

氧化铝载体的表面改性方法

技术领域

本发明涉及催化剂载体改性技术领域，具体地指一种氧化铝载体的表面改性方法。

技术背景

氧化铝是工业上应用较广泛的一种催化剂载体，它具有较优良的机械强度和水热稳定性，广泛应用于化工和石油加工催化剂等领域。作为催化剂载体，氧化铝的表面化学性质（如酸碱度、抗腐蚀能力、金属与载体间的相互作用等）以及它的物理性能（如机械强度、导热性能等），对催化剂性能具有重要影响。

但氧化铝作为催化剂载体尚存在一些不足之处：其一，氧化铝载体的机械强度低，尤其是抗磨损强度较差，在特定反应环境下（如连续搅拌浆态床反应器、循环流化床反应器等），由于载体破碎而导致催化剂的使用寿命缩短，并带来产品与催化剂粉末难以分离的问题；其二，氧化铝载体的抗酸蚀能力较差，在酸性环境下易于发生表面部分溶解，严重削弱了活性金属与载体间结合的牢固程度，导致活性金属在反应过程中容易脱落，降低了催化剂的使用寿命和产品的质量；其三，由于负载的活性金属与氧化铝载体间存在较强的相互作用，导致催化剂在焙烧过程中易于生成难还原的尖晶石结构铝酸盐化合物，降低了活性金属的还原度和利用效率。因此，需要采取措施对氧化铝载体表面进行改性，以改善其物理性能和化学性能。

申请号为 201110004999.3 的中国发明专利公开了一种氧化铝载体及其制备方法。改性后载体的表面具有一层由改性元素 M（M 可为 La、Ce、Pr、Mg、Ca、Sr、Ba 和 Zn 等）对氧化铝改性而形成的尖晶石化合物，改性元素 M 的含量为未经过改性处理的氧化铝质量的 0.1~10wt%。该方法能够降低载体表面酸性，抑制催化剂表面的活性金属与载体之间反应，使加氢催化剂在长时间运转中保持较高的活性和稳定性。该方法降低了负载金属与氧化铝载体间的较强相互作用，但对于载体表面的抗酸蚀能力和抗磨损强度的改进效果不明显。申

请号为 200480041633.1 的中国发明专利公开了一种改性催化剂载体的制备方法。载体可以是氧化铝、二氧化钛、氧化镁、氧化锆或耐火氧化物以及它们的混合物。由 TEOS 和稀酸溶液制备得到单硅酸试剂，然后与载体材料进行反应使载体表面上沉积约 $0.1\sim 10.6\text{Si}/\text{nm}^2$ 载体表面积，其中硅原子通过氧原子键合到载体材料上。改性后载体的耐磨损性和耐解集聚性得到了增强，但未对载体表面的抗酸蚀能力和负载金属与氧化铝载体间的相互作用进行有效改进。上述专利方法均是利用化学方法在氧化铝载体表面形成氧化物层，改变了载体表面的物理和化学性质，使氧化铝载体的抗磨损强度得到增强或降低负载金属与载体间的相互作用。但所用氧化物主要为金属氧化物或氧化硅，改性后载体表面的氧化物类型和性质决定了这些改性后的氧化铝载体的机械强度、负载金属与载体间相互作用以及抗酸蚀能力等方面的改进无法做到同时兼顾。

氮化硅具有非常理想的抗磨损强度、化学惰性、抗酸蚀能力和导热性，但常见氮化硅材料比表面积较小（在 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下），难以提高负载活性金属的含量，无法直接作为催化剂载体。如果能利用氮化硅对氧化铝载体进行改性，将两者的优点结合起来，使得到的新材料既具有氧化铝的大比表面积和多孔结构，又具有氮化硅优良的抗磨损强度、化学惰性和抗酸蚀能力，将会有很高的应用价值。然而氮化硅的合成条件较为苛刻，合成温度通常在 1200°C 以上，超出了大部分氧化铝载体的晶形转变温度，且合成得到的初级产品所含杂质的种类和含量较为复杂，无法通过常规方法在氧化铝表面合成氮化硅层进行载体表面改性。

发明内容

本发明的目的就是要提供一种氧化铝载体的表面改性方法，其能在温和反应条件下，在氧化铝载体表面合成致密的氮化硅层，多方面提升氧化铝载体的性能。

为实现上述目的，本发明所提出的氧化铝载体的表面改性方法，依次包括以下步骤：

- 1) 将可溶性叠氮盐溶解于去离子水，配制成叠氮盐水溶液；

2) 将氧化铝载体经所述叠氮盐水溶液浸渍后进行真空干燥;

3) 将干燥后的氧化铝载体置于反应釜中, 加入四氯化硅, 再滴加格氏试剂, 然后将反应釜密封加热并恒温反应 3~18h, 其中, 所加入的四氯化硅与氧化铝载体的体积比控制为 0.5~5:1, 反应釜的加热温度控制为 160~350℃;

4) 将反应釜冷却后过滤出氧化铝载体, 对其洗净, 再次进行真空干燥, 即可获得表面改性的氧化铝载体。

作为优选方案: 步骤 1) 中所述的可溶性叠氮盐为叠氮化钠、叠氮化钾、叠氮化铵、叠氮化钙、叠氮化铯、叠氮化钡中的一种或多种。

进一步地, 步骤 1) 中所述的叠氮盐水溶液重量百分比浓度控制为 5~30%, 使氧化铝表面能够负载足够浓度的叠氮盐, 同时避免叠氮盐结晶析出现象。

作为优选方案: 步骤 2) 中所述的氧化铝载体为 α , γ , δ , κ 或 θ 晶形氧化铝中的一种或多种。

进一步地, 步骤 2) 中所述的真空干燥的温度控制为 20~80℃, 真空干燥时间控制为 2~4h。在此温度和时间下, 能有效除去氧化铝载体表面的水分, 有利于下一步合成反应的进行。

作为优选方案: 步骤 3) 中反应釜的加热温度控制为 180~250℃, 该温度范围能够有效控制反应的正常进行, 同时避免叠氮盐化合物的高温分解。

进一步地, 步骤 3) 中所加入的四氯化硅与氧化铝粉末的体积比控制为 1~2:1, 这样能使四氯化硅充分浸没氧化铝载体并进入载体孔道。

再进一步地, 步骤 3) 中所加入格氏试剂的体积为四氯化硅体积的 0.1~2%, 格氏试剂在此作为反应催化剂, 能加快四氯化硅与叠氮盐间的反应速率, 并促进反应充分进行。

作为优选方案: 步骤 4) 中所述洗净操作时先用无水乙醇洗涤, 再用去离子水洗涤, 以更好的除去附着在氧化铝载体表面的有机物杂质和氯化盐副产物。

进一步地, 步骤 4) 中所述的真空干燥的温度控制为 20~80℃, 真空干燥时间控制为 2~4h。

本发明的有益效果为: 利用溶剂热法将叠氮盐与四氯化硅在较低温度下与

氧化铝载体表面合成致密氮化硅层，实现了氧化铝载体多孔结构与氮化硅高机械强度和化学惰性的完美结合，极大地提高了改性后氧化铝载体的机械强度（尤其是抗磨损强度）和表面抗酸蚀能力，同时有效抑制了负载金属与载体间的相互作用。氮化硅是一种超硬物质，抗磨损强度很高，常用来制造轴承、气轮机叶片等机械构件，因此改性后的载体能够具有优异的抗磨损强度；氮化硅还具有良好的化学惰性，经氮化硅改性后的载体能够有效抑制负载金属与载体间的相互作用。另外，氮化硅的抗酸蚀能力很强，除氢氟酸外不与其他无机酸反应，因此改性后的载体具有优良的抗酸蚀能力。

经本发明方法改性的氧化铝载体适合于负载型金属催化剂的制造生产，能够有效提高催化剂的性能和使用寿命。同时，本发明方法有效地降低了现有合成氮化硅材料技术中的高能耗和杂质残留问题。而且，该方法工艺简单、易于控制，对设备要求低，能耗低，适于工业化大规模生产。

具体实施方式

以下结合具体实施例对本发明氧化铝载体的表面改性方法作进一步详细说明：

实施例 1

1) 将 200g 叠氮化铵溶解于去离子水，配制成重量百分比浓度为 18% 的叠氮化铵水溶液；

2) 将经预焙烧处理后平均粒径为 85 μ m、松堆比为 1.2g/ml、比表面积为 200m²/g 的 γ -氧化铝粉末 200ml 倒入上述叠氮盐水溶液，充分搅拌后过滤，然后在 50℃ 的温度下于真空干燥箱中进行 4h 干燥处理；

3) 将干燥后的氧化铝载体置于不锈钢反应釜中，加入 200ml 四氯化硅，再滴加 1ml 格氏试剂，将反应釜密封并使用高纯氮气吹扫 10min，随后以 3℃/min 的速率升温至 250℃，并恒温反应 10h；

4) 最后将反应釜冷却至室温，开釜并过滤出氧化铝载体，依次采用无水乙醇和去离子水洗涤 2~3 次，然后再次在 50℃ 的温度下于真空干燥箱中进行 4h 干燥处理，处理完后即可得到表面改性的氧化铝载体。

实施例 2

其他操作同实施例 1，但将步骤 1) 中叠氮化铵溶液的重量百分比浓度提高至 25%。

实施例 3

其他操作同实施例 1，但将步骤 3) 中不锈钢反应釜的恒温反应温度控制为 200℃。

实施例 4

其他操作同实施例 1，但将步骤 3) 中的恒温反应时间控制为 4h。

实施例 5

1) 将 200g 叠氮化钙溶解于去离子水，配制成重量百分比浓度为 30% 的叠氮化钙水溶液；

2) 将经预焙烧处理后平均粒径为 1.8mm、松堆比为 0.6g/ml、颗粒长度为 5~6mm、比表面积为 150m²/g、 γ -氧化铝和 α -氧化铝重量百分比含量分别为 88% 和 12% 的圆柱形氧化铝载体 300ml 加入上述叠氮盐水溶液，充分搅拌后过滤，然后在 80℃ 的温度下于真空干燥箱中进行 2h 干燥处理；

3) 将干燥后的氧化铝载体置于不锈钢反应釜中，加入 500ml 四氯化硅，再滴加 5ml 格氏试剂，将反应釜密封并使用高纯氮气吹扫 10min，随后以 3℃/min 的速率升温至 350℃，并恒温反应 3h；

4) 最后将反应釜冷却至室温，开釜并过滤出氧化铝载体，依次采用无水乙醇和去离子水洗涤 2~3 次，然后再次在 70℃ 的温度下于真空干燥箱中进行 3h 干燥处理，处理完后即可得到表面改性的氧化铝载体。

实施例 6

其他操作同实施例 5，但将步骤 2) 中的圆柱型氧化铝载体更改为粒度为 $\Phi 3\text{mm}$ 的球形氧化铝载体，载体由 δ -氧化铝和 θ -氧化铝组成，两者重量百分比含量依次分别为 20% 和 80%。

实施例 7

1) 将 100g 叠氮化钠和 100g 叠氮化钾溶解于去离子水中，得到叠氮化钠和叠氮化钾的混合物溶液，其中叠氮化钠和叠氮化钾的重量百分比浓度均为

10%。

2) 将平均粒径为 150 μm 的 θ -氧化铝载体粉末 200ml 倒入上述叠氮盐水溶液，充分搅拌后过滤，然后在 30 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下于真空干燥箱中进行 3h 干燥处理；

3) 将干燥后的氧化铝载体置于不锈钢反应釜中，加入 300ml 四氯化硅，再滴加 2ml 格氏试剂，将反应釜密封并使用高纯氮气吹扫 10min，随后以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 160 $^{\circ}\text{C}$ ，并恒温反应 18h；

4) 最后将反应釜冷却至室温，开釜并过滤出氧化铝载体，依次采用无水乙醇和去离子水洗涤 2~3 次，然后再次在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下于真空干燥箱中进行 2h 干燥处理，处理完后即可得到表面改性的氧化铝载体。

对以上实施例 1~4 方法改性所得氧化铝载体的相关物理性质和化学性质进行检测，结果如表 1 所示。表 1 中对比样品为与这些实施例同批次的未经表面改性的 γ -氧化铝。

表 1

物化性质	改性后 γ -氧化铝				未改性 γ -氧化铝
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	
总比表面积， m^2/g	201.47	198.42	200.54	201.32	218.46
平均孔径，nm	7.68	8.13	8.35	8.28	8.95
总孔容积，ml/g	0.42	0.45	0.44	0.45	0.49
颗粒平均粒径， μm	84.32	89.01	85.21	86.43	85.54
氮化硅的重量 百分比，wt%	6.1	8.9	3.5	1.2	--
抗磨损强度， μm	76.34	86.82	72.17	65.76	52.04
注：表中的抗磨损强度采用与 ASTM D5757-00 等效的喷气杯实验法进行，抗磨损强度以磨损后催化剂颗粒的平均粒径进行对比。					

对以上的实施例 7 方法改性所得氧化铝载体的相关物理性质和化学性质进行检测，结果如表 2 所示。表 2 中对比样品为与该实施例同批次的未经表面改性的 θ -氧化铝。

表 2

物化性质	改性后 θ -氧化铝	未改性 θ -氧化铝
总比表面积, m^2/g	177.3	180.5
总孔孔容, ml/g	0.88	0.91
氮化硅的重量百分比, wt%	7.6	--
抗磨损强度, μm	124.52	30.21
注: 表中的抗磨损强度采用与 ASTM D 5757-00 等效的喷气杯实验法进行, 抗磨损强度以磨损后催化剂颗粒的平均粒径进行对比。		

由表 1 和表 2 的数据可以看出: 采用本发明技术制备的氧化铝载体, 在改性前后其孔结构性质(总比表面积、平均孔径和总孔孔容)未出现明显的变化, 说明改性后载体仍保留原载体的孔结构特性, 适合于作为负载型金属催化剂的载体。同时, 采用与 ASTM D 5757-00 等效的喷气杯实验法进行了载体的抗磨损强度测试, 抗磨损强度以磨损后催化剂颗粒的平均粒径进行对比, 测试数据表明, 经相同条件的喷气杯磨损测试后, 经氮化硅改性后载体的平均粒径明显大于未改性的氧化铝载体, 说明改性后催化剂载体的抗磨损强度得到了显著的提升。同时, 改性后载体的抗磨损强度随着氮化硅质量百分比而提高。

同时, 表 1 和表 2 结果显示, 提高叠氮盐溶液的浓度能够提高载体表面的叠氮盐的浸渍量, 而提高四氯化硅与氧化铝的反应温度或延长反应时间都可以有效提高叠氮盐与四氯化硅反应进行的完全程度, 这些因素都可以有效提高改性后载体中氮化硅的重量百分比, 其效果相当于提高氧化铝载体表面氮化硅层的厚度。

权 利 要 求 书

1、一种氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：它依次包括以下步骤：

1) 将可溶性叠氮盐溶解于去离子水，配制成叠氮盐水溶液；

2) 将氧化铝载体经所述叠氮盐水溶液浸渍后进行真空干燥；

3) 将干燥后的氧化铝载体置于反应釜中，加入四氯化硅，再滴加格氏试剂，然后将反应釜密封加热并恒温反应 3~18h，其中，所加入的四氯化硅与氧化铝载体的体积比控制为 0.5~5:1，反应釜的加热温度控制为 160~350℃；

4) 将反应釜冷却后过滤出氧化铝载体，对其洗净，再次进行真空干燥，即可获得表面改性的氧化铝载体。

2、根据权利要求 1 所述氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：步骤 1) 中所述的可溶性叠氮盐为叠氮化钠、叠氮化钾、叠氮化铵、叠氮化钙、叠氮化铯或叠氮化钡中的一种或几种。

3、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：步骤 1) 中所述的叠氮盐水溶液重量百分比浓度控制为 5~30%。

4、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：步骤 2) 中所述的氧化铝载体为 α ， γ ， δ ， κ 或 θ 晶形氧化铝中的一种或多种。

5、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：步骤 2) 中所述的真空干燥的温度控制为 20~80℃，干燥时间控制为 2~4h。

6、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：步骤 3) 中反应釜的加热温度控制为 180~250℃。

7、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：

步骤 3) 中所加入的四氯化硅与氧化铝载体的体积比控制为 1~2:1。

8、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：
步骤 3) 中所加入格氏试剂的体积为四氯化硅体积的 0.1~2%。

9、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：
步骤 4) 中所述洗净操作时先用无水乙醇洗涤，再用去离子水洗涤。

10、根据权利要求 1 或 2 所述氧化铝载体的表面改性方法，其特征在于：
步骤 4) 中所述的真空干燥的温度控制为 20~80℃，真空干燥时间控制为 2~4h。