径小于 60 纳米孔的孔体积颇大的氧化铝成形制品。

实施例 2 获得的氧化铝溶胶具有适于挤压成形的浓度，且氧化铝成形制品的比表面积、孔体积和孔隙分布均适于用作氢化催化剂载体。实施例 7 获得的活性金属浸渍的催化剂，其孔隙分布曲线显示在图 7 中，该曲线在约 12 纳米的孔径处是很窄的，即实施例 7 催化剂中孔径不小于 12 纳米孔的孔体积非常小。

关于实施例 3 中用硝酸合成的氧化铝溶胶，其中勃姆石纤维的直径趋于变大，孔隙分布趋于变宽。

当实施例 4 中采用三水铝矿作为其一种原料时，勃姆石纤维的直径趋于变大，从其弱酸性溶胶直接制得的成形制品在干燥时几乎不收缩，并有大的孔体积，尽管它是酸性的。

在实施例 5 中，氧化铝浓度为 50%，勃姆石纤维是粗而短的，与实施例 1 中的那些相反。

对比实施例 1

在 60.7ml 离子交换水中加入 2.1g 乙酸，然后加入 37.2g 实施例 1 所用的具有ρ－和χ－晶体结构的相同氧化铝来配制一种反应物。此反应物的氧化铝浓度为 35%，酸/氧化铝摩尔比(b/a)为 0.10，酸/水摩尔比(b/c)为 0.010，k 值为 0.001。以实施例 1 的相同方法使反应物在 125℃下接受水热处理 56 小时。获得的产物是一混浊的悬浮液，其中的悬浮物是重的勃姆石，它虽可分散在水中但容易沉淀。该悬浮液甚至在加入氨时也不会变成水凝胶。悬浮物及其成形制品的性质测定结果列在表 3 中。

对比实施例 2

在 38.1ml 离子交换水中加入 24.7g 乙酸，然后加入 37.2g 实施例 1 所用的具有ρ－和χ－晶体结构的相同氧化铝配制一种反应物。此反应物的氧化铝浓度为 35%，酸/氧化铝摩尔比(b/a)为 1.20，酸/水摩尔比(b/c)为 0.184，k 值为 0.22。按实

施例 1 的相同方法使反应物在 125℃下接受水热处理 56 小时。获得的产物是一混浊的悬浮液，悬浮物是轻的勃姆石，它虽可分散在水中但容易沉淀。该悬浮物及其成形制品的性质测定结果列在表 3 中。

对比实施例 3

在 52.9ml 离子交换水中加入 15.2g 比重为 1.38 的硝酸，然后加入 31.9g 实施例 1 所用的具有ρ－和χ－晶体结构的相同氧化铝配制一反应物。种经反应物的氧化铝浓度为 30%，酸/氧化铝摩尔比(b/a)为 0.50，酸/水摩尔比(b/c)为 0.044，k 值为 0.022。按实施例 1 的相同方法使反应物在 125℃下按受水热处理 56 小时。获得的产物是混浊的悬浮液，悬浮物是轻的勃姆石，它虽可分散在水中但容易沉淀。悬浮物及其成形制品的性质测定结果列在表 3 中。

从对比实施例 1 至 3 的结果可以看出，当 k 值在本发明的范围外时，不能获得适用的氧化铝溶胶，反应产物是混浊的悬浮液，其结晶水的量也不适当，孔径小于 60 纳米孔的孔体积较小，而孔径不小于 60 纳米孔的孔体积较大。另外，由于机械强度低，因此成形制品不实用。

实施例 8－26

采用具有再水化性质和ρ－和χ－晶体结构的氧化铝以及焙烧生成的氧化铝作为原料氧化铝材料，并用表 4 和表 5 中所示的酸和铝盐，制得各种氧化铝溶胶。反应物的制备、水热处理的操作、成形和性质测定根据实施例 1、2、4 和 7 进行。酸/氧化铝摩尔比、酸/水摩尔比、水热处理的温度和时间均不同，如表 4 和 5 所示。在每种氧化铝溶胶中加入氨水使其变成水凝胶。水凝胶经挤压、干燥，然后在 560℃下焙烧，制得氧化铝成形制品。测定孔径小于 60 纳米和不小于 60 纳米孔的孔体积。从酸/氧化铝摩尔比和酸/水摩尔比计算得到 k 值。结果列在表 4 和 5 中。

从表 4 和 5 获得如下的一些结果。

实施例 8 至 13 涉及酸和混合酸的类型。在制备氧化铝溶胶时，本发明中各种酸用量从 k 值确定，从而获得可用以制备适合孔结构的氧化铝成形制品的氧化铝溶胶。

实施例 14－16 涉及一元酸的铝盐的类型。获得的氧化铝溶胶与采用相应的酸制得的氧化铝溶胶几乎相同。

实施例 25 和 26 涉及焙烧生成的氧化铝的混合比的影响。这种氧化铝采用表

5 所示的各种混合比，水热处理的条件是在 110℃下加热氧化铝溶胶 120 小时，然后再在 150℃下加热 24 小时。结果列在表 5 中，随着焙烧生成的氧化铝的混合比增加，大孔的体积增加。

在实施例 8、实施例 17 至 20，以及采用乙酸的实施例 1、2、5 和 11 中，其混合比采用较佳的 k 值，结果孔径小于 60 纳米孔的孔体积较大，而孔径不小于 60 纳米孔的孔体积较小，甚至当氧化铝浓度从 10%变成 50%时也是如此。当硝酸或乙酸例子中的 k 值偏离较佳值时，孔径小于 60 纳米孔的微孔体积减少，孔径不小于 60 纳米孔的大孔体积增加，这一点可从实施例 21 至 24 明显看出。

随着焙烧生成的氧化铝的混合比增大，大孔体积增加，获得的是双峰孔隙分布的氧化铝成形制品。从实施例 25 和 26 可以明显看出，获得了一种适合用作脱金属催化剂载体的氧化铝成形制品，所以氧化铝原料中加入焙烧生成的氧化铝证明是有效的。

工业实用性

根据 本发明，可以获得一种完全新的形成氧化铝溶胶的纤维状勃姆石，所述纤维状勃姆石晶格内含有少量过量的水，并且纤维长度非常长。

根据 本发明，可以制成一种浓度极高的勃姆石氧化铝溶胶，勃姆石晶格内含有少量过量的水。由这种氧化铝溶胶制成的成形制品具有良好的机械强度，特别适于用作氧化铝载体或用于制备氢化催化剂，并且可以不进行特殊的浓缩即可进入成形过程，这就明显地提高了产率。由于不需要浓缩步骤，因此氧化铝溶胶在节能方面也是有利的。

根据 本发明，较佳的氧化铝溶胶可根据其用途，如用作氧化铝载体，在相应的最优条件下制得，这样制得的氧化铝溶胶质量很好。根据 本发明，用具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝与并不昂贵的三水铝矿等的组合，可获得一种氧化铝成形制品，它的质量比水解方法获得的常规氧化铝更高，且其优点在于节省资源，并可显著降低损耗量(drain quantity)。

根据 本发明，搅拌和加热得到改善，从而可制备质量稳定的高度单分散性的氧化铝溶胶，并可获得孔隙分布很窄的氧化铝成形制品。

根据 本发明，可获得一种其成形过程中塑性良好并且生坯强度极佳的氧化铝成形制品，它在干燥时不会产生收缩引起的开裂，并且有适中的孔径，很窄的孔隙分布和较高的抗压强度。

根据 本发明，很容易以低成本大量制得孔径适中、孔隙分布很窄、抗压强度又高的氢化催化剂，而损耗很少。其制备催化剂的方法在节省资源方面也是有利的。

表 1

	氧化铝溶胶					氧化铝成形制品		
实施例	透光率 1.0% %	晶体形态	结晶水量 摩尔比	勃姆石尺寸 平均直径 纳米	勃姆石尺寸 平均长度 纳米	比表面积 m^2/g	孔体积 ml/g α	孔体积 ml/g β
1	78	勃姆石	1.18	4	2000	280	0.85	0.00
2	75	勃姆石	1.16	6	200	225	0.77	0.00
3	34	勃姆石	1.14	9	150	172	0.70	0.00
4	18	勃姆石	1.10	15	300	107	0.80	0.02
5	62	勃姆石	1.15	8	150	192	0.59	0.02

α：孔径小于 60 纳米孔的孔体积。

β：孔径不小于 60 纳米孔的孔体积。

表 2

干燥条件	透射率(1.0%液体)* %	沉淀量 (1%液体经 20 小时的自动沉淀)
未干燥的氧化铝溶胶	72	0.4
110℃下干燥的干凝胶	75	0.4
135℃下干燥的干凝胶	60	0.5
165℃下干燥的干凝胶	51	0.7
180℃下干燥的干凝胶	40	0.8
195℃下干燥的干凝胶	18	2.1
215℃下干燥的干凝胶	11	4.0

* 对波长为 570 纳米的可见光

表 3－1

对比实施例	酸的类型	氧化铝浓度 %	酸/氧化铝摩尔比	k 值	外观
1	乙酸	35	0.10	0.008	悬浮液
2	乙酸	35	1.50	0.22	悬浮液
3	硝酸	30	0.50	0.022	悬浮液

表 3－2

对比实施例	结晶水摩尔比	孔径小于 60nm 孔的孔体积 ml/g	孔径不小于 60nm 孔的孔体积 ml/g	抗压强度
1	1.08	0.38	0.48	低
2	1.36	0.40	0.32	低
3	1.42	0.36	0.25	低

表 4－1

实施例	酸的类型	氧化铝的类型	氧化铝浓度 %	酸/氧化铝摩尔比	k 值
8	硝酸	氧化铝*	30	0.12	0.0011
9	氢氯酸	氧化铝*	30	0.12	0.0011
10	甲酸	氧化铝*	30	0.27	0.0058
11	乙酸	氧化铝*	30	0.35	0.0100
12	丙酸	氧化铝*	30	0.40	0.0140
13	硝酸＋乙酸	氧化铝*	30	0.05 0.23	0.0064
14	硝酸铝	氧化铝*	30	0.35	0.0010
15	氯化铝	氧化铝*	30	0.12	0.0011

* 具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝

5

表 4－2

实施例	水热处理的条件		孔径小于 60nm 孔的孔体积	孔径不小于 60nm 孔的孔体积
	温度℃	时间(小时)	ml/g	ml/g
8	115	72	0.74	0.01
9	115	72	0.76	0.00
10	135	36	0.69	0.10
11	125	48	0.73	0.00
12	135	36	0.68	0.01
13	150	20	0.62	0.02
14	125	48	0.72	0.02
15	115	72	0.75	0.01

表 5－1

实施例	酸的类型	氧化铝的类型	氧化铝浓度 %	酸/氧化铝摩尔比	k 值
16	乙酸铝	氧化铝*	30	0.35	0.0100
17	硝酸	氧化铝*	10	0.30	0.0018
18	硝酸	氧化铝*	20	0.20	0.0018
19	硝酸	氧化铝*	40	0.11	0.0015
20	硝酸	氧化铝*	50	0.08	0.0012
21	硝酸	氧化铝*	30	0.10	0.0008
22	硝酸	氧化铝*	30	0.30	0.0074
23	乙酸	氧化铝*	30	0.20	0.0032
24	乙酸	氧化铝*	30	0.80	0.0610
25	乙酸	氧化铝* 30% 焙烧生成的氧化铝 70 %	30	0.40	0.0135
26	乙酸	氧化铝* 50% 焙烧生成的氧化铝 50 %	30	0.40	0.0135

* 具有ρ－和χ－晶体结构的氧化铝

表 5－2

实施例	水热处理的条件		孔径小于 60nm 孔的孔体积 ml/g	孔径不小于 60nm 的孔的孔体积 ml/g
	温度℃	时间(小时)		
16	125	48	0.72	0.02
17	115	72	0.74	0.03
18	115	72	0.73	0.01
19	125	48	0.68	0.03
20	135	36	0.58	0.02
21	115	72	0.58	0.08
22	115	72	0.50	0.15
23	115	72	0.55	0.10
24	135	36	0.48	0.15
25	110＋150	120 24	0.50	0.22
26	110＋150	120 24	0.63	0.05

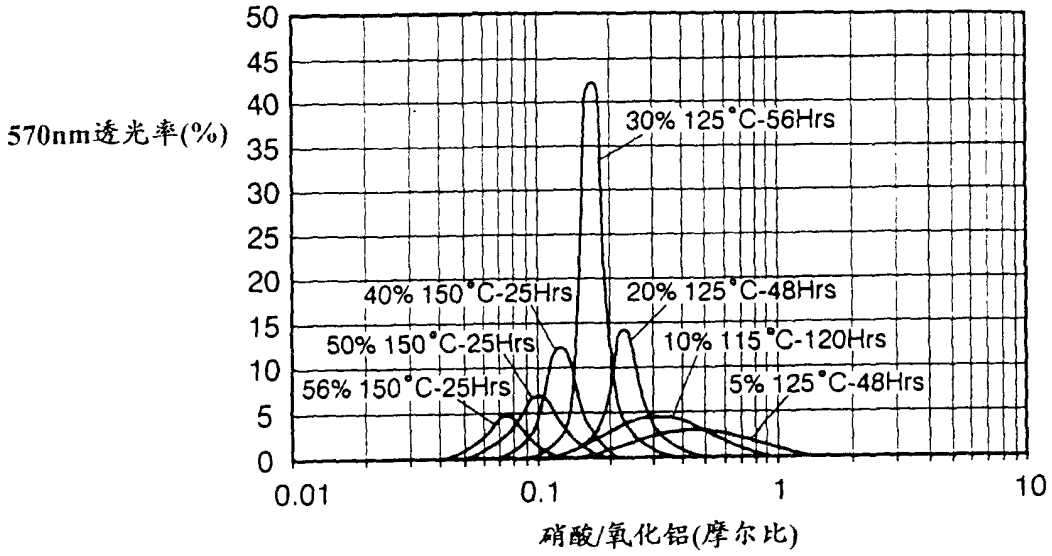
570nm透光率(%)
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
30% 125°C-56Hrs
40% 150°C-25Hrs
20% 125°C-48Hrs
50% 150°C-25Hrs
10% 115°C-120Hrs
56% 150°C-25Hrs
5% 125°C-48Hrs
0.01
0.1
1
10
硝酸/氧化铝(摩尔比)

图 1

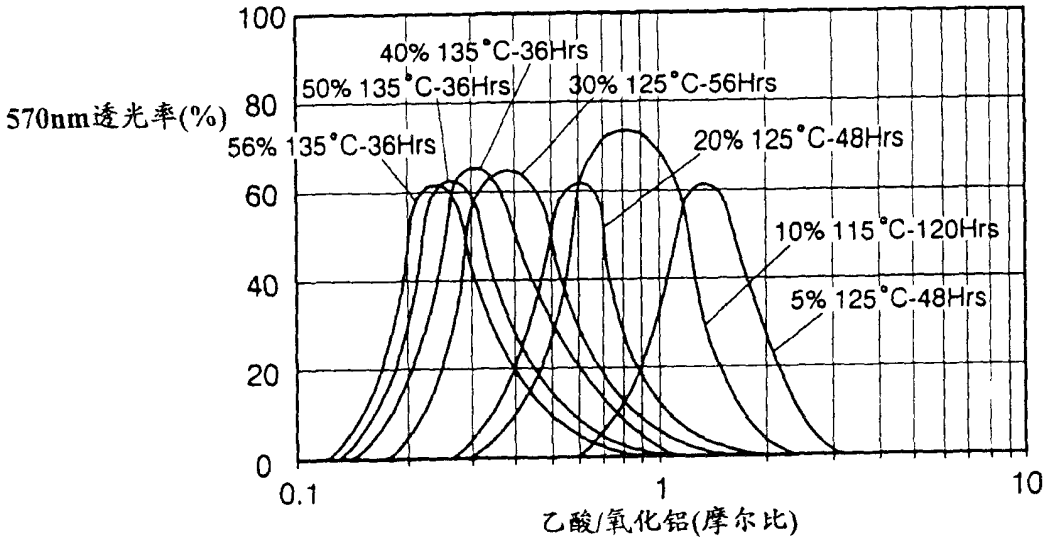
570nm透光率(%)
100
80
60
40
20
0
40% 135°C-36Hrs
50% 135°C-36Hrs
30% 125°C-56Hrs
56% 135°C-36Hrs
20% 125°C-48Hrs
10% 115°C-120Hrs
5% 125°C-48Hrs
0.1
1
10
乙酸/氧化铝(摩尔比)

图 2

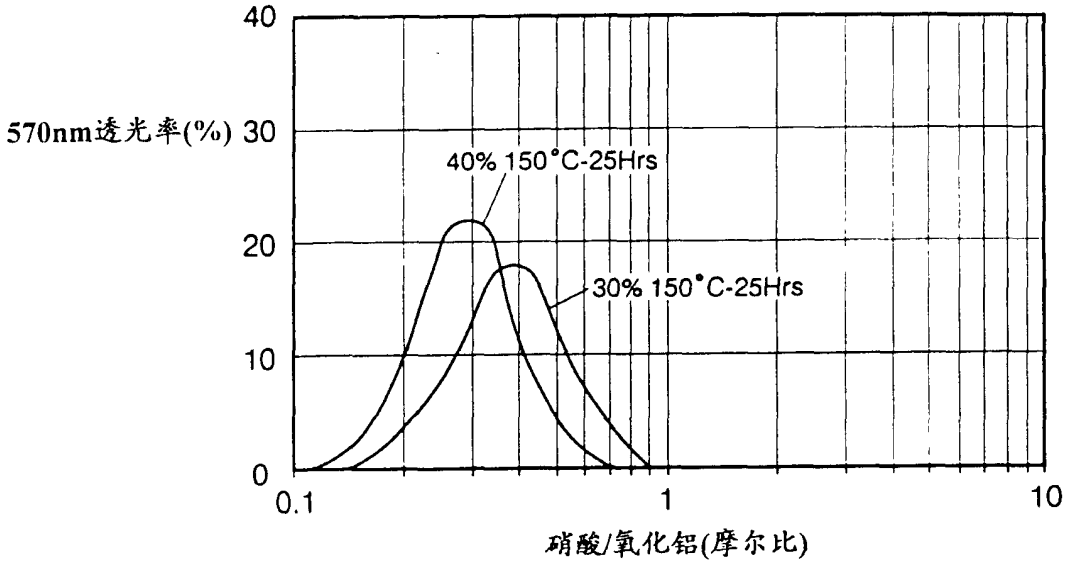
570nm透光率(%)
40
30
20
10
0
40% 150°C-25Hrs
30% 150°C-25Hrs
0.1
1
10
硝酸/氧化铝(摩尔比)

图 3

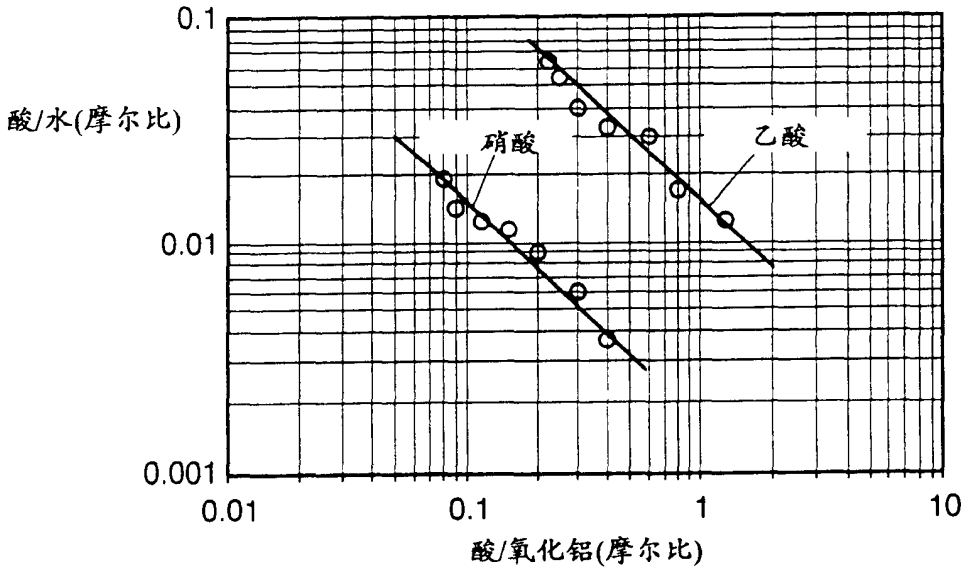
酸/水(摩尔比)
0.1
0.01
0.001
硝酸
乙酸
0.01
0.1
1
10
酸/氧化铝(摩尔比)

图 4



图 5

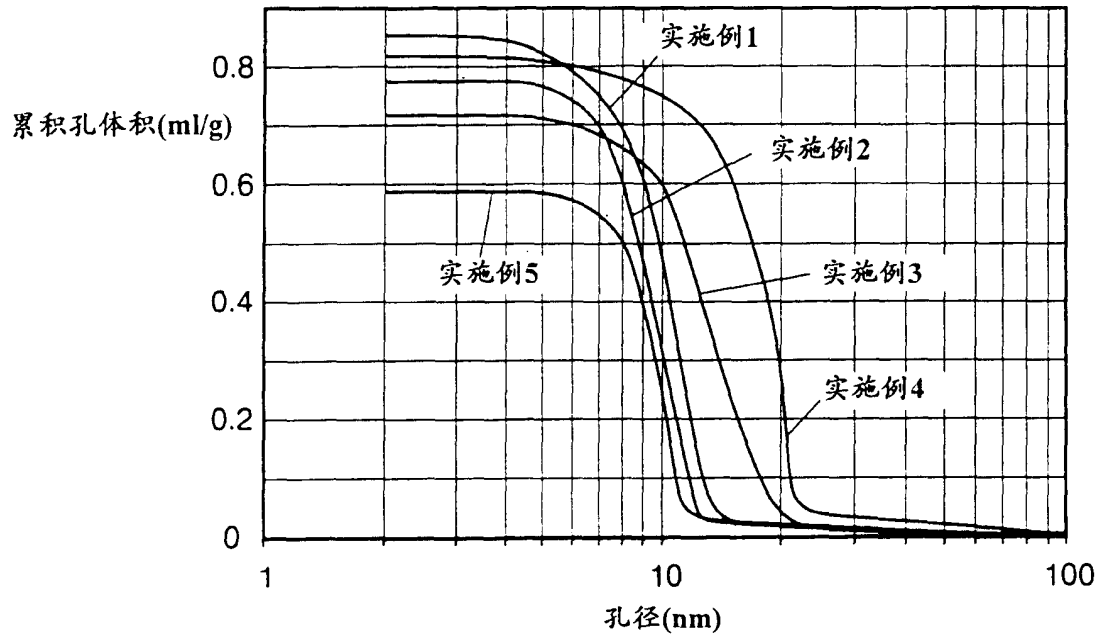
累积孔体积(ml/g)
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1
10
100
孔径(nm)
实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
实施例5

图 6

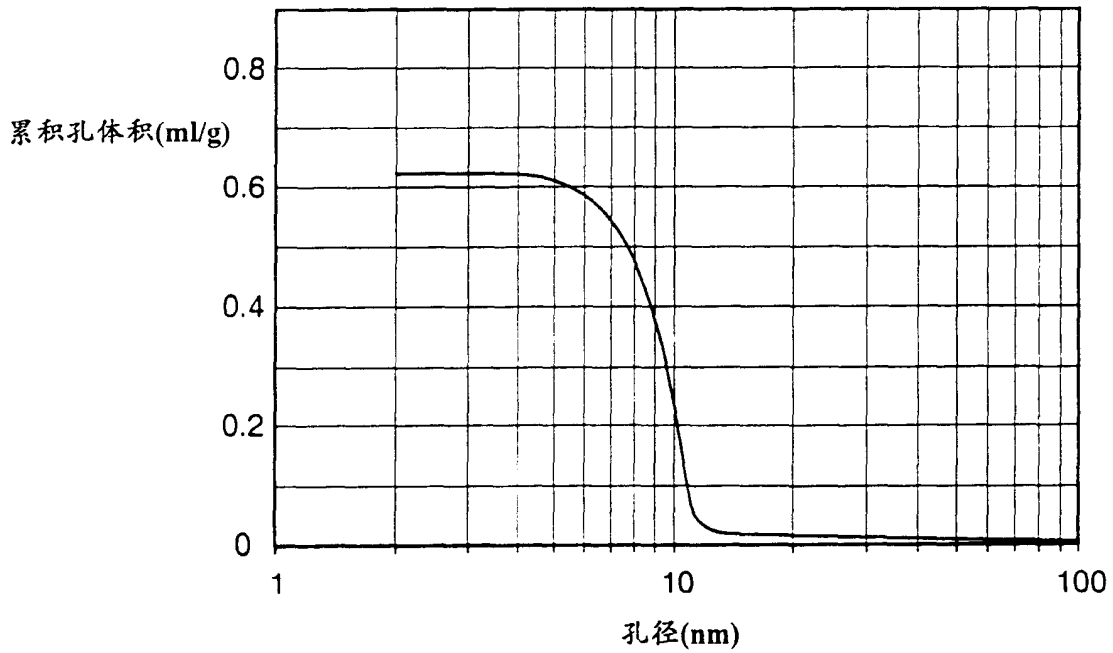
累积孔体积(ml/g)
0.8
0.6
0.4
0.2
0
1
10
100
孔径(nm)

图 7