



CHEMICAL INDUSTRY AND ENGINEERING PROGRESS 2011年第30卷第8
期

活性氧化铝载体的研究进展

唐国旗¹, 张春富², 孙长山², 严斌², 杨国祥², 戴伟¹, 田保亮¹

(¹中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013; ²江苏三剂实业有限公司, 江苏 泰州 225509) 摘要: 由于 γ -Al₂O₃载体的孔结构、表面酸性等性质的可调性, γ -Al₂O₃载体被广泛应用于催化剂载体领域。催化剂的孔结构、表面性质均取决于 γ -Al₂O₃载体, 因此通过掌握 γ -Al₂O₃载体性质的可调变规律就可制备出适合特定催化反应的高性能载体。本文以 γ -Al₂O₃载体制备及 γ -Al₂O₃载体后处理等过程为出发点, 详细评述了近年来 γ -Al₂O₃载体的孔结构、表面酸性和水热稳定性等性质调变的最新研究进展, 并指明了 γ -Al₂O₃载体今后研究重点和发展方向。

关键词: γ -Al₂O₃载体; 孔结构; 表面酸性; 水热稳定性

中图分类号: TQ 133.1 文献标志码: A 文章编号: 1000 - 6613(2011)
08 - 1756 - 10

Research progress of γ -alumina support

TANG Guoqi¹, ZHANG Chunfu², SUN Changshan², YAN Bin², YANG

Guoxiang²,

DAI Weil, TIAN Baoliang¹

(¹Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC,
Beijing 100013, China;

²

Jiangsu Sanji Industrial Co., Ltd., Taizhou 225509, Jiangsu,
China)

Abstract: γ -Al₂O₃ is widely used as catalyst support because of the adjustability of its pore structure and surface acidity. The pore structure and surface properties of catalyst depend on γ -Al₂O₃ support, so high performance support would be found for specific catalytic reaction by controlling the properties of γ -Al₂O₃ support. The research progress in the adjustability of pore structure, surface acidity and hydrothermal stability of γ -Al₂O₃ support is reviewed, including controlling the preparation process of γ -Al₂O₃ support and its treatment after molding. Finally, research focus and development trend of γ -Al₂O₃ support are also suggested.

Key words: γ -Al₂O₃ support; pore structure; surface acidity; hydrothermal stability

氧化铝是一种重要的化工原料，广泛应用于陶瓷、医药、吸附材料、催化剂及催化剂载体等领域。迄今为止，氧化铝已发现存在至少8种以

上的形态，

相比其它形态其各自宏观结构性质也不尽相同[1-2]。

的氧化铝，被称为“活性氧化铝”的 γ -Al₂O₃因其具有孔结构可调、比表面积大、吸附性能好、表面具有酸性和热稳定性好等优点，因此成为化工和石油工业中最广泛应用的催化剂或催化剂载体，在石油加氢裂化、加氢精制、加氢重整、脱氢反应及汽车尾气净化等反应过程中发挥着重要作用[3-4]。 γ -Al₂O₃一般是通过将其前体拟薄水铝石在400~600 °C高温脱水制得，所以其表面物化性质很大程

度上取决于其前体拟薄水铝石[5-6]，但制备拟薄水铝石的方法有很多种，因而来源不同的拟薄水铝石导致了 γ -Al₂O₃的多样性。然而对氧化铝载体有特殊要求的催化剂来说，仅依靠对前体拟薄水铝石的控制是难以实现的，必须采取前期制备与后期处理相结合的办法来调变氧化铝的性质以满足不同要求。

本文对 γ -Al₂O₃载体的孔结构、表面酸性和水热稳定性等方面的最新研究进展进行了较详细评

收稿日期：2011-01-13；修改稿日期：2011-04-08。

第一作者：唐国旗（1980—），男，工程师，主要从事催化剂载体研究。E-mail tangq. bjhy@sinopec.com。联系人：戴伟，教授级高级工程师，主要从事加氢催化剂研究。E-mail daiw. bjhy@sinopec.com。

述，并对其今后研究重点和发展方向进行了展望。酸钠，通过调节体系 pH 值考察了合成的氧化铝孔径分布情况，实验结果表明，酸性条件（pH=1）合成的氧化铝孔径分布集中（3~6 nm），而碱性条件下合成

的氧化铝则不具有集中分布的中孔孔径。

程昌瑞[15]研究发现，随着沉淀温度升高，比表面积和孔容均增大，孔径分布也更加集中。沉淀温度为80 °C制得的 γ -Al₂O₃比表面积可达290 m²/g，孔容为0.61 mL/g，2~5 nm范围的孔所占比例为89%。

老化过程就是使胶质拟薄水铝石进一步结晶长大，增强有序度使其趋于稳定态。提高老化温度和增加老化时间均有助于提高产品结晶度，拟薄水铝石晶粒也随着不断长大，进而影响到氧化铝的孔结构。

虽然通过改变制备拟薄水铝石时的工艺条件可以调变前体拟薄水铝石的孔结构，但其调节范围较小，另外还应注意条件改变对拟薄水铝石的其它物化性质造成的变化，如结晶度和胶溶率等，这些参数均会影响到最终产品氧化铝的性质。

1.1.2 拟薄水铝石的合成方法与 γ -Al₂O₃载体结构的关系

拟薄水铝石的常规制备方法有很多种，每种方法所得产品的物性区别也很大。例如，硝酸法制备的拟薄水铝石具有孔径分布窄的特点[16]；用碱沉淀法在合适的中和条件下则可制备出大孔大比面积的 γ -Al₂O₃载体；而 NaAlO₂-CO₂法则可制得孔径分布相对宽的拟薄水铝石。

近年来，随着交叉学科知识融合，人们将更多的新技术应用到氧化铝载体的制备。揭嘉等[17]以聚乙二醇为分散剂，利用超声波分散技术和化学沉淀相结合的方法制备了拟薄水铝石，将其600 °C煅烧后制得比表面积319.598~500.899 m²/g、孔容1.383~2.089 mL/g、平均孔径为12.691~12.699 nm的纤维状 γ -Al₂O₃。姚楠等[18]则分别以硫酸铝和SB粉为原料，采用溶胶-凝胶法均制得了稳定的铝溶胶，经干燥后得到

了中孔分布的 γ -Al₂O₃载体，孔径分布分别为2.8~4.5 nm 和3.2~6.6 nm。蔡卫权等[19]采用 H₂O₂沉淀铝酸钠溶液和乙醇分散并洗涤产物相结合的方式制备出了比表面积和孔容分别高达222.0 m²/g 和2.23 mL/g 的纳米 γ -Al₂O₃纤维粉体，而相应条件下水洗焙烧产物仅分别为162.3 m²/g 和0.37 mL/g。

1 活性氧化铝孔结构的调变

研究发现，催化剂载体孔结构（包括比表面积、孔容与孔径分布）不仅对负载活性组分的分散度有重要影响，而且还直接影响着反应过程中的传质与扩散。因此，多相催化剂的活性、选择性和稳定性等催化性能既取决于活性组分的催化特征，又与催化剂载体的孔结构有关。 γ -Al₂O₃载体能够负载活性组分主要在于它的多孔结构，迄今对氧化铝孔的来源已有详细研究

[8-9]

[7]

，即氧化铝孔的来源取决于粒

子间的空隙，孔的大小及形状完全取决于粒子大小、形状及堆积方式。不同催化反应对催化剂的孔结构要求不同，而催化剂的孔结构是由载体孔结构所决定的，因此氧化铝孔结构的调变是各催化反应选择合适催化剂载体重要步骤。

近年来，根据不同催化反应的要求，人们通过多种途径对氧化铝载体孔结构调变进行了研究。这些研究主要集中在前体拟薄水铝石制备、氧化铝载体成型过程及成型后处理等3个方面。 1.1 γ -Al₂O₃载体成型

前调控孔结构

氧化铝孔结构的调变有多种方式，如改变制备工艺条件、制备方法
及添加调节剂等。由于 γ -Al₂O₃一般是通过其前体拟薄水铝石加热脱水
转化而制备，因此通过改变制备氧化铝前体拟薄水铝石的工艺条件可以
达到调变氧化铝孔结构的目的

[10-11]

。

1.1.1 拟薄水铝石制备条件与孔结构的关系

拟薄水铝石制备过程对产物的孔结构有很大影响，制备主要包括成
胶（或沉淀）、老化、干燥等步骤。

改变制备过程中的 pH 值和成胶温度等可有效调节孔结构。杜明仙等
[12]

利用 pH 值摆动法，使用

不同碱沉淀剂与硫酸铝反应，结果表明，氨水沉淀摆动3次和 NaOH
沉淀摆动4次可使制备的 γ -Al₂O₃孔容与比表面积分别达到1.09 cm³/g
和305.1 m²/g；而用偏铝酸钠沉淀摆动4次后制得的比表面积稍小，其
原因可能是 NaAlO₂和 Al₂(SO₄)₃容易形成不均匀沉淀粒子。Hellgardt
等

[13]

研究 pH 值对氧化铝

性质的影响发现，产物比表面积随着 pH 值的增加而变大；孔容随着
pH 值的变化也发生明显变化，当 pH 值为7.0时孔容达到最大值，为0.75

mL/g。卞龙春等

[14]

以拟薄水铝石为铝源，加入十二烷基硫

虽然这些新方法能够制取不同孔结构的氧化铝，但同时也存在一些问题，比如制得的氧化铝粉末粒径分布不均、粒径较大及易团聚等，因而利用这些新制备方法制备氧化铝载体仍需深入研究与完善。

1.1.3 孔调节剂的影响

通过改变制备拟薄水铝石的工艺条件和制备方法不能大幅调变孔结构，因此经常在制备过程中引入助剂或扩孔剂，后期焙烧时添加剂会分解逸出进而起到调节孔结构的目的。这些扩孔剂主要包括碳酸氢铵、甲基纤维素、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、尿素、淀粉、蔗糖及其它水溶性聚合物等[20]。

王春明等[21]以蔗糖为辅助剂，采用氨水沉淀硝酸铝制备了具有大比表面积的 γ -Al₂O₃，经600 °C焙烧后 γ -Al₂O₃的比表面积仍可达350 m²/g 左右，且孔径较小，孔径分布集中。通过改变蔗糖的用量还可对 γ -Al₂O₃的孔结构进行调控。而温景娇等[22]以硝酸铝为铝源、碳酸胺为沉淀剂，在沉淀过程中加入聚乙二醇制备了有序介孔氧化铝，产物的比表面积为296 m²/g、孔径分布窄、孔容在0.45 cm³/g 以上，且孔道成蠕虫状并具有一定的有序性。

制备过程中引入碳酸氢铵是一种较有效的扩孔法。Trimm 等[23]介绍了多种调控氧化铝载体孔径的方法，并认为使用碳酸氢铵扩孔是一种较理想的方法。碳酸氢铵扩孔有别于其它扩孔剂法，一定条件下 NH₄HCO₃

与氢氧化铝发生晶化反应生成片钠铝石 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ，然后将其在一定温度下焙烧分解，通过分解释放出的气体的膨胀和冲孔作用，不仅使得氧化铝孔体积增加，而且孔径也有大幅度的增加[24]。李广慈等[25]研究氧化铝载体时发现，碳酸氢铵的加入有助于增加氧化铝载体的孔径；随着晶化温度的升高，小孔逐渐减少，大于10 nm的孔相应增多，孔容和整体平均孔径变大。杨清河等[26]研究了 NaAlO_2 溶液与 CO_2 成胶反应生成的沉淀在不同温度和时间下与 NH_4HCO_3 溶液的作用。实验结果显示，在一定条件下，沉淀可与作用生成片钠铝石，经高温焙烧后制得孔容为0.6~1.5 mL/g的大孔容氧化铝。

此外，人们还在制备过程中加入非金属元素来改性氧化铝，常用的有磷、硅及氟等元素，这些元素的加入不但能调节催化剂表面化学性质，还能起

到控制孔结构的作用。顾伟伟[27]利用凝胶法考察了磷改性对活性氧化铝的影响。研究表明，添加磷除能提高氧化铝的热稳定性外，而且还能调控其孔结构。随着磷元素含量的增加， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积和孔容逐渐增大；其中磷含量为5%时效果最好，500 °C焙烧3 h后， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积和孔容分别为329.5 m^2/g 和0.854 mL/g 。另外，作者在实验室制备拟薄水铝石过程中发现，加入适量的水玻璃也可起到调节孔结构的作用。

由于这些水溶性聚合物和非金属元素等孔调节剂是在制备成胶过程中加入的，因此它们都可有效调节 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的孔结构，但在成胶过程中实施起来工艺较复杂，操作很困难，不易实现工业化。 1.1.4 自

组装法

自组装法是指有机物和无机物分子在氢键、静电、范德华力及疏水亲脂作用等弱力推动下，自发发生组装反应，形成具有一定结构和形状的集合体的方法[28]。利用模板技术在氧化铝制备过程中引入具有特定空间结构和基团的模板剂而后将其除去，从而可制备出孔道有序、孔径分布窄、可调的多孔结构的氧化铝载体。在氧化铝制备过程添加的模板剂多是表面活性剂等有机物[29-30]。Aguado 等[31]采用溶胶凝胶法以表面活性剂C16TMABr/C16TMACl 为模板剂在酸性介质中制备出了比表面积超过300 m²/g、孔容大于0.4 mL/g、孔径分布在4~15nm 的中孔分布 γ -Al₂O₃。刘岩等[32]以硝酸铝和尿素为原料，以表面活性剂聚异丁烯马来酸三乙醇胺和150SN 基础油的混合油为模板剂，采用超增溶胶团自组装法合成了纳米介孔氧化铝。研究显示随着模板剂含量增加，产物孔径、孔容均增大，而比表面积在模板剂含量在基准+10时最大，为411.4 m²/g，且模板剂含量过多或过少，比表面积均会下降。王鼎聪等[33]以硝酸铝和尿素为原料，以表面活性剂聚异丁烯马来酸三乙醇胺和150HVI 润滑油基础油的混合油为模板剂，采用超增溶胶团二次纳米自组装法合成纳米氧化铝，并以氧化铝为载体制备出大孔体积、高孔隙率的框架式渣油脱金属催化剂，评价实验结果显示了这种孔结构的氧化铝载体具有较高的容金属能力。

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，制备的材料具有粉体不易聚集、孔径分布集中、孔径可调、孔容和比表面积大等优点。

1.2 γ -Al₂O₃载体成型时调控孔结构

除了在氧化铝的前体拟薄水铝石合成中采取方法控制孔结构外，在拟薄水铝石捏合成型过程中引入容易分解或烧结的助剂或扩孔剂，也是有效调控 γ -Al₂O₃载体孔结构的方法。 1.2.1 扩孔剂法

由于拟薄水铝石的孔结构已基本定型，在捏合成型过程中加入扩孔剂调节孔结构具有一定的局限性，但此方法操作相对简单，因而应用广泛。扩孔剂按其作用可分为物理扩孔剂和化学扩孔剂两类。物理扩孔剂如炭黑、活性炭或有机高分子化合物等有利于大孔的形成，由于在煅烧过程中分解成气体而逸出，释放出原来占有的空间；而化学扩孔剂则是与拟薄水铝石发生化学作用，改变拟薄水铝石粒子大小和分散状态，生成较粗的二次粒子，达到增加氧化铝孔径的效果，该方法设备要求高，合成条件苛刻[34]。

物理扩孔剂主要包括活性炭、木屑及炭黑等无机物，或尿素、丙二醇甘油、三甘醇、三聚氰胺等有机物，或聚乙二醇、聚环氧乙烷、甲基纤维素、聚氧乙烯、聚丙烯酰胺、淀粉等水溶性有机聚合物。这些物质在焙烧过程中会分解逸出， γ -Al₂O₃载体中则会形成与扩孔剂粒子大小相当的孔，从而达到调控孔结构的效果。李广慈等[33]研究了4种不同扩孔剂对氧化铝载体孔结构的影响。研究认为，载体孔结构的变化一部分是由于高温使一部分孔壁烧结、坍塌而形成大孔，更主要的是因扩孔剂的脱除所产生的氧化铝粉颗粒间的间隙孔；经过比较发现扩孔剂分子的动力学直径越大，造孔效果越好；且扩孔剂的用量同时会影响到载体的比表面积。杨玉旺等[35]研究了铝溶胶油柱成型时加入一定量的扩孔

剂 a（一种有机胺）和扩孔剂 b（一种有机碱性聚合物）对氧化铝孔结构的影响。实验发现，随着扩孔剂 a+b 投入量的增加，载体孔体积增加，比表面积则有下降的趋势，且载体的孔分布呈双峰特征。实验合成的氧化铝载体的孔体积大于1.3 mL/g，比表面积150~220 m²/g，制备的催化剂在长链烷烃脱氢反应中的催化性能接近于国外同类产品。田志坚等[36]在氧化铝捏合过程中加入0.2%~3%的新型碳氟表面活性剂（全氟烷基乙氧基醚醇、全氟丁基磺酰氟等），使得氧化铝晶体粒子排列特性发生改变并形成较大的二次粒子，有利于形

成粗孔，有效改善了氧化铝的孔道结构；同时并引入了氟元素，在焙烧过程中氟可与氧化铝作用，有效提高载体的表面酸性，因此在负载活性金属时，能起到提高活性金属分散度以及金属负载量的作用。

使用扩孔剂方法调变 γ -Al₂O₃载体孔结构存在所得载体孔分布弥散、力学强度差等缺点。 1.2.2 低温烧结法

在 γ -Al₂O₃成型时添加烧结能力适中的低温烧结剂，调节烧结剂配方和加入量，使得氧化铝在较低温度下发生烧结反应，从而可有效地调控氧化铝的孔结构。胡大为等[37]在研究不同烧结剂对 γ -Al₂O₃载体物化性质的影响时发现，加入不同类型的烧结剂均能改进载体的孔体积及孔径，烧结能力适中的烧结剂有助于增加氧化铝的孔容和孔径；烧结能力较强的烧结剂则会导致比表面积大幅降低。其扩孔机理可解释为：烧结剂杂质离子能进入到 Al—O 键形成的网络中，并打断了 Al—O 之间的联接，形成断网，从而降低了 γ -Al₂O₃载体的表面张力，焙烧时孔壁塌陷导致孔径增大。此外，烧结剂高温下部分升华分解也会导致孔容增加。

低温烧结法是一种很有潜力调控载体孔结构的方法。 1.2.3 不同拟薄水铝石粉体混捏法

对于加氢处理催化剂来说，不但要考虑催化剂的加氢脱酸活性而且还要考虑其加氢脱金属能力，因此，这就要求催化剂具有合适的孔径分布。隋宝宽等[38]通过将适宜的小孔氧化铝粉体和大孔氧化铝粉体按照不同比例充分混捏成形，制备出具有特定孔径分布的加氢处理催化剂，评价结果表明此催化剂对高酸原油具有较好的脱酸性能和脱金属性能。赵愉生等[39]则是将两种或两种以上不同原料路线方法制备的拟薄水铝石干胶均匀混合、成形和焙烧处理后制得具有双峰孔结构，且大、小孔比例可在较大范围内调节的氧化铝载体。赵永祥等[40]采用碳化法制备的拟薄水铝石粉和硫酸铝法制备的拟薄水铝石分按照1：（0.1~5）混合，用复合酸作胶溶剂，在混捏过程加入锆、钛、硅、碱金属、碱土金属稀土金属及炭黑等物质，经成型、干燥、焙烧制得孔容0.4~1.2 mL/g、比表面积180~370 m²/g、孔径>100 nm的孔占总孔体积分数>90%的氧化铝载体，此载体特别适用于1,4-丁炔二醇二段加氢催化合成1,4-丁二醇催化剂的制备。

1.3 γ -Al₂O₃载体成型后调控孔结构

除在挤条成型时调变氧化铝孔结构外，成型后的 γ -Al₂O₃也可通过水热处理法和改变焙烧温度等手段达到调变孔结构的目的。 1.3.1 水热处理法

水热处理法也称水蒸气处理，具体来说就是将成型后的氧化铝在水蒸气存在下进行焙烧，是一种比较常用的化学扩孔法。水热处理过程中

氧化铝载体孔结构的变化主要原因是 γ -Al₂O₃发生了再水合过程, 生成了粒度较大的拟薄水铝石晶体, 从而形成了较大的颗粒间隙孔, 增大了载体的孔径, 且随着处理温度的升高, 孔径逐渐增大[41]。

刘百军等[42]在60 °C和80 °C低温下对 γ -Al₂O₃进行了不同时间的水热处理, 制备得到 γ - η -Al₂O₃双结构氧化铝载体, 其表面形态为均匀分散的球形小颗粒。此外, 在水热改性过程中, 载体的比表面积变化不大, 但平均孔径有所降低, 且分布更集中。李俊诚等[43]研究氧化铝水热改性时发现, 温和的中性水热环境(140 °C, 2 h)中处理 γ -Al₂O₃载体可改变载体表面微粒的排列方式, 将密堆积的 γ -Al₂O₃纳米颗粒转化为规则的 Al₁₀₀H 纳米片, 并使载体的比表面积由204.6 m²/g 显著增至244.7 m²/g, 同时平均孔径由8.2 nm 减小至7.0 nm。分析原因是中性温和的水热环境(140 °C)阻止了 γ -Al₂O₃载体表面生成的薄水铝石过度生长和深度扩孔, 从而避免了 γ -Al₂O₃载体比表面积和孔容的下降。李广慈等在处理温度140 °C时考察了水热处理时间对 γ -Al₂O₃载体孔结构的影响。研究发现, 随着处理时间的增加, 载体的孔体积和孔容均降低, 处理2 h 时, 对整体的扩孔效果最好。而李国印等[44]则在680 °C下经水热处理后, 氧化铝微孔最可几孔半径明显高移, 比表面积也大幅下降。分析原因是: 在高温水热条件下, 部分六配位铝首先发生水合生成 Al₂O₃·H₂O 脱离骨架发生迁移, 然后再失水, 从而改变了粒子间的堆积方式, 使得晶粒长大, 结构有序度增加。

γ -Al₂O₃的水热处理虽然可使得其孔结构和表面性质具有明显变化, 但高温酸、碱环境及较长处理时间常使薄水铝石 (Al₁₀₀H) 晶体过

度生长,进而导致 γ -Al₂O₃载体扩孔现象严重,比表面积和孔容大幅降低。因此,在 γ -Al₂O₃载体水热处理时必须避免薄水铝石(AlOOH)晶体的过度生长才能达

到既定调控孔结构的效果。 1.3.2 成型后焙烧温度的影响

使用水热处理和加入扩孔剂等方法可以有效调控 γ -Al₂O₃载体的孔结构,但在成型后,焙烧过程也是影响孔结构的重要因素之一。焙烧包括脱水、脱羟基、粒子烧结、分解或脱除挥发性物质及烧去有机物等过程,这些过程都影响着最终的 γ -Al₂O₃载体的孔结构。

李广慈等考察了不同焙烧温度下氧化铝孔结构的变化。随着焙烧温度的升高,平均孔径逐渐增加,温度每升高100 °C,大于20 nm的孔所占比例增加约5%;相应的比表面积逐渐下降。氧化铝整体孔径的增加主要是高温下较小的孔发生塌陷形成更大孔所致。李永祥等[45]研究了不同煅烧条件对活性氧化铝性能的影响。研究发现,随着煅烧温度的升高, γ -Al₂O₃含量增加,比表面积和孔容下降,当温度高于450 °C以后,含量基本不变,而比表面积和孔容仍呈现下降趋势。在煅烧温度为450 °C时可得到具有高比表面积和大孔容的氧化铝。此外,适当调节升温速率可完全除去小孔中的水分,从而消除结块及断裂现象。

因此,为保证氧化铝载体的性质,在其焙烧工序中必须控制适宜的焙烧温度和焙烧时间。 1.3.3 γ -Al₂O₃复合氧化物载体的制备

为改变 γ -Al₂O₃载体的孔结构和表面性质,通常会引入碱土金属和稀土金属氧化物。南军等[46]将成型后的 γ -Al₂O₃载体用含钛有机溶液(钛酸四丁酯)反复浸渍、干燥和焙烧制得 Al₂O₃-TiO₂复合氧化物载体,

并制得具有较高加氢活性和选择性的 Pd/Al₂O₃-TiO₂。γ-Al₂O₃载体经 TiO₂改性后，Pd/Al₂O₃-TiO₂催化剂的比表面积显著减小，孔体积和平均孔径也表现出类似的下降趋势。随着含钛溶液浸渍次数的增加，催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径逐渐减小。此外，TiO₂的加入还降低了载体的表面酸性，并使得 Pd⁰ 更易于被还原。此方法的缺点是操作过程复杂，多次浸渍容易降低催化剂的力学强度。

2 活性氧化铝表面酸性的调变

活性氧化铝是一种常用的固体酸催化剂载体，其酸性是由表面不完全配位的铝原子引起的[47]。氧化铝表面酸碱性取决于表面羟基数量和构型，前者与脱水温度有关，脱水温度越高，羟基数量越少；后者取决于与其相连的次表面层。次表面层的羟基与不同数量、不同配位形式的铝粒子相连，形成了强度不同的酸位。由于 γ-Al₂O₃载体表面的酸性中心既是催化反应的活性中心，也是反应的积碳中心，大分子烃类容易在载体表面的 L 酸中心上裂解缩合，产生焦炭，且酸中心的酸性越强越容易产生积碳。因此，氧化铝表面酸性强弱对载体表面金属分散及催化剂的抗积碳性能均有很大影响。目前，对 γ-Al₂O₃载体表面酸性的调变主要通过金属和非金属元素来处理的，且可按照不同的反应要求进行调变。

2.1 添加金属元素或金属氧化物

近年来，研究者们通过多种方式将碱金属、碱土金属及稀土金属元素或其氧化物引入到 γ-Al₂O₃载体中，以达到调节表面酸性的目的。

沈志虹等[48]通过添加 MgO 来调节 γ-Al₂O₃载体表面酸性，研究发

现加镁并不改变 γ -Al₂O₃载体表面的酸中心类型，只是减少了强 Lewis 酸中心。且随着 MgO 含量的增加， γ -Al₂O₃载体表面的强酸中心酸性位下降，基本呈线性关系，而并不影响到弱酸中心，可认为加入 MgO 只是中和了 γ -Al₂O₃载体的强酸性中心。

叶志良[49]研究了碱金属离子 (Li⁺、Na⁺、K⁺) 对 PtSn/Al₂O₃催化剂丙烷脱氢活性的影响。催化剂表征结果显示，碱金属离子均能中和催化剂表面部分酸中心，有效抑制了表面积炭，且碱金属离子的碱性越强，催化剂表面酸中心量越少。张涛等[50]研究认为锂的加入并不改变表面酸中心的类型，锂的作用不是除去表面所有的酸中心，而是通过与表面强酸中心作用使其向弱酸中心过渡，从而改变 γ -Al₂O₃载体表面的酸强度分布，进而有效抑制了表面积炭的形成。张一卫等[51]研究镧和钠对 PtSn/Al₂O₃催化剂丙烷脱氢活性的影响时发现，镧和钠的加入有助于降低催化剂表面的酸量，且随着镧添加量的增加，催化剂表面的酸量和酸强度进一步降低，降低了催化剂表面的积炭量。

在 γ -Al₂O₃载体中引入金属元素或金属氧化物，主要是调变氧化铝表面酸中心的数目和数量，进而降低载体表面酸性，减少积炭等副反应的发生以提高催化剂的选择性和稳定性。但缺点是经处理后载体表面的金属离子容易流失，对下游催化剂有不利影响。

2.2 添加非金属元素

除在 γ -Al₂O₃载体中引入金属元素调变表面酸性外，添加适量的非金属元素也可达到同样的目的，如氯、氟及磷等。

卤素对负载型金属催化剂的催化性能，尤其是对其表面酸性的影响，

许多研究者已使用多种方式对其进行了广泛研究。张迪倡等[52]研究氯元素对铂铈重整催化剂的影响时发现,氯的引入使得载体上原来酸强度较弱的酸中心的酸度增强,使大于100 kJ/mol 酸强度的酸中心酸量增加。刘常坤等[53]利用氟化胺浸渍 γ -Al₂O₃载体制备了氟化 γ -Al₂O₃,通过 NMR 和 FTIR 表征结果发现,氟改性后 γ -Al₂O₃载体表面上既存在 L 酸位又存在 B 酸位,L 酸的总量随氟含量的增加而减少,但其强度随之增加,且同时产生几种新的 L 酸位;B 酸酸量和强度在样品氟含量为 2%~3%间存在极大值。并对 F/ γ -Al₂O₃酸位形成机理进行了推测:随着氟的加入,由于其电负性较高,对氧化铝晶格的极化作用较强,削弱了 O—H 键的强度,因此增强了表面表面羟基的酸性(即增强了 B 酸强度),残余的 L 酸位强度也因氟的诱导效应而增强。氟处理是增强氧化铝酸性的有效方法,但过度的氟处理会破坏氧化铝的结构,同时也会破坏新形成的 B 酸位,使得强酸峰减弱[54]。

磷也是调变 γ -Al₂O₃载体表面酸性常用的非金属元素。梁顺琴等[55]研究了磷掺杂氧化铝载体对裂解汽油二段加氢催化剂性能的影响。研究发现,采用磷掺杂拟薄水铝石制得了比表面积较高、中孔丰富、孔分布窄、粒度均匀的裂解汽油二段加氢催化剂载体材料,且载体掺杂 P 后,载体酸量明显提高,这有助于金属分散度的提高。性能评价实验证明,磷掺杂 γ -Al₂O₃载体负载催化剂不但具有更适中的酸性,不容易结焦,而且能显著提高催化剂的加氢选择性和稳定性。潘惠芳等[56]在研究磷改性对 γ -Al₂O₃的酸性调变和积炭行为时发现,随着磷含量的增加,强酸量逐渐降低;中强酸量变化呈峰形曲线;弱酸量和总酸量呈谷形曲线,

其峰谷对应的磷含量均在0.75%左右。磷的加入可有效调变 γ -Al₂O₃酸量和酸强度分布。Stanislaus 等[57]及唐爱军等[58]对 γ -Al₂O₃载体中引入磷的研究也得出相似的结论。

其它调节 γ -Al₂O₃载体表面酸性的方法还有很多种,如胡大为等[37]提出的低温烧结剂法,除能够调变 γ -Al₂O₃载体孔结构外,加入烧结剂还能使得载体表面的酸量和酸强度都大幅度降低,这无疑有利于提高催化剂的抗烧结能力;还有就是在对 γ -Al₂O₃载体进行水热处理也会降低表面酸性[34]等。

3 活性氧化铝水热稳定性

活性氧化铝因其独特的孔结构及表面性质作为负载型催化剂载体在催化领域得到了广泛应用,其中有相当一部分催化反应是在水热环境中进行的,如胺化、水合、脱水、氧氯化、羰基化、催化燃烧及甲烷选择催化氧化等反应。在低温催化反应过程中, γ -Al₂O₃载体在水热条件下可发生再水合现象, 100 °C 以下形成产物湃铝石, 100~110 °C 水合产物是湃铝石和薄水铝石的混合物, 110 °C 以上的高温下, γ -Al₂O₃载体会发生高产物是薄水铝石[59]; 温烧结以及相变而造成载体比表面积大幅下降、孔结构破坏或催化剂失活等问题。此外, 水蒸气的存在会持续与氧化铝进行水合反应, 促使氧化铝颗粒间 Al—O—Al 桥键不断形成, 也会加剧表面烧结引起比表面积锐减并导致催化剂失活。因此, 制备出适用于水热环境下催化反应的高水热稳定性 γ -Al₂O₃载体具有重要意义。

3.1 γ -Al₂O₃载体热稳定性的调控

围绕活性氧化铝热稳定性问题，学者们开展了广泛研究。氧化铝发生烧结和相变的机理是由于其体相中存在很多四面体和八面体的空位，同时表面铝粒子配位不饱和，在高温和水蒸气存在时，这些空位变得很活泼，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 α 相。因此，采取改进制备工艺、添加稳定剂以及生成新物质等手段“钝化”氧化铝的表面活性可有效阻滞其烧结和相变。

3.1.1 制备工艺

通过改进和完善制备工艺可调变氧化铝颗粒的结构和形态，减少比表面积损失。赫崇衡等[60]采用溶胶凝胶法、浸渍法和共沉淀法3种不同方法并在1000 °C的空气和水蒸气制备了 γ -Al₂O₃样品，存在下考察了 γ -Al₂O₃的烧结行为。经过比较发现，溶胶凝胶法制备样品对提高 γ -Al₂O₃的微孔稳定性及抗烧结性有明显的促进作用，浸渍法和共沉淀法次之。此外，烧结动力学研究发现溶胶凝胶法和浸渍法制备的载体的烧结机理为体积扩散过程，而共沉淀法制备的载体则是表面扩散机理。赵永祥等[61]采用分步浸渍法引入二氧化硅和金属氧化物改性氧化铝。经氢水热处理后发现，改性后的氧化铝有效抑制了再水合过程的发生，提高了水热稳定性。

近年来，微乳液法在制备高热稳定性氧化铝方面得到广泛应用[62-64]。所谓微乳液法，就是将两种互不相溶的溶剂在表面活性剂作用下形成微乳液，在微泡中经成核、聚集和热处理后制得纳米粒子的方法。Wang 等[65]以硝酸铝水溶液为水相、环己烷为油相、正硅酸四乙酯（TEOS）为 Si 源、聚乙二醇辛基苯基醚为表面活性剂、正己烷为助表面活性剂，通过反相微乳液法制备了 Si 改性的氧化铝，将其作钯催化

剂的载体，结果发现当 Si 含量为5%~6%时，此改性氧化铝热稳定性能最佳，经1200 °C焙烧2 h 后比表面积仍达159 m²/g。

因此，通过完善制备 γ -Al₂O₃工艺可提高氧化铝的热稳定性，但像溶胶凝胶法、微乳液法等存在操作繁琐、后期处理过程要求苛刻、难以实现工业化生产等问题。

除了改进制备工艺外，通过引入稳定剂来抑制氧化铝颗粒的烧结、稳定氧化铝晶形结构和提高相变温度也是提高氧化铝载体热稳定性的重要方法，并且是目前研究和应用最多的方法。能用于改善 γ -Al₂O₃载体热稳定性的稳定剂大致可分为稀土金属氧化物、碱土金属氧化物、非金属氧化物及其它氧化物等4类，但稳定机理各不相同。

3.1.2 添加金属或其氧化物稳定剂

稀土元素 La、Ce、Yb 及 Pr 都能稳定氧化铝的结构，其中最常用的是 La 和 Ce。刘晓军等[66]通过

在氧化铝中添加[La(EDTA)]制备了高比表面积、高热稳定性的活性氧化铝。[La(EDTA)]添加量为1%的氧化铝在1200 °C焙烧1 h 后其比表面积仍达宋硕等[67]研究 La 改性 Al₂O₃载体时发150.36 m²/g。

现在，La 的添加不但增加了 Al₂O₃载体的热稳定性，而且还能有效促进 Pd 的分散，改善了催化剂的反应性能。卢伟光等[68]对氧化铝载体的烧结动力学研究发现，氧化铝的烧结机理为体相扩散，加入稀土元素有效地阻止了氧化铝颗粒内的体相扩散。溶胶过程中加入的 La 和 Ce 均保护了氧化铝的表面羟基，有效抑制了烧结和相变，且延缓了高温处理对孔结构的破坏速率，因此高温焙烧后仍具有较高的比表面积和孔

容。但镧改性样品的效果略好于铈改性样品。此外，稀土金属氧化物的添加量会显著影响氧化铝的热稳定性，过高或过低均会降低氧化铝的热稳定性[69]。

碱土金属 Ba、Sr[70]、Ca、Mg[71]也同样能够稳定 Al₂O₃的结构，目前研究最多的是 Ba。王军威等[72]研究发现高温下钡改性样品中有 β -Al₂O₃结构的六铝酸盐 (Ba_{0.6}Al₂O₃) 存在，稳定了氧化铝的结构。其他一些研究者[73-74]也得出了类似的结论。但刘勇等[75]研究发现，氧化铝前体形态的不同对 BaO 的稳定作用有很大影响，并认为六铝酸盐的形成很可能不是 Al₂O₃高温稳定的原因。刘东艳等[76]也认为铝酸盐的生成不是提高氧化铝稳定性的根本原因，碱土金属的稳定作用是其分散态的氧化物抑制了氧化铝的烧结和相变。

此外，添加其它金属氧化物也能改善 γ -Al₂O₃载体的热稳定性。如田久英等[77]通过溶胶凝胶法制备制备了钇修饰的氧化铝载体。研究发现，钇的添加能够抑制氧化铝的相变，且降低了氧化铝的微孔烧结和比表面积下降的速度，从而提高了氧化铝的高温热稳定性。

3.1.3 添加非金属或其氧化物稳定剂

在氧化铝载体中加入稀土和碱土金属氧化物在高温无水条件下能有效抑制烧结和相变，但在含有水蒸气的情况下，由于氧化铝表面羟基间的脱水会使表面氧化铝颗粒不断长大，从而发生烧结，此时稀土、碱土金属改性效果就不太明显。SiO₂的稳定机理是通过消除 Al₂O₃表面羟基从而阻止 γ -Al₂O₃进一步晶化，因此，添加 SiO₂可有效解决此问题。Labalme 等[78]认为 SiO₂的高温稳定作用主要原因是 Al₂O₃表面的

Al—OH 被结构相对稳定的 Si—OH 取代，并在脱羟基过程中形成 Al—O—Si 或 Si—O—Si 桥进而消除了 Al₂O₃表面的阴离子空穴。牛国兴等[79]通过不同 Si/Al 比对 γ -Al₂O₃热稳定性的影响。研究发现，焙烧温度小于1000 °C时，样品的比表面积随着 Si/Al 摩尔比增加而增加；但焙烧温度为1200 °C时，样品的比表面积则会在 Si/Al 摩尔比为4%时达到最大值，这表明 SiO₂的存在能提高 γ -Al₂O₃载体的热稳定性，但过量的 Si 却会不利于高温稳定 γ -Al₂O₃的结构。

除 SiO₂外，在 γ -Al₂O₃中加入磷也能起到提高热稳定性的作用。李殿卿等[80]根据氧化铝的烧结和相变的机理，在其表面上引入磷酸根离子或磷酸氢根离子制备了磷改性的氧化铝。水热环境下磷改性氧化铝的比表面降低速率远低于未改性的氧化铝；相关表征表明，磷酸根或磷酸氢根与氧化铝表面在高温下反应后均以磷酸根形式与氧化铝表面结合，并没有与氧化铝反应生成磷酸铝相。因此，磷改性只是减少氧化铝表面羟基数量并改变了其表面结构，防止了孔道的烧结和相变，从而提高了氧化铝的水热稳定性。王燕鸿[81]研究了磷掺杂对活性氧化

铝的性能与结构的影响。研究发现，磷改性不但可调变氧化铝的表面酸性，还可提高 γ -Al₂O₃载体的水热稳定性。

由于 La、Ba、Si 等稳定氧化铝结构的机理不尽相同，因此存在多组分协同改性进一步提高

牛国兴等[79]研究发现只 γ -Al₂O₃结构稳定性的可能。

有 La 与 Ba、La 与 Si 的两种元素在成胶过程中同时加入，才能起到协同改性进一步提高氧化铝热稳定性的效果。龚茂初等[82]使用溶胶-

凝胶法制备了 La-Ba 改性的活性氧化铝，在 1100 °C 下煅烧 20 h

好于 La 单独改性的 69.8 后，比表面积为 100.8 m²/g，m²/g。

此外，利用聚硅氧烷或硅烷化合物对氧化铝载体表面进行处理也提高热稳定性。比如，Wan 等[83]将氧化铝载体浸泡在聚硅氧烷水溶液中，经干燥、焙烧后可制得具有较高热稳定性的载体；且聚硅氧烷的最佳负载量为 4%~15%（按照氧化铝载体中

。 SiO₂的质量分数计）

3.2 γ -Al₂O₃载体抗水合性能的调控

当 γ -Al₂O₃载体用于含水或有水生成的催化过程时，均会发生再水合现象，造成催化剂强度下降，致使其比表面积大幅下降甚至使催化剂产生不可逆失活。纵秋云等[84]研究了耐硫变换催化剂载体的抗水合性能。研究发现， γ -Al₂O₃载体在水存在的环境下不可避免地发生再水合反应。由于其水合产物 Al(OH)₃在微孔中析出并堵塞反应孔道，致使催化剂的宏观活性迅速下降。此外，MgAl₂O₄载体的抗水合性能远高于 γ -Al₂O₃载体。张俊等[85]考察氧化铝载体的水合、烧结实验发现，引入 MgO 能够增加氧化铝载体的热稳定性，并能抑制其烧结，当 MgO 质量分数为 0.5% 时， γ -Al₂O₃载体的抗水合性能最佳。

4 结 语

近年来， γ -Al₂O₃载体在化工催化等领域得到了广泛应用，这对其物化性质的要求也越来越高。对负载型催化剂来说，控制载体合适的孔径分布与比表面积、适量的表面酸性及较高的水热稳定性是其目标。因此，如何让 γ -Al₂O₃载体的宏观和微观性质相匹配是十分重要的。

γ -Al₂O₃载体今后的研究重点有以下几个方面。

(1) 将 γ -Al₂O₃载体制备方法与其孔结构、表面性质和水热稳定性的调控有机结合起来, 实现 γ -Al₂O₃载体物化性质具有针对性的控制。

[15] 程昌瑞. 重油加氢脱氮催化剂的研制 1. 载体氧化铝的 pH 摆动法制备[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30 (4): 39-42.

[16] 王广建, 刘晓娜, 刘光彦, 等. 孔径可控纳米 Al₂O₃载体的制备研究[J]. 化工技术与开发, 2010, 39 (8): 1-4.

[17] 揭嘉, 王玉林, 杨运泉, 等. 大孔体积、超高比表面积 γ -Al₂O₃的制备与表征[J]. 石油化工, 2008, 37 (8): 793-796.

[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): 80-82.

[19] 蔡卫权, 李会泉, 张懿. H₂O₂沉淀铝酸钠溶液法制备大孔容纳米 γ -Al₂O₃纤维粒子[J]. 化工学报, 2004, 55 (12): 1976-1981. [20] Xu Benjing, Long Jun, Tian Huiping, et al. Synthesis and characterization of mesoporous γ -alumina templated by saccharide molecules[J]. Catalysis Today, 2009 (147S): S46-S50.

[21] 王春明, 王培, 王晖, 等. 大比表面积 γ -Al₂O₃的制备及辅助剂蔗糖的用量对 γ -Al₂O₃织构的影响[J]. 催化学报, 2005, 26 (9): 797-802.

[22] 温景姣, 赵瑞虹, 郭奋, 等. 无机铝盐制备有序介孔氧化铝及其表征[J]. 北京化工大学学报, 2008, 35 (6): 17-20.

[23] Trimm DL, Stanislaus A. The control of pore size in alumina

catalyst supports: A review[J]. Appl. Catal., 1986 (21): 215-238.

[24] Von Thienen, Sinn Hansjorg. Alumium oxide masses with very narrow pore radius distribution: US, 6129904 [P]. 2000-10-10. [25]

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. [26] 杨清河, 李大东, 庄福成, 等. (NH₄)₂CO₃对氧化铝孔结构的影响。

[J]. 催化学报, 1999, 20 (2): 139-144.

[27] 顾伟伟. 凝胶法制备改性活性氧化铝的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.

[28] 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.

[29] Joo Hyun Kim, Kyeong Youl Jung, Kyun Young Park, et al. Characterization of mesoporous alumina particles prepared by spray pyrolysis of Al(NO₃)₃·9H₂O precursor: Effect of CTAB and urea[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 128: 85-90.

[30] Liu Qian, Wang Aiqin, Wang Xiaodong, et al. Morphologically controlled synthesis of mesoporous alumina[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 100: 35-44.

[31] Aguado J, Escola J M, Castro M C, et al. Sol-gel synthesis of mesostructured γ -alumina templated by cationic surfactants[J].

Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 83: 181-192. [32] 刘

岩, 商丽艳, 李艳, 等. 纳米氧化铝载体的制备与孔性质研究[J]. 石

油化工高等学校学报, 2010, 23 (2): 13-16.

[33] 王鼎聪, 刘纪端. 贯穿性框架式渣油脱金属催化剂氧化铝载体的研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41 (1): 31-35.

[34] 孙素华, 王纲, 王永林. 不同扩孔方法对氧化铝载体物化性质的影响[J]. 工业催化, 2001, 9 (1): 62-64.

[35] 杨玉旺, 李凯荣, 杨祖润, 等. 活性氧化铝载体的扩孔研究[J]. 石油化工, 2002, 31 (11): 913-916.

[36] 田志坚, 蒲延芳, 徐云鹏, 等. 改性氧化铝载体和由该载体制成的加氢催化剂及制备方法: 中国, 101590433 A[P]. 2008-5-29. [37] 胡大为, 杨清河, 聂红, 等. 活性氧化铝载体的扩孔及改性[J]. 石油化工与炼制, 2004, 35 (8): 46-48.

[38] 隋宝宽, 赵愉生, 刘喜来. 一种加氢处理催化剂及其制备方法:

(2) 自组装法是一种有效调节 γ -Al₂O₃载体孔

结构的方法, 但其作用机理仍待研究, 因此, 研究其机理和开发出新型模板剂是 γ -Al₂O₃载体未来研究的重要方向。

(3) γ -Al₂O₃载体制备是一复杂过程, 各种影响因素相互制约, 因此在孔结构调控的同时应注意其引起的负面影响。

(4) 根据 γ -Al₂O₃载体烧结和相变的机理, 开发出新型热稳定剂以及研究不同金属间协同调变作用, 以进一步提高其稳定性。

随着对 γ -Al₂O₃载体物化性质研究的深入, 相信会研发出更多品种、更好品质的 γ -Al₂O₃载体被应用于催化过程。

参 考 文 献

- [1] 张明海,张宴清. X射线高温衍射法对氧化铝晶相转变的研究[J]. 石油炼制, 1979 (11): 56-75.
- [2] 商连第,王宗兰,揣效忠,等. 八种晶型氧化铝的研制与鉴别[J]. 化学世界, 1994 (7): 346-350.
- [3] 郭秋宁. 活性氧化铝的性质、制备与应用[J]. 广西化工, 1996, 25 (4): 31-34.
- [4] Takashi O, Yoichi M, Tsunehiro T, et al. Lewis acid-modified meso-porous alumina : A new catalyst carrier for methyltrioxorhenium in metathesis of olefins bearing functional groups[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2007, 692 (1-3): 554-561.
- [5] Paglia G, Buckley C E, Rohl A L, et al. Boehmite derived γ -aluminasystem. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase , γ -alumina[J]. Chem. Mater., 2004, 16 (2): 220-236. [6] Paglia G, Buckley C E, Udovic T J, et al. Boehmite derived γ -alumina system. 2. Considering of hydrogen and surface effects[J]. Chem. Mater., 2004, 16 (10): 1914-1923.
- [7] Zhang Y. A new preparation method of bimodal catalyst support and its application in Fischer-Tropsch synthesis[J]. Topics in Catalysis, 2003, 26 (1-4): 129-137.

[8] 朱洪法. 催化剂载体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980. [9] 李大东. 控制氧化铝孔径的途径[J]. 石油化工, 1989, 48 (7): 488-494.

[10] 张永刚, 闫裴. 活性氧化铝载体的孔结构[J]. 工业催化, 2000, 8 (6): 14-18.

[11] 赵炎. 氧化铝(拟薄水铝石)的孔结构研究[J]. 工业催化.

[12] 杜明仙, 翟效珍, 李源, 等. 高比表面积窄孔分布氧化铝的制备 I. 沉淀条件的影响[J]. 催化学报, 2002, 23 (5): 465-468. [13]

Hellgardt K, Chadwick D. Effect of pH of Precipitation on the preparation of high surface area aluminas from nitrate solutions[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37: 405-411.

[14] 卞龙春, 张保才, 卢军, 等. 以拟薄水铝石为铝源合成中孔氧化铝[J]. 工业催化, 2010, 18 (3): 36-39.

中国, 101492612 [P]. 2008-01-23.

[39] 赵愉生, 王家寰, 王志武, 等. 双峰孔结构氧化铝载体的制备: 中国, 1120971 [P]. 1994-10-19.

[40] 赵永祥, 梁旭, 杨学英, 等. 一种氧化铝载体及其制备方法: 中国, 101322949 [P]. 2008-07-18.

[41] Stanilous A, Al-Dolama K, Absi-Haalabi M. Preparation of a large alumina-based HDM catalyst by hydrothermal treatment and studies on pore enlargement mechanism[J]. Journal of Molecular Catalysts A: Chemical, 2002, 181 (1-2): 33-39.

[42] 刘百军, 张金霞, 方维平, 等. 氧化铝载体的水热改性研究[J].

工业催化, 2006, 14 (11): 56-59.

[43] 李俊诚, 向兰, 冯旭, 等. 水热改性对氧化铝载体织构和表面性质的影响[J]. 无机化学学报, 2005, 21 (2): 212-216.

[44] 李国印, 支建平, 张玉林. 活性氧化铝孔结构的控制[J]. 无机化学学报, 2007, 23 (4): 563-568.

[45] 李永祥, 刘天生, 高建峰. 煅烧条件对制备 γ -Al₂O₃的影响[J]. 华北工学院学报, 2004, 25 (4): 277-280.

[46] 南军, 谢海峰, 柴永明, 等. 一种 TiO₂修饰的 Pd/Al₂O₃选择性加氢用催化剂的研究[J]. 催化学报, 2005, 26 (8): 672-676. [47] 赵琰. 氧化铝、改性氧化铝及硅酸铝的酸性特征[J]. 工业催化, 2002, 10 (2): 54-58.

[48] 沈志虹, 潘慧芳, 徐春生. 镁对 γ -Al₂O₃表面酸性及积碳性能的影响[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1995, 19 (3): 79-82. [49] 叶志良. 碱金属离子对 Pt-Sn/Al₂O₃催化剂丙烷脱氢活性的影响[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3 (9): 7-10.

[50] 张涛, 葬璟龄, 胡爱华, 等. 锂对于 γ -Al₂O₃表面酸中心的调变作用及其积碳性能的影响[J]. 催化学报, 1990, 11(5): 341-347. [51]

张一卫, 周钰明, 叶志良, 等. 镧对 PtSnNa/Al₂O₃催化剂丙烷脱

氢反应性能的影响[J]. 现代化工, 2006, 26 (2): 33-36, 38. [52] 张迪倡, 戚杰, 杜崇敬, 等. 氧化铝载体表面酸性对铂铈重整催化剂催化性能的影响[J]. 石油学报, 1993, 9 (1): 34-40. [53] 刘常坤, 叶朝辉. 氟化 γ -Al₂O₃表面酸性的 NMR 和 FTIR 表征[J].

高等学校化学学报, 2002, 23 (10): 1952-1955.

[54] 夏建超, 毛东森, 陶伟川, 等. 氟改性对氧化铝酸性及催化性能的影响[J]. 石油化工, 2005, 34 (增刊): 445-446.

[55] 梁顺琴, 颀伟, 吴杰, 等. 磷掺杂氧化铝载体对裂解汽油二段加氢催化剂性能的影响[J]. 现代化工, 2010, 30 (5): 63-65. [56] 潘惠芳, 唐爱军, 李丙兰, 等. 磷改性 γ -Al₂O₃的酸性调变和积炭行为[J]. 石油学报: 石油加工, 1996, 12 (3): 1-8.

[57] Stanislaus A, Al-Dolama K, Absi-Haalabi M. Effect of phosphorus on the acidity of γ -alumina and on the thermal stability of γ -alumina supported nickel-molybdenum hydrotreating catalysts[J]. Appl. Catal., 1988 (39): 239-253.

[58] 唐爱军, 潘惠芳, 沈志虹. 磷改性对 γ -Al₂O₃物化性能的影响[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 1995, 19 (6): 84-87.

[59] 黄伟莉, 刘百军, 孙发民, 等. 拟薄水铝石脱水产物在较低温度下的再水合过程研究[J]. 工业催化, 2004, 12 (10): 44-48. [60] 赫崇衡, 郭杨龙, 汪仁. 制备方法对载体水热稳定性的影响[J]. 石油化工, 1998, 27 (1): 27-30.

[61] 赵永祥, 徐亚琳, 李海涛, 等. 一种高水热稳定性氧化铝载体及其制备方法: 中国, 10178604 A [P]. 2010-07-28.

[62] Wang X H, Lu G Z, Guo Y, et al. Preparation of high thermal-stable alumina by reverse microemulsion method[J]. Mater. Chem. Phys., 2005, 90 (2-3): 225-229.

- [63] 卢冠中, 王晓红, 郭耘, 等. 一种制备耐高温高比表面氧化铝及含铝复合氧化物的方法: 中国, 1528667 [P]. 2003-10-15. [64] 黄可龙, 尹良果, 刘素芹. 反相微乳液法制备纳米 Al₂O₃颗粒及其形成反应机理的研究[J]. 化学学报, 2007, 65 (4): 310-314. [65] Wang X H, Guo Y, Lu G Z, et al. An excellent support of Pd catalyst for methane combustion: Thermal-stable Si-doped alumina[J]. Catalysis Today, 2007, 126 (3-4): 369-374.
- [66] 刘晓军, 于海燕, 杨毅宏, 等. 高温活性氧化铝的制备[J]. 矿业工程, 2008, 28 (6): 84-86.
- [67] 宋硕, 戴伟, 朱警, 等. La 改性 Al₂O₃载体负载 Pd 碳二馏分选择加氢催化剂的表征[J]. 石油加工, 2004, 33 (3): 197-201. [68] 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.
- [69] Kimura M, Ozawa M, Isogai A. Alumina catalyst supports: US, 4722920 [P]. 1988-02-02.
- [70] 刘勇, 陈晓银, 牛国兴, 等. 锶改性对 γ -Al₂O₃的高温热稳定作用[J]. 催化学报, 2000, 21 (2): 121-124.
- [71] 张俊, 王俊杰, 方贤深. 氧化铝载体的水合、烧结实验研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6 (2): 45-47.
- [72] 王军威, 徐金光, 田志坚, 等. Ba、Mn 对 Al₂O₃热稳定性和甲烷催化燃烧活性的影响[J]. 物理化学学报, 2002, 18 (11): 1018-1022.
- [73] Rossignol S, Kappenstein C. Effect of doping elements on the

thermal stability of transition alumina International[J].
Journal of Inorganic Materials, 2001, 3 (1): 51-58.

[74] Aria H, Machida M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high temperature catalytic combustion[J]. Appl. Catal., 1996 (138): 161-176.

[75] 刘勇, 陈晓银, 牛国兴, 等. 胶凝对氧化钡改性的氧化铝热稳定性的作用[J]. 催化学报, 1999, 20 (6): 664-666.

[76] 刘东艳, 张园力, 王桂香, 等. 碱土金属修饰 Al₂O₃的表面热稳定性[J]. 物理化学学报, 2001, 17 (1): 1036-1039.

[77] 田久英, 卢菊生, 吴宏, 等. 溶胶-凝胶法制备钇修饰氧化铝载体的热稳定性研究[J]. 稀土, 2010, 31 (1): 30-34.

[78] Labalme V, Beguin B, Gaillard F, et al. Characterisation and acid properties of some modified combustion catalysts: Pt/alumina with barium and Pt/zirconia with yttrium[J]. Appl. Catal. A: General, 2000, 192 (2): 307-316.

[79] 牛国兴, 何坚铭, 陈晓银, 等. 不同添加物和制备方式对 Al₂O₃热稳定性的影响[J]. 催化学报, 1999, 20 (5): 535-540. [80] 李殿卿, 段雪, 王媛, 等. 一种高水热稳定性球形氧化铝及其制备方法: 中国, 1958456 A [P]. 2006-10-27.

[81] 王燕鸿. 磷掺杂对活性氧化铝性能与结构的影响及机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.

[82] 龚茂初, 章杰, 林之恩, 等. 耐高温高比表面氧化铝的制备及

性质——添加钡与镧的协同作用对氧化铝稳定性的影响[J]. 高等化学学报, 2002, 23 (5): 947-949.

[83] Wan C Z, Dettling J C. Stabilized alumina catalyst support coatings: US, 4677095 [P]. 1987-06-30.

[84] 纵秋云, 郭建学, 毛鹏生. 耐硫变换催化剂载体抗水合性能的研究[J]. 化肥设计, 1999, 37 (4): 8-10.

[85] 张俊, 王俊杰, 方贤深. 氧化铝载体的水合、烧结实验研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6 (2): 45-47.