

## Research progress in modification of alumina support and its application

Kening SUN<sup>1</sup>, Xixi MA<sup>1</sup>, Ruijun HOU<sup>1\*</sup>, Minxiang LI<sup>1</sup>, Chungang ZHANG<sup>2</sup>

1. Beijing Institute of Technology University, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing 100081, China

2. Petro China Daqing Petrochemical Company, Daqing, Heilongjiang 163000, China

**Abstract:** Alumina, which is not only inexpensive and easy to obtain, but also has many advantages such as porosity, large specific surface area, high dispersibility and high thermal stability. Therefore, alumina is often used as catalyst carrier and widely used in the catalysis of petroleum industry. The pore structure of alumina has a great influence on the catalytic reaction of the catalyst, especially in mass transfer. In order to optimize the performance of alumina carrier, a lot of studies have been carried out on the pore expansion of alumina and the modification of alumina by adding additives. Pore enlargement can not only reduce the material diffusion resistance and improve mass transfer, but also improve the effective utilization of active sites and enhance the anti-coking performance. Thus, the yield of hydrogenation catalysis can be increased. The high temperature sintering and phase transformation of alumina support can be effectively inhibited by the addition of catalyst support modified by additives. In this way, the pore structure can be prevented from being destroyed and the service life of the catalyst can be prolonged. In this work, the methods for preparing alumina were pseudo boehmite dehydration and sol-gel method. Pore expanding methods of alumina, including self-assembly method, hydrothermal treatment method and pore expanding agent method, were reviewed. The modification methods of alumina additives were described, including rare earth metal oxides, alkali (earth) metal oxides, other metal oxides and non-metal oxides. The latest research progress of modified alumina carriers was summarized. Finally an outlook for the future research and development of alumina as catalyst support was given. The existing modification methods of alumina still cannot meet the market demand. The preparation of alumina carriers for specific reactions is still the main research content at present. Four key aspects of future research on alumina carriers were proposed.

### Key learning points:

- (1) The preparation methods of alumina include pseudo boehmite dehydration and sol-gel method.
- (2) The methods of pore expansion modification of alumina were reviewed.
- (3) The methods of modifying alumina with additives were summarized.
- (4) The application of modified alumina was described.

**Key words:** support; alumina; preparation; activity; catalyst

收稿: 2018-09-26, 修回: 2018-11-15, 网络发表: 2018-12-23, Received: 2018-09-26, Revised: 2018-11-15, Published online: 2018-12-23

基金项目: 中国石油科技创新基金资助项目(编号: 2016D-5007-0403); 国家自然科学基金资助项目(编号: 21606017)

作者简介: 孙克宁(1964-), 男, 黑龙江省哈尔滨市人, 博士, 教授, 绿色电源与能源催化专业; 侯瑞君, 通讯联系人, Tel: 15901046652, E-mail: hourj@bit.edu.cn.

**引用格式:** 孙克宁, 马茜茜, 侯瑞君, 等. 氧化铝载体改性及其应用研究进展. 过程工程学报, 2019, 19(3): 465-472.

Sun K N, Ma X X, Hou R J, et al. Research progress in modification of alumina support and its application (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(3): 465-472, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218280.

# 氧化铝载体改性及其应用研究进展

孙克宁<sup>1</sup>, 马茜茜<sup>1</sup>, 侯瑞君<sup>1\*</sup>, 李敏香<sup>1</sup>, 张春刚<sup>2</sup>

1. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081

2. 中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司, 黑龙江 大庆 163000

**摘要:** 氧化铝不仅价格低廉、易获取, 且具有多孔性、大比表面积、高分散性、高热稳定性等优点, 常用作催化剂载体, 广泛应用于工业催化领域。氧化铝的孔结构对工业催化剂性能影响很大。为优化氧化铝载体的性能, 对氧化铝的扩孔和添加助剂改性已进行了大量研究。扩孔改性可降低扩散阻力并改善传质、提高活性位点的有效利用率、增强抗结焦性能, 进而提高加氢催化的产率; 添加助剂改性可有效抑制氧化铝载体高温烧结和相变, 防止孔结构被破坏, 提高催化剂的寿命。本工作介绍了制备氧化铝的方法—拟薄水铝石脱水法和溶胶-凝胶法, 综述了氧化铝的扩孔方法, 总结了改性氧化铝载体的最新研究进展, 包括自组装法、水热处理法、扩孔剂法; 阐述了氧化铝添加助剂的改性方法, 包括加入稀土金属氧化物、碱(土)金属氧化物、其它金属氧化物及非金属氧化物。最后, 展望了氧化铝未来的研究和发展方向。

**要 点:**

- (1) 介绍了制备氧化铝的方法—拟薄水铝石脱水法和溶胶-凝胶法。
- (2) 综述了氧化铝的扩孔改性方法。
- (3) 总结了添加助剂改性氧化铝的方法。
- (4) 阐述了改性后氧化铝的应用。

**关键词:** 载体; 氧化铝; 制备; 活性; 催化剂

**中图分类号:** TQ426.65

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2019)03-0465-08

## 1 前 言

氧化铝具有多孔性、大比表面积、高分散性等优点, 在加氢精制<sup>[1-5]</sup>、加氢裂化<sup>[6,7]</sup>、催化重整制芳烃<sup>[8]</sup>、催化燃烧<sup>[9]</sup>、甲烷水蒸气重整制氢<sup>[10]</sup>、乙烯环氧化反应<sup>[11]</sup>和汽车尾气控制<sup>[12]</sup>等领域应用广泛。随着石油越来越劣质, 加氢催化越来越受到关注。加氢催化剂中, 氧化铝是应用最广泛的载体, 其孔道结构对不同馏分的加氢过程影响显著。重质油品加氢催化过程中, 大分子穿过孔道到达活性位点是控速步骤, 通过扩孔改性可使大分子更易穿过孔道(降低传质阻力), 增强抗结焦能力, 有效提高活性位点的利用效率。此外, 化学工业中的高温反应较多, 高温易使氧化铝密度增加, 并破坏其孔结构, 降低使用寿命。添加助剂对氧化铝载体进行改性可有效防止其高温烧结和相变破坏孔道, 并增强氧化铝的热稳定性、延长使用寿命。针对不同的反应体系, 根据需求可选择不同改性方法对氧化铝载体进行优化, 以满足工业需求。本工作介绍了氧化铝载体制备方法, 综述了氧化铝的扩孔改性方法和添加助剂改性方法的研究进展, 展望了氧化铝载体的应用前景和发展方向。

## 2 氧化铝载体的制备方法

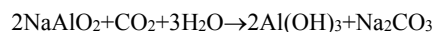
氧化铝载体的制备过程很大程度上决定了其孔结构的分布。氧化铝载体制备方法主要有两种: 拟薄水铝石脱水法和溶胶-凝胶法。

### 2.1 拟薄水铝石脱水法

拟薄水铝石脱水方法是将拟薄水铝石在高温下煅烧, 脱去水后形成氧化铝。根据原料不同, 可分为沉淀法<sup>[13]</sup>、碳化法<sup>[14]</sup>和醇铝水解法<sup>[15]</sup>。

沉淀法是制备拟薄水铝石的常见方法, 根据沉淀剂不同可分为碱沉淀法和酸沉淀法。具体制备过程为: 以铝盐或铝酸盐为原料, 用碱从铝盐溶液中沉淀出一水合氧化铝(碱沉淀), 或用酸从铝酸盐溶液中沉淀出一水合氧化铝(酸沉淀), 沉淀物经洗涤、干燥、煅烧后获得拟薄水铝石。文献<sup>[7,8]</sup>采用硫酸铝和氨水, 在  $\text{Al}^{3+}$  浓度  $0.6 \text{ mol/L}$ 、反应温度  $60^\circ\text{C}$  和  $\text{pH}=9$  的条件下, 制备了比表面积大于  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔容大于  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  的拟薄水铝石。沉淀法具有操作简单、成本低、易于工业化生产的特点, 但影响因素较多(溶液的  $\text{pH}$ 、浓度、温度等), 且形成分散性较好粒子的条件较苛刻。

碳化法利用  $\text{CO}_2$  和偏铝酸钠反应制备拟薄水铝石, 反应如下:



水合氧化铝  $\text{Al}(\text{OH})_3$  经老化后可得拟薄水铝石。杜安睿等<sup>[16]</sup>研究了碳化法制备条件对拟薄水铝石性能的影响, 发现在陈化时间  $4 \text{ h}$ 、反应温度  $90^\circ\text{C}$  和  $\text{pH}=10.5$  的条件下, 可制得比表面积  $282 \text{ m}^2/\text{g}$ 、胶溶指数(在拟薄水铝石中可胶溶的氧化铝占总氧化铝的百分数)为  $96.2\%$  的纯净无杂晶的拟薄水铝石。该方法操作简单、产品质量高、

无污染、成本低,且能制备具有高催化活性、优异的抗腐蚀性和高比面积的氧化铝。其最大的优点是低投入高回报,因此目前许多铝厂开始采用碳化法生产拟薄水铝石制备氧化铝。

醇铝水解法广泛用于制备高纯度拟薄水铝石。该方法通过醇铝水解形成一水合氧化铝,经老化、过滤、干燥,即可得拟薄水铝石,产品纯度高、结晶度较好,且粒径均一、孔径分布集中,由完整度高的球形颗粒聚集而成。但该工艺较复杂,且所用有机溶剂有一定的毒性,难回收。

## 2.2 溶胶-凝胶法

随着对材料合成工艺研究的不断深入,溶胶-凝胶法载体制备发展迅猛<sup>[17]</sup>。溶胶-凝胶法是以金属有机化合物或无机盐为前驱体,加入纯水或有机溶剂配成溶液,反应后形成溶胶,溶胶经凝胶化、干燥、焙烧等步骤,最终得到氧化铝。姚楠等<sup>[18]</sup>用硝酸铝和SB粉(一种具有一水铝石晶型的工业粉体)为原料,混合后得到铝溶胶,干燥、焙烧,制得 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体,其孔道主要为中孔,孔径为2.8~4.5和3.2~6.6 nm。白秀玲等<sup>[19]</sup>向水和乙醇混合溶液中加入一定量 $\text{AlCl}_3$ ,边搅拌边加入环氧丙烷,得到均一且透明的溶胶,将溶胶在40℃下保存24 h,洗涤、干燥、煅烧得到氧化铝,产品具有三维贯通的孔道结构,大孔分布较均一。通过溶胶-凝胶法可获得比表面积高、活性高、孔径分布较集中且具有一定有序性的大孔氧化铝,但粒径不均匀且较大,易团聚。

综上所述,氧化铝制备工艺目前依旧是在传统工艺(拟薄水铝石脱水法)上改进,其中碳化法因经济环保,成为生产工业氧化铝的主要方法。溶胶-凝胶法所制氧化铝具有更均一的孔径分布,受到重视,是一种具有潜力的方法,但需改良制备工艺才能实现工业应用。

## 3 氧化铝载体的扩孔方法

随着石油越来越劣质,重质/劣质大分子成分越来越多,需对氧化铝进行改性以达到高效的催化性能。加氢催化过程中,使用不同孔径的催化剂处理不同馏分的油品,如图1<sup>[20]</sup>所示。处理重质油品时,大分子穿过孔道到达活性位点是控速步骤<sup>[21]</sup>,因此需扩大氧化铝载体孔

道。扩孔可使大分子更易穿过(降低传质阻力),充分利用载体的活性位点,增强抗结焦能力。但目前市场上多数氧化铝为小孔径(小于10 nm),孔径分布单一且较宽,反应过程中小孔会限制物质传输,易发生结焦,降低催化剂寿命,无法满足需求。因此制备适宜的大孔氧化铝载体受到越来越多关注。控制氧化铝孔结构的主要方法有自组装法、水热处理法和扩孔剂法。

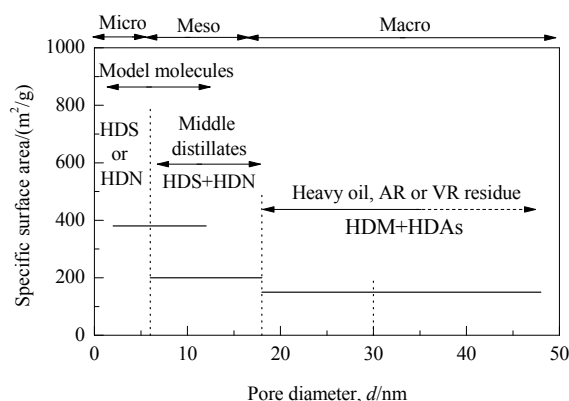


图1 不同孔径载体的不同用途<sup>[20]</sup>

Fig.1 Diagram of different uses corresponding to different pore size distribution support<sup>[20]</sup>

### 3.1 自组装法

自组装法是利用有机物和无机物分子的氢键、静电、范德华力及疏水亲脂等作用,自发构筑成具有一定结构和形状的集合体的方法。近年来,超分子化学中的自组装概念受到越来越多关注。利用有机物和无机物的自组装反应可获得具有多孔结构的催化材料,孔径分布较集中,孔道排列有序且形貌可修饰。自组装得到多孔材料的关键是模板技术,该技术将具有一定空间结构的材料作为模板加入原料中,通过后处理去除模板,使氧化铝具有模板粒径的孔道<sup>[22,23]</sup>,如图2所示。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体制备常用一些有机物为模板,后期通过高温煅烧将有机物除去,制备出比表面积大、孔结构集中且有序的氧化铝载体材料。Aguado等<sup>[24]</sup>以阳离子表面活性剂为模板合成了中孔 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体,孔径为4~15 nm。添加非离子型表面活性剂可制得孔径10 nm、比表面积277  $\text{m}^2/\text{g}$ 的介孔氧化铝,而使用离子型表面活性剂可得到孔径3~5 nm、比表面积达369  $\text{m}^2/\text{g}$ 的介孔氧化铝<sup>[25]</sup>。

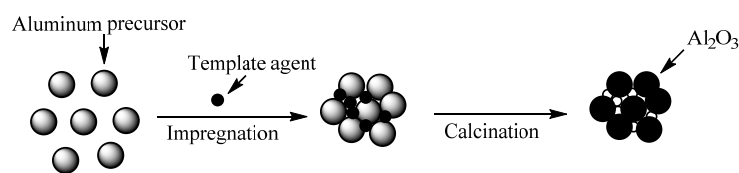


图2 自组装法制备氧化铝的结构示意图

Fig.2 Structural diagram of alumina prepared by self-assembly

李睿等<sup>[26]</sup>发现,制备载体时加入的模板剂链长越长,所得氧化铝的孔径、孔容和比表面积越大。这主要是因为长碳链的模板剂可生成更大的胶束,在载体上形成更大的孔。李红等<sup>[27]</sup>研究发现,加入模板剂聚苯乙烯增加了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的比表面积和孔体积,使催化剂的活性位增加,大孔孔体积增大,降低了重油分子在催化剂中的扩散阻力,表观活性得以提高。谢小化等<sup>[28]</sup>以聚苯乙烯为模板剂制备的氧化铝载体孔道相互贯通,规则有序,有利于反应物分子扩散,尤其对解决重质原油等大分子催化反应中产生的积碳使催化剂失活且催化剂寿命变短等问题发挥着重要作用。

### 3.2 水热处理法

水热处理法用去离子水将表面活性剂、酸或碱配成混合溶液,再加入无机铝源,搅拌使其充分混合,在高压反应釜中一定温度下反应,经晶化处理后对产物洗涤、过滤、干燥、焙烧,除去杂质,得到有序大孔氧化铝。水热处理法体系较稳定、反应条件温和、操作简单且重复性较好。孔维萍等<sup>[29]</sup>采用高温水热法制备了稳定、高度晶化的介孔氧化铝,比表面积为  $335 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容达  $1.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,孔径分布较均一,用其负载的铂催化剂具有优良的催化燃烧性能。Li 等<sup>[30]</sup>通过水热处理法调整氧化铝表面,设计高活性  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  加氢脱硫催化剂,水热处理后氧化铝载体的比表面积和孔体积明显减小,但微孔尺寸显著增加,处理后的载体上活性金属更易被还原和硫化,有助于提高加氢脱硫的活性。

### 3.3 扩孔剂法

扩孔剂法是在前驱体中加入特定扩孔剂,高温下扩孔剂会分解成气体逸出,其占据的空间空缺出来形成孔。利用扩孔剂法可通过使用粒径适宜的扩孔剂控制合成载体的孔径分布。李广慈等<sup>[31]</sup>采用扩孔剂法处理氧化铝载体,考察扩孔剂对氧化铝孔结构的影响,发现不同扩孔剂的扩孔效果不同,聚丙烯酰胺为扩孔剂时所得氧化铝载体的平均孔径为  $14.3 \text{ nm}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  为扩孔剂时所得氧化铝平均孔径为  $10 \text{ nm}$ 。载体孔结构变化的主要原因是扩孔剂经高温煅烧释放空间,使氧化铝间形成孔隙及孔烧结、坍塌形成大孔。比较发现,扩孔剂的分子动力学直径越大,氧化铝载体的扩孔效果越明显。Mitrani 等<sup>[32]</sup>研究发现,扩孔剂种类和颗粒大小与载体孔结构紧密相关,载体孔径随扩孔剂粒度增大而增大。

上述 3 种方法均可制备大孔氧化铝载体,每种方法具有不同特点。自组装法是制备纳米材料的新方法,突破了现有技术的局限性,所制载体比表面积大、孔径均一。水热处理法是目前普遍使用的扩孔方法,但反应需在高压反应釜中进行,存在一定安全隐患,且工业生产

中对设备要求高、生产条件苛刻。而扩孔剂法所制氧化铝载体孔分布较弥散,强度较低。

## 4 氧化铝改性

氧化铝的高温烧结(如图 3 所示)及其相变引起比表面积下降、孔结构被破坏、以其制备的催化剂易结焦失活等问题,严重降低了催化剂的性能<sup>[33]</sup>。氧化铝中存在很多四面体和八面体空位,且表面铝粒子配位不饱和,在高温和水蒸气存在时空位变得很活泼,氧化铝粒子间羟基发生反应,导致比表面积降低并最终转化为  $\alpha$  相。对氧化铝进行扩孔处理可从空间角度降低催化剂表面的结焦失活程度,而对氧化铝进行改性可从本征角度提高其抗结焦性并增强其热稳定性。目前主要通过添加助剂提高氧化铝的高温热稳定性。改善氧化铝热稳定性的添加剂主要分为四大类:稀土金属氧化物、碱(土)金属氧化物、其它金属氧化物和非金属氧化物。

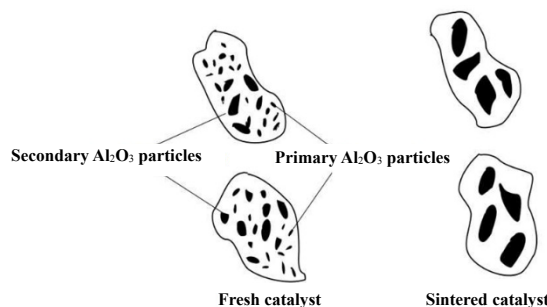


图 3 氧化铝载体催化剂高温烧结

Fig.3 High-temperature sintering of alumina-supported catalyst

### 4.1 稀土金属

稀土材料具有原料易得、价格低、热稳定性和化学稳定性好、活性和适应性高等特点。加入稀土元素能提高载体的热稳定性、机械性能和抗高温氧化性,且能调节载体表面酸度,其中,La 和 Ce 是最常用也是研究最多的改性元素。卢伟光等<sup>[34]</sup>研究发现,加入稀土元素可有效阻止氧化铝颗粒的体相扩散,在溶胶过程中加入 La 和 Ce 稀土元素能保护氧化铝表面的羟基,抑制烧结和相变,减轻了高温对孔结构的破坏,所制氧化铝仍具有较高的比表面积和孔容,但稀土元素加入过多或过少都会降低氧化铝的热稳定性。李燕秋等<sup>[35]</sup>的研究表明,在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中添加 5%  $\text{La}_2\text{O}_3$  能较好地改善其热稳定性并使载体比表面积和孔体积增大。由图 4 可以形象地看出,在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中加入的  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  存在协同作用,使氧化铝晶界的移动受到制约,从而有效抑制  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  高温烧结,提高稀土复合载体的热稳定性。



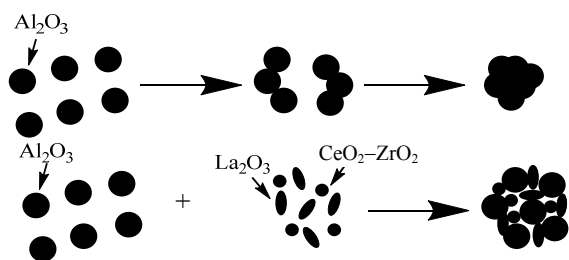


图4 加与不加稀土元素氧化铝烧结的结构模型

Fig.4 Structure model diagram of alumina sintering with or without rare earth elements

## 4.2 碱(土)金属

碱土金属 Ba, Sr, Ca 和 Mg 等为助剂所制改性氧化铝载体具有优异的热稳定性, 其中 Ba 改性的氧化铝最稳定。王忠平等<sup>[36,37]</sup>认为, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中引入碱金属离子, 载体表面负载活性组分时可形成薄壳形分布, 减少扩散阻力, 从而提高催化活性; 在氧化铝载体中引入碱土金属可在改性载体表面形成镁铝尖晶石结构, 存在较多四面体缺陷位点, 为活性组分提供更多负载位点, 因而可提高催化活性。Jiao 等<sup>[38]</sup>的研究表明, 将 BaO 或 SrO 加入整体式 Pt/CA( $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )-La- $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂载体中, 催化效果明显提高, 二者同时加入可明显提高催化效果, 且产率也大幅度提高。这主要是因为添加碱土金属有效抑制了碳沉积, 且 BaO 和 SrO 的协同效应提高了反应速率。

## 4.3 其它金属氧化物

$\text{TiO}_2$  具有良好的酸性、抗积炭性和抗中毒能力等优异特性, 但比表面积和孔容较小且热稳定性较差<sup>[39,40]</sup>。在钛改性的氧化铝载体中, 钛离子以嵌入模式插入氧化铝的八面体空位中, 并形成八面体配位结构<sup>[41]</sup>, 如图 5 所示。这种复合载体不仅能保持  $\text{TiO}_2$  的良好特性和催化性能, 还具有完整的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  骨架结构, 保证了改性载体具有良好的孔结构、晶型结构和稳定性。Xiao 等<sup>[42]</sup>研究发现, 钛含量对氧化铝的结构和热稳定性有显著影响, 铝钛摩尔比为 10.2 时, 该复合载体具有最大的比表面积( $218 \text{ m}^2/\text{g}$ )、较大的孔容( $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ )和较小的孔径( $6.1 \text{ nm}$ ), 且在  $900^\circ\text{C}$  下焙烧后可维持原有的介孔结构, 表现出优异的热稳定性。钛改性氧化铝载体既可保留  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的优点, 还具有  $\text{TiO}_2$  的优点。胡品等<sup>[43]</sup>研究发现, 用钛改性的载体不仅能改变载体的表面结构, 且能提高活性组分的分散性、降低活性组分的还原温度, 从而有助于提高催化剂的活性和稳定性。郑云弟等<sup>[44]</sup>研究发现, 向氧化铝载体中加入  $\text{TiO}_2$  后, 催化剂的比表面积和孔容都减小, 有利于催化剂活性组分还原、提高催化剂活性; 且  $\text{TiO}_2$  对催化剂的孔结构影响不明显, 对活性组

分散和提高催化剂的活性有积极的影响。

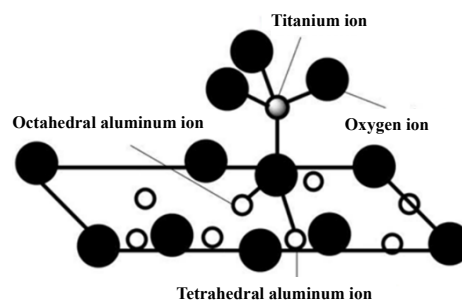


图5 一个钛取代氧化铝(110)面上八面体-四面体桥连羟基结构

Fig.5 Diagram of octahedral and tetrahedral bridge hydroxyls in the (110) plane of alumina substituted by one titanium atom

$\text{ZrO}_2$  因具有优异的表面化学性质、耐热性和耐腐蚀性而备受关注<sup>[45]</sup>, 锆改性的氧化铝载体稳定性高, 表面酸性降低<sup>[46]</sup>, 对很多反应如环己烷氧化制备环己酮和环己醇等有积极的影响, 用其制备的催化剂具有活性高、稳定性高等优点。Kungurova 等<sup>[47]</sup>对用于费托合成的含钴催化剂  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体进行 Zr-P 改性, 发现锆阳离子和磷酸根阴离子可被吸附到  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面或掺入含钴氧化物中, 有利于形成具有尖晶石结构的较大的 Co-Al 氧化物颗粒, 使改性催化剂具有较高的催化活性和稳定性。

## 4.4 非金属氧化物

非金属氧化物改性研究最多的是  $\text{SiO}_2$  改性的氧化铝,  $\text{SiO}_2$  可消除氧化铝表面的羟基, 抑制氧化铝进一步晶化, 从而有效抑制相变和烧结。因此,  $\text{SiO}_2$  改性的氧化铝热稳定性较强。Labalme 等<sup>[48]</sup>认为 Al-O 键被相对稳定的 Si-O 取代, 再脱羟基时 Al-O-Si 或 Si-O-Si 消除了氧化铝表面的阴离子空穴, 故  $\text{SiO}_2$  具有高温稳定作用。Zheng 等<sup>[49]</sup>采用改良的溶胶-凝胶法合成了具有高热稳定性的有序介孔硅掺杂的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 硅含量达 20wt% 时, 改性载体能保持有序的介孔结构, 甚至煅烧温度高达  $1100^\circ\text{C}$  时仍具有  $139.8 \text{ m}^2/\text{g}$  的大比表面积和窄的孔径分布。唐博合金等<sup>[50]</sup>的研究表明, 用  $\text{SiO}_2$  作改性剂, 其用量一般要小于 3wt%; 不同  $\text{SiO}_2$  用量下制备的载体可用于不同领域, 如加氢精制催化剂用氧化铝载体, 一般加入约 5wt%  $\text{SiO}_2$ , 以提高载体的热稳定性; 加氢脱氮反应催化剂载体一般将  $\text{SiO}_2$  含量提高到 10wt%~20wt%, 以得到一定酸性的催化剂; 考察催化剂裂化活性时发现, 质量比  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2 < 80\text{:}20$  时, 催化剂的裂化活性高, 且改性氧化铝载体的比表面积和孔容随  $\text{SiO}_2$  含量增大而变大, 而孔分布更趋集中, 金属活性组分的分散度也提高, 提高了加氢活性。

氧化铝在高温下易发生烧结和相变, 导致孔结构被

破坏,使所制催化剂易结焦失活。可通过添加助剂改性氧化铝,提高其热稳定性。添加不同助剂改性氧化铝的机理不同,高温无水存在时可添加稀土金属、碱(土)金属或 Ti 和 Zr 等氧化物,其原理是分散态的氧化物抑制了氧化铝的烧结和相变;高温有水蒸气存在时可添加非金属氧化物,其原理是氧化物消除了氧化铝表面的羟基。工业应用中,需根据实际反应体系选择合适的改性剂。

## 5 结语与展望

氧化铝载体的应用越来越广泛,其合成方法主要有拟薄水铝石水法和溶胶-凝胶法。传统的拟薄水铝石水法是目前生产氧化铝的主要方法,而具有发展前景的溶胶-凝胶法需改良制备工艺才能实现大规模工业应用。工业过程对氧化铝载体性能要求越来越高。提高氧化铝性能的方法有扩孔剂和添加助剂法。扩孔改性可改善传质、提高活性位点的有效利用率、增强抗结焦性能。扩孔方法主要有自组装法、水热处理法、扩孔剂法。其中自组装法可获得较均一的孔径分布和较大的比表面积,但仍处在研究阶段;水热处理法虽然应用较普遍,但存在安全隐患;传统扩孔剂法所制氧化铝载体孔道较弥散、强度较低。添加助剂改性可抑制氧化铝载体高温烧结和相变,防止孔结构被破坏,延长催化剂的寿命。所用助剂有稀土金属氧化物、碱(土)金属氧化物、其它金属氧化物和非金属氧化物。添加不同助剂对氧化铝的改性机理不同,高温无水时可添加稀土金属、碱(土)金属等氧化物以抑制氧化铝烧结和相变;高温有水时可添加非金属氧化物以消除载体表面的羟基。各种改性方法都各有特点,可根据实际需求采用相应的改性方案。现有氧化铝改性方法仍不能满足市场需求,制备特定反应所需的氧化铝载体仍是目前主要的研究内容。氧化铝载体未来研究重点有如下几个方面:

(1) 将氧化铝制备方法与其孔结构和热稳定有机结合,有针对性地控制氧化铝载体的物化性质。

(2) 自组装法是制备纳米材料的新方法,突破了现有技术的局限性,应探究其原理,开发新的模板剂。

(3) 根据氧化铝高温烧结和变相原理,开发新的添加剂,使氧化铝载体热稳定性更强。

### 参考文献

[1] Saad F, Comparot J D, Brahmi R, et al. Influence of acid-base properties of the support on the catalytic performances of Pt-based catalysts in a gas-phase hydrogenation of acetonitrile [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 544: 1-9.

[2] Dinas-rivera G L, Delarosa J R, Lucio-ortiz C J, et al. Bimetallic Pd-Fe supported on gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst used in the ring opening

of 2-methylfuran to selective formation of alcohols [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 543: 133-140.

[3] Xie T Z, Wang J Y, Ding F S, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over alumina-supported iron catalyst: effect of support pore size [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 19: 202-208.

[4] Zhang C, Yang H, Gao P, et al. Preparation and CO<sub>2</sub> hydrogenation catalytic properties of alumina microsphere supported Cu-based catalyst by deposition-precipitation method [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 17: 263-272.

[5] Wang H Y, Cao Y M, Li D, et al. Catalytic hydrotreating of tar to liquid fuel over multi-metals (W-Mo-Ni) catalysts [J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2013, 5(5): 05311-05312.

[6] Puro H, Pinilla J L, Montoya J A, et al. Effect of metal loading in NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on mayan vacuum residue hydrocracking [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5): 4843-4850.

[7] Kiambi S L. Catalytic hydrocracking of waste vegetable oil using high pressure flow apparatus to obtain jet fuel range alkanes [J]. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2016, 38(3): 588-593.

[8] 曹东学, 冯敢, 任坚强, 等. 铂铈重整催化剂的最佳氯含量 [J]. *石油炼制与化工*, 2000, 31(9): 33-36.

Cao D X, Feng G, Ren J Q, et al. Optimum chlorine contents for Pt/Re catalytic reforming catalyst [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2000, 31(9): 33-36.

[9] Yang P, Li J R, Cheng Z, et al. Promoting effects of Ce and Pt addition on the destructive performances of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for catalytic combustion of benzene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 542: 38-46.

[10] 孙杰, 孙春文, 李吉刚, 等. 甲烷水蒸气重整反应研究进展 [J]. *中国工程科学*, 2013, 15(2): 98-106.

Sun J, Sun C W, Li J G, et al. Research development of steam methane reforming reactions [J]. *Engineering Science*, 2013, 15(2): 98-106.

[11] 陈建设, 王淑娟, 李金兵, 等. 环氧乙烷银催化剂的研究进展 [J]. *石油化工*, 2015, 44(7): 893-899.

Chen J S, Wang S J, Li J B, et al. Advances the studies of ethylene oxide silver catalysts [J]. *Petrochemical Technology*, 2015, 44(7): 893-899.

[12] Tseng H H, Wang C T, Zhyang G L, et al. Enhanced H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation by carbon molecular sieve membrane coated on titania modified alumina support: effects of TiO<sub>2</sub> intermediate layer preparation variables on interfacial adhesion [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510: 391-404.

[13] 方学兵, 钱君律, 伍艳辉, 等. 氧化铝载体研究新进展 [J]. *上海化工*, 2003, (3): 26-29.

Fang X B, Qian J L, Wu Y H, et al. New progress in alumina carrier research [J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2003, (3): 26-29.

[14] 曾丰, 杨清河, 曾双亲. 采用 NaAlO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 连续中和法制备拟薄水铝石 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31(5): 1069-1074.

Zeng F, Yang Q H, Zeng S Q. Preparation of pseudo-boehmite by continuous neutralization of NaAlO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> method [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2015, 31(5): 1069-1074.

[15] 左少卿, 杜晓辉, 熊晓云, 等. 拟薄水铝石制备方法的研究进展 [J]. *应用化工*, 2017, 46(9): 1818-1821.

Zuo S Q, Du X H, Xiong X Y, et al. Research progress in preparation of pseudo-boehmite [J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(9): 1818-1821.

[16] 杜安睿, 姜涛, 李骞, 等. 废铝基/钨催化剂碱性浸出废液制备拟

- 薄水铝石的研究 [J]. 矿产保护与利用, 2018, (1): 112–122.
- Du A R, Jang T, Li Q, et al. Study on the preparation of pseudoboehmite using the alkaline leachate of aluminum base/palladium catalysts [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, (1): 112–122.
- [17] 游咏, 匡加才. 溶胶-凝胶法在材料制备中的研究进展 [J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(2): 12–15.
- You Y, Kuang J C. Research and developments of sol-gel method in material preparation [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2002, 27(2): 12–15.
- [18] 姚楠, 熊国兴, 盛世善, 等. 溶胶-凝胶法制备中孔分布集中的氧化铝催化材料 [J]. 燃料化学学报, 2001, 29(增刊 1): 80–82.
- Yao N, Xiong G X, Sheng S S, et al. Synthesize mesoporous alumina catalysts by sol-gel method [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(S1): 80–82.
- [19] 白秀玲, 马波, 杨卫亚, 等. 三维贯通大孔氧化铝的制备与表征 [J]. 当代化工, 2013, (3): 253–255.
- Bai X L, Ma B, Yang W Y, et al. Synthesis and characterization of macroporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with interconnected three-dimensional structure [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, (3): 253–255.
- [20] Rana M S, Vicente S, Ancheyta J, et al. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua [J]. Fuel, 2007, 86(9): 1216–1231.
- [21] López-Salinas E, Espinosa J G, Hernández-Cortez J G, et al. Long-term evaluation of NiMo/alumina-carbon black composite catalysts in hydroconversion of Mexican 538 °C+vacuum residue [J]. Catalysis Today, 2005, 109(1): 69–75.
- [22] 刘超, 成国祥. 模板法制备介孔材料的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(4): 374–384.
- Liu C, Cheng G X. Progress in the preparation of mesoporous materials via template [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2003, 19(4): 374–384.
- [23] 王爽, 丁巍, 王鼎聪, 等. 二次纳米自组装大孔氧化铝贯穿孔道的 NSA 形成机理 [J]. 无机化学学报, 2015, 31(8): 1539–1547.
- Wang S, Ding W, Wang D C, et al. Formation mechanism of NSA of secondly nano self-assembly macropore alumina penetrable pore [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 31(8): 1539–1547.
- [24] Aguado J, Castr M C, Paredes B, et al. Sol-gel synthesis of mesostructured  $\gamma$ -alumina templated by cationic surfactants [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 83(1/3): 181–192.
- [25] 林小羽. 油脂催化裂解与非均相催化酯化制备生物燃油基础研究(摘要) [J]. 生物质化学工程, 2013, 47(4): 53.
- Lin X Y. Catalytic pyrolysis and heterogeneous catalytic esterification of triglyceride for bio-fuel (abstract) [J]. Biomass Chemical Engineering, 2013, 47(4): 53.
- [26] 李睿, 袁桂梅, 陈胜利, 等. 有序介孔氧化铝的制备及其在丁烯歧化中的应用 [J]. 燃料化学学报, 2012, 40(7): 855–860.
- Li R, Yuan G M, Chen S L, et al. Preparation of ordered mesoporous alumina and its catalytic application in metathesis of butane [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(7): 855–860.
- [27] 李红, 陈胜利, 董鹏, 等. 新型大孔结构重油加氢催化剂的制备、表征与评价 [J]. 燃料化学学报, 2009, 37(4): 444–447.
- Li H, Chen S L, Dong P, et al. Preparation of ordered mesoporous alumina and its catalytic application in metathesis of butane [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(4): 444–447.
- [28] 谢小化, 孟秀红, 施岩, 等. 以聚苯乙烯为模板剂制备有序大孔氧化铝 [J]. 当代化工, 2014, 43(11): 2234–2237.
- Xie X H, Meng X H, Shi Y, et al. Preparation of ordered macroporous alumina by using polystyrene spheres as template [J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(11): 2234–2237.
- [29] 孔维萍, 王聪, 徐丹丹, 等. 高温水热法合成系列介孔氧化铝负载铂催化剂及其对苯的催化燃烧性能 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2014, (3): 601–604.
- Kong W P, Wang C, Xu D D, et al. High temperature hydrothermal synthesis of Pt functionalized mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and its catalytic activity for benzene combustion [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2014, (3): 601–604.
- [30] Li H F, Li M F, Nie H. Tailoring the surface characteristic of alumina for preparation of highly active NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrodesulfurization catalyst [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 188: 30–36.
- [31] 李广慈, 赵会吉, 赵瑞玉, 等. 不同扩孔方法对催化剂载体氧化铝孔结构的影响 [J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(1): 49–53.
- Li G C, Zhao H J, Zhao R Y, et al. Effect of various pore-enlarging on the pore structure of alumina catalyst [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2010, 41(1): 49–53.
- [32] Mitran G, Mako É, Redey Á, et al. Esterification of acetic acid with n-butanol using vanadium oxides supported on  $\gamma$ -alumina [J]. Comptes Rendus Chime, 2012, 15(9): 793–798.
- [33] Chang P L. Examinations on the critical and primary crystallite sizes during theta- to alpha-phase transformation of ultrafine alumina powders [J]. Nano Letters, 2001, 1(5): 253–261.
- [34] 卢伟光, 龙军, 田辉平. 镧和铈改性对氧化铝性质的影响 [J]. 催化学报, 2003, 24(8): 574–578.
- Lu W G, Long J, Tian H P. Effect of lanthanum and cerium modifiers on properties of alumina [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, 24(8): 574–578.
- [35] 李燕秋, 贺振富, 李阳, 等. 镧、铈载贵金属型汽车尾气净化催化剂中的作用 [J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(2): 18–21.
- Li Y Q, He Z F, Li Y, et al. Effects of lanthanum and cerium on the performance of noble metal catalyst for purification of vehicle tail gas [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2004, 35(2): 18–21.
- [36] 王忠平, 傅骐. 蒽醌法生产过氧化氢工作液体系和催化剂的改进 [J]. 工业催化, 2004, 12(8): 24–29.
- Wang Z P, Fu Q. Improvement of the catalyst and the working solution for manufacture of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by anthraquinones route [J]. Industrial Catalysis, 2004, 12(8): 24–29.
- [37] 王忠平, 傅骐, 张瑜平. 生产过氧化氢用的异型钨催化剂及其制备方法: CN 1562466A [P]. 2005–01–12.
- [38] Jiao Y, Wang J, Qin L X, et al. Kerosene cracking over supported monolithic Pt catalysts: effects of SrO and BaO promoters [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(6): 1139–1147.
- [39] Song H, Dai M, Guo Y T, et al. Preparation of composite  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  supported nickel phosphide hydrotreating catalysis and catalytic activity for hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 96(3): 228–236.
- [40] Ortel E, Polte J, Bernsmeie D, et al. Pd/ $\text{TiO}_2$  coatings with template-controlled mesopore structure as highly active hydrogenation catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 493(5): 25–32.
- [41] 张志民, 郭长友, 凌凤香, 等. 氧化铝表面钛改性的机理分析 [J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(10): 49–54.
- Zhang Z M, Guo C Y, Ling F X, et al. Mechanism analysis of Ti-modified alumina support [J]. Petroleum Processing and

- Petrochemicals, 2012, 43(10): 49–54.
- [42] Xiao X Q, Sun Q P, Liu F, et al. Synthesis and characterization of titanium-doped ordered mesoporous alumina [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2014, 33(3): 490–497.
- [43] 胡品, 郭长友, 沈智奇, 等. 载体表面钛改性对负载活性组分还原性能的影响 [J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(7): 42–46.
- Hu P, Guo C Y, Shen Z Q, et al. Influence of titanium modification on reduction temperature of supported active components [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2014, 45(7): 42–46.
- [44] 郑云弟, 李晓军, 王宗宝, 等. 载体改性对重整预加氢催化性能的影响 [J]. 现代化工, 2012, 32(2): 48–51.
- Zheng Y D, Li X J, Wang Z B, et al. Effect of catalyst support modification on performance of pre-hydrotreating catalyst for reforming unit [J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(2): 48–51.
- [45] Chang Q B, Zhang L, Liu X Q, et al. Preparation of crack-free  $\text{ZrO}_2$  membrane on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support with  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite intermediate layers [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 250(1/2): 105–111.
- [46] 刘树信, 王海滨. 氧化锆及掺杂氧化锆的研究进展 [J]. 耐火材料, 2011, 45(3): 209–213.
- Liu S X, Wang H B. Research progress on zirconia and doped zirconia [J]. Refractories, 2011, 45(3): 209–213.
- [47] Kungurova O A, Shterse N V, Gerasimov E Y, et al. Zr–P-modification of the gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  support of cobalt-containing catalysts for the Fischer-tropsch synthesis [J]. Russian Chemical Bulletin, 2015, 64(4): 825–834.
- [48] Labalme V, Béguin B, Gaillard F, et al. Characterization and acid properties of some modified combustion catalysts: Pt/alumina with barium and Pt/zirconia with yttrium [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 192(2): 307–316.
- [49] Zheng X H, Chen X H, Chen J B, et al. Synthesis and application of highly dispersed ordered mesoporous silicon-doped Pd–alumina catalyst with high thermal stability [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 197(1): 148–157.
- [50] 唐博合金, 王艾芬, 江政烨, 等. 含硅氧化铝催化剂的制备及性质 [J]. 上海工程技术大学学报, 2007, 21(4): 326–330.
- Tang B H J, Wang A F, Jiang Z Y, et al. Preparation and properties of alumina catalyst containing silicon [J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2007, 21(4): 326–330.