

综述

球形 γ - Al_2O_3 孔结构及其水热稳定性调控策略

莫雨凡¹, 李慧玉¹, 唐平贵^{1*}, 冯拥军^{1*}, 刘航², 靳凤英², 李滨²

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

摘要: 负载型催化剂广泛应用于石油化工和精细化工等重要领域, 其中载体作用极为关键。多孔球形氧化铝载体具有晶型众多、孔结构优异、化学性质稳定等优点, 在工业载体中所占份额最大, 然而其性能与相应的孔结构及其水热稳定性息息相关。该文总结了国内外在球形 γ - Al_2O_3 孔结构及其水热稳定性调控策略方面的研究进展, 着重从球形 γ - Al_2O_3 前驱体、油氨柱成型过程及其后处理三方面分析了载体孔结构调控规律, 从氧化铝孔结构水热稳定性调控机制及其增强手段, 如表面羟基钝化和 γ - Al_2O_3 含量总结了其调控策略, 对国内高端球形氧化铝工业载体的未来发展提出了建议。

关键词: 球形氧化铝; 孔结构; 水热稳定性; 调控策略; 载体

中图分类号: O643.36; TQ133.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 09-1870-07

Pore structure and hydrothermal stability control strategies of spherical γ - Al_2O_3 carrier

MO Yufan¹, LI Huiyu¹, TANG Pinggui^{1*}, FENG Yongjun^{1*},
LIU Hang², JIN Fengying², LI Bin²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029, China; 2. CNOOC Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

Abstract: Supported catalysts have been widely used in important fields such as petrochemicals and fine chemicals, in which the carrier plays an important role. Porous spherical alumina carrier accounts for the largest share in industrial carriers due its numerous crystal forms, excellent pore structure, and stable chemical properties. However, its performance is closely related to the corresponding pore structure and hydrothermal stability. Herein, the recent research progress, home and abroad, on the pore structure and the corresponding hydrothermal stability control strategies of spherical alumina was summarized, with the pore structure regulation rules analyzed from the aspects of Al_2O_3 precursor, oil ammonia column forming process, and post-treatment, while regulation strategies from regulation mechanism and enhancement methods of alumina pore structure hydrothermal stability, such as surface hydroxyl passivation and γ - Al_2O_3 content. Some suggestions were put forward for the future development of domestic high-end spherical alumina industrial carriers.

Key words: spherical alumina; pore structure; hydrothermal stability; control strategies; carriers

催化剂是石油化工行业的“芯片”, 负载型催化剂占比>70%, 载体作用极为关键^[1]。在负载型催化剂中, 载体质量占比>70%, 其主要作用是高效分散和稳定固载活性组分, 并提供适宜的机械强度和传

质扩散通道等。氧化铝因化学性质、物理性质和孔结构的特殊性, 其作用和产业地位无法替代, 在工业载体中所占份额最大。氧化铝晶型众多, 晶型不同则其堆密度、热稳定性、表面性质以及孔道结构

收稿日期: 2023-07-12; 定用日期: 2023-10-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230575

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFA1503400); 中央高校业务经费项目(JD2325)

作者简介: 莫雨凡(1996—), 男, 博士生, E-mail: 2020400231@mail.buct.edu.cn。联系人: 唐平贵(1981—), 男, 副教授, E-mail: tangpg@mail.buct.edu.cn; 冯拥军(1976—), 男, 教授, E-mail: yjfeng@mail.buct.edu.cn。

等参数差异较大^[2]。中国是氧化铝生产和消费大国, 而非产业技术强国^[3-4]。据统计, 2022年中国氧化铝产量 $>7.8 \times 10^7$ t, 但是集中在中低端, 主要受其晶相纯度、孔结构等限制。

在工业应用中, γ 型多孔球形载体不仅具有表面活性和酸性较强等特点, 还因其点对点相接触, 易于在反应床中装填和分散等优势, 广泛应用于铂重整、烷烃脱氢等重要石油化工过程^[5]。球形 γ - Al_2O_3 载体主要利用拟薄水铝石前驱体表面易胶溶特性, 通过油氨柱或机械挤出等方式成型, 并在适宜温度焙烧所得, 因此, 其孔结构和性质与对应前驱体及其成型过程息息相关。

该文总结了国内外在球形氧化铝孔结构及其水热稳定性调控策略方面的研究进展, 以期为国内球形氧化铝行业发展提供参考和有益借鉴。

1 球形 γ - Al_2O_3 载体调控要素

在不同催化反应体系中, 反应物、中间体及产物等尺寸各异, 其反应活性和选择性主要取决于载体的孔结构, 如比表面积、孔容及孔径。

通常, 在比表面积相当条件下, 孔径尺寸及其分布非常关键, 因此, 针对不同反应体系精准设计和调控载体孔径大小及其分布至关重要^[6-8]。适宜的孔径大小及其分布不仅有利于促进催化剂活性物种的可接近性, 而且能显著提高催化剂的有效比表面积, 从而大幅度改善反应的活性与选择性, 如图1所示^[9-10]。

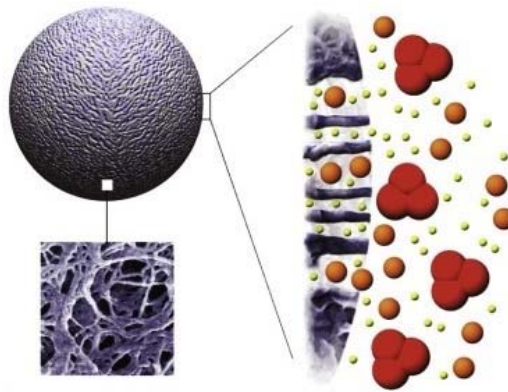


图1 孔径对反应物的位阻效应示意图^[9-10]

Fig. 1 Schematic diagram of steric hindrance effect of pore size on reactants^[9-10]

另外, 在催化剂使用过程中, 特别是水热环境下, 载体孔结构遭到破坏而严重影响催化剂的催化性能, 甚至减少其使用寿命。例如: 在铂重整工艺过程中, 催化剂需在 600 °C 且有微量水蒸气条件下频繁再生除积炭, 在再生过程中, γ - Al_2O_3 极易水合, 导致孔结构塌陷和比表面积快速下降, 从而使催化剂失活。因此, 载体孔结构的水热稳定性是另一个关键要素^[11]。

图2为 γ - Al_2O_3 的脱水与水合过程示意图^[12], 拟薄水铝石前驱体表面的部分羟基脱水形成 Al—O—Al 结构, 进而生成 γ - Al_2O_3 , 但在高温水蒸气下, 反应逆向进行, 水分子吸附在 γ - Al_2O_3 表面, 再进一步反应转变为表面羟基而发生水合, 导致 γ - Al_2O_3 表面性质、孔结构等特性发生改变, 影响其水热稳定性^[13]。

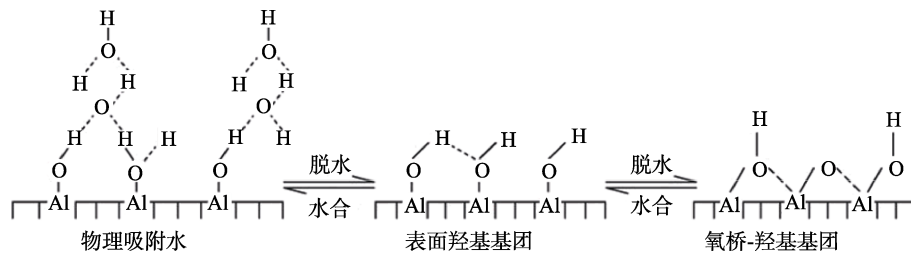


图2 γ - Al_2O_3 脱水与水合过程示意图^[12]

Fig. 2 Schematic diagram of γ - Al_2O_3 dehydration and hydration process^[12]

2 球形氧化铝载体孔结构调控策略

球形 γ - Al_2O_3 载体的孔道主要来源于前驱体自身孔及其颗粒间堆积、成型过程表面胶溶黏结以及焙烧过程, 因此, 其孔结构调控主要从前驱体、成型过程及其后处理入手。

2.1 前驱体孔结构调控

拟薄水铝石是氧化铝载体的主要前驱体之一, 主要由醇铝法、共沉淀法(含双铝法)、炭化法等制备得到。依据晶体成核和生长理论, 其孔结构与微

晶的成核和生长速率相关。因此, 主要是调控原料的初始浓度、反应温度等关键参数。

醇铝法是醇铝如异丙醇铝等一步水解制备拟薄水铝石的方法, 因为醇高选择性与铝反应生成醇铝而不与其他过渡金属如伴生矿铁反应, 并通过蒸馏进行提纯, 所以醇铝法水解产物具有纯度高、晶型好等优点^[14]。在一定范围内, 多余的水分子在氢键作用下吸附在胶体颗粒表面, 相互之间产生桥接, 在后续干燥过程中收缩, 拉近颗粒间距, 促进颗粒团聚和生长; 当用水量继续增加时, 对

醇铝的稀释作用将超过氢键的影响, 导致晶体生长受限; 另一方面, 水解过程中温度的升高会增加成核速率, 初始微晶数目增加, 影响后续生长成大颗粒, 导致孔径减小^[15]。例如: 朱强等^[16]将高纯水用

量由醇铝的 12.5 倍提高至 50.0 倍, 拟薄水铝石的孔径由 9.08 nm 先升至 10.19 nm 后下降到 6.87 nm; 水解温度由 25 °C 升至 80 °C 时则其孔径由 6.87 nm 下降至 6.02 nm。

表 1 不同方法制备拟薄水铝石的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of pseudo boehmite prepared by different methods

制备方法	调控策略	变化范围	孔径/nm	参考文献
醇铝法	水添加量	12.5~15.0~50.0 倍醇铝量	9.08~10.19~6.87	[16]
	反应温度	25~80 °C	6.87~6.02	
共沉淀法	反应温度	35~95 °C	14.3~5.8	[17]
	反应温度	50~70 °C	7.2~6.8	[18]
	反应温度	55~95 °C	3.84~3.06	[22]
	反应温度	140~160 °C	8.3~6.9	[23]
	反应温度	50~70 °C	6.3~5.2	[24]
炭化法	NaAlO ₂ 溶液质量浓度	8.2~49.2 g/L	5.17~2.67	[21]
	NaAlO ₂ 溶液质量浓度	20~60 g/L	16.3~15.4	[20]
	反应温度	30~40 °C	14.2~16.7	[25]
	NaAlO ₂ 溶液质量浓度	30~46 g/L	13.8~11.7	

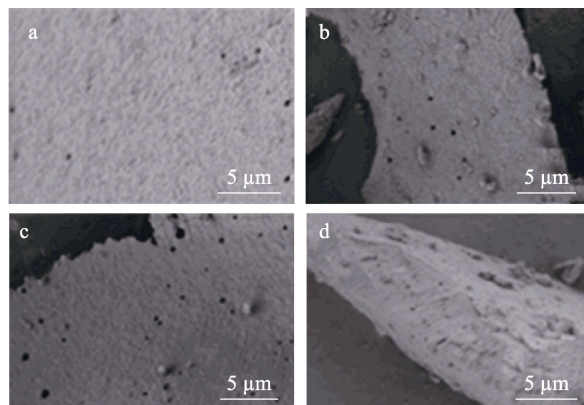
共沉淀法包括铝盐与碱性化合物以及铝酸盐与酸性化合物的反应, 主要利用氢氧化铝的两性特征, 且该反应为快速反应, 成核过程不易控制, 所以其孔结构调控的关键在晶体生长过程, 如温度的控制。YANG 等^[17]将硫酸铝和铝酸钠溶液混合沉淀后置于不同温度下晶化, 拟薄水铝石孔径由 35 °C 时的 14.3 nm 降至 95 °C 时的 5.8 nm; 伍艳辉等^[18]以偏铝酸钠 (NaAlO₂) 和硝酸为原料, 当晶化温度从 50 °C 升至 70 °C 时, 所制备拟薄水铝石孔径则由 7.2 nm 降至 6.8 nm。

炭化法是一种气液两相反应, 将酸性气体 CO₂ 通入碱性 NaAlO₂ 溶液中制备拟薄水铝石, 制备的产物孔径主要受反应温度和 NaAlO₂ 溶液初始浓度影响。反应温度的升高一方面有利于拟薄水铝石初始核的形成, 导致其微晶数量多且颗粒尺寸小; 另一方面则有利于晶核生长。前者导致孔径小而后者则导致孔径大, 两者间存在相互影响的关系^[19]。黄世勇等^[20]将反应温度由 30 °C 提高至 40 °C 时, 孔径由 14.2 nm 提高至 16.7 nm; 当温度进一步提高至 50 °C 时, 孔径减小至 15.7 nm。同理, 在过饱和和浓度范围内, NaAlO₂ 质量浓度的增加有利于拟薄水铝石初始微晶核的形成, 一次形成的核越多, 则其微晶尺寸越小, 从而导致拟薄水铝石孔径减小。REN 等^[21]将反应体系中的 NaAlO₂ 质量浓度从 8.2 g/L 提高到 49.2 g/L 时, 拟薄水铝石孔径从 5.17 nm 剧烈下降至 2.67 nm; 黄世勇等^[20]得到了同样的结论, 将 NaAlO₂ 质量浓度由 20 g/L 提高至 60 g/L 后, 拟薄水铝石孔径从 16.3 nm 降至 15.4 nm。

表 1 是不同方法制备拟薄水铝石的孔结构参数。

2.2 成型过程中调控

油氨柱成型通常以拟薄水铝石为前驱体, 通过酸刻蚀胶溶后在碱性氨水柱中成型, 则酸刻蚀的深度、所形成溶胶的胶溶指数与氧化铝载体孔结构密切相关, 因此, 通过酸种类及其酸量、成型过程中造孔剂的使用等方式来调控氧化铝载体孔结构。刘建良等^[26]采用大分子柠檬酸与稀硝酸组成的混酸代替单一硝酸, 在拟薄水铝石前驱体表面刻蚀出更大的孔, 经油氨柱成型后, 球形 γ -Al₂O₃ 载体的平均孔径从硝酸酸化的 7.84 nm 增至由质量分数 36% 柠檬酸混酸酸化的 8.37 nm。张田田等^[27]以 C3~C5 不同碳链长度的醇为造孔剂, 随着碳链长度的增长, 制备球形 γ -Al₂O₃ 载体的孔径由 5.22 nm 增加至 5.54 nm, 以不同碳链长度的醇造孔制备样品 (γ -Al₂O₃-x, x 代表不同碳链长度的醇) SEM 图如图 3 所示。李殿卿等^[28]研究发现, 以长链聚乙烯醇为造孔剂制得的球形 γ -Al₂O₃ 载体的孔径为 18.38 nm, 大于以丙烯酰胺为造孔剂制得的样品 (16.87 nm)。



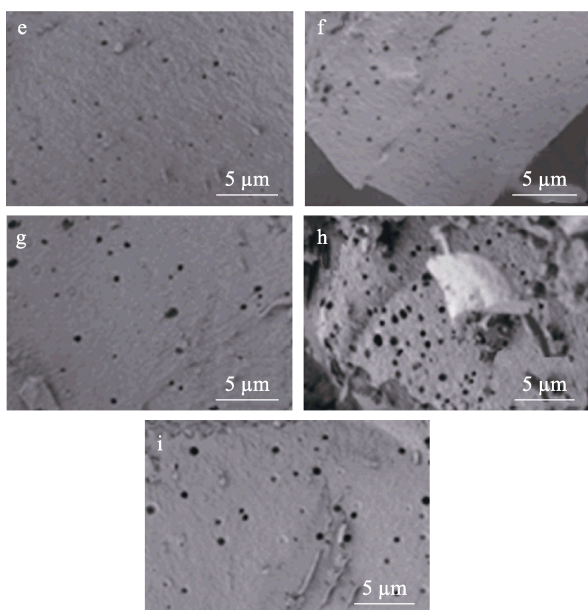


图 3 γ - Al_2O_3 (a)、 γ - Al_2O_3 -C1 (b)、 γ - Al_2O_3 -C2 (c)、 γ - Al_2O_3 -C3 (d)、 γ - Al_2O_3 -iso-C3 (e)、 γ - Al_2O_3 -C4 (f)、 γ - Al_2O_3 -sec-C4 (g)、 γ - Al_2O_3 -iso-C5 (h)、 γ - Al_2O_3 -C6 (i) 的 SEM 图^[27]
Fig. 3 SEM images of γ - Al_2O_3 (a), γ - Al_2O_3 -C1 (b), γ - Al_2O_3 -C2 (c), γ - Al_2O_3 -C3 (d), γ - Al_2O_3 -iso-C3 (e), γ - Al_2O_3 -C4 (f), γ - Al_2O_3 -sec-C4 (g), γ - Al_2O_3 -iso-C5 (h), γ - Al_2O_3 -C6 (i)^[27]

此外, 表 2 列举了常用造孔剂制备的球形氧化

铝载体的孔结构参数, 表明了氧化铝载体的孔径大小在一定范围内受造孔剂尺寸影响。值得注意的是, 造孔剂可能影响前驱体铝溶胶的稳定性, 导致无法成型, 因此, 选用造孔剂时要注意与溶胶的匹配性。

2.3 成型后处理

拟薄水铝石溶胶成型后得到凝胶球, 经干燥煅烧得到球形 γ - Al_2O_3 载体。凝胶球与球形 γ - Al_2O_3 均具有酸碱两性, 在酸、碱性环境下可通过刻蚀来调控孔结构。凝胶球内部未完全固化, 造孔剂有望渗透到内部, 进而在烘干或焙烧过程中产生新的孔。赵吉昊等^[31]将油氨柱成型的凝胶小球置于正戊醇中老化, 得到的球形 γ - Al_2O_3 载体的孔径从未经脂肪醇老化样品的 7.7 nm 增至 11.9 nm。赵吉昊等^[32]将油氨柱成型后得到的凝胶小球置于乙酸中进行刻蚀, 得到的样品孔径由未经乙酸刻蚀的 11.5 nm 提高至 15.9 nm。杨卫亚等^[33]将球形氧化铝载体在水热条件下用乙酸刻蚀, 得到了超大孔 (36~42 μm) 的样品, 其孔径显著增加。李泊源^[34]将球形 γ - Al_2O_3 载体分别置于浓度均为 0.5 mol/L 的硝酸与 KOH 溶液中处理, 样品孔径由 9.49 nm 分别提高至 10.64 与 10.26 nm。翟康等^[35]将球形 γ - Al_2O_3 载体置于 0.5 mol/L 硝酸中, 1 h 后孔径增加了 241 nm (84~325 nm)。

表 2 不同造孔剂与其所制备球形氧化铝载体的孔结构参数

Table 2 Pore parameters of spherical Al_2O_3 support prepared with different pore forming agents

造孔剂	比表面积/(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)	孔径/nm	参考文献
红薯淀粉 ($M_w=1.0\times 10^6\sim 1.0\times 10^8$)	97	—	272	[29]
小麦淀粉 ($M_w=1.0\times 10^5\sim 1.0\times 10^6$)	113	—	362	
玉米淀粉 ($M_w=5.0\times 10^4\sim 1.6\times 10^5$)	147	—	257	
丙烯酰胺 ($M=71.078$)	250	0.89	16.87	[28]
聚乙烯醇 ($M_w=2.5\times 10^4\sim 3.0\times 10^5$)	210	0.95	18.38	
正己醇 ($M=102.170$)	270.9	0.44	5.19	[27]
正己醇 ($M=102.170$)	254.67	0.52	6.4	[30]
异丙醇 ($M=60.095$)	271.88	0.47	5.42	

注: M_w 为重均相对分子质量; M 为相对分子质量; “—” 表示原文未提及, 下同。

3 球形氧化铝水热稳定性调控策略

根据 γ - Al_2O_3 的水合原理, 减少表面羟基是提高水热稳定性的重要方法, 目前, 主要有 2 条路径来减少 γ - Al_2O_3 表面羟基: 一是掺杂金属、非金属及其氧化物与表面羟基反应形成稳定结构而实现钝化; 二是提高载体中 γ - Al_2O_3 的结晶程度, 减少表面羟基数量。

3.1 金属和金属氧化物钝化

稀土金属 (M) 可与 γ - Al_2O_3 反应生成高稳定性的钙钛矿型化合物 MAIO_3 , MAIO_3 在 γ - Al_2O_3 表面成核, 并牢固地锚定在 γ - Al_2O_3 晶粒的边角处, 从而

减少了 γ - Al_2O_3 表面羟基的数量^[36]。ZAHIR 等^[37]采用溶胶-凝胶法制备了 Ga、La 单掺杂及 Ga、La 共掺杂 γ - Al_2O_3 载体, 经过 500 $^\circ\text{C}$ 水热处理 20 h 后, Ga、La 单掺杂及 Ga、La 共掺杂 γ - Al_2O_3 载体均仍保持光滑的表面, 而未经掺杂的样品表面出现裂痕。俞芳等^[38]在 γ - Al_2O_3 上浸渍 Ce 以钝化表面, 与纯 γ - Al_2O_3 相比, 130 $^\circ\text{C}$ 水热处理 24 h 后的样品孔结构破坏程度由 85% 降至约 28%。

此外, ZrO_2 可钝化 γ - Al_2O_3 表面羟基, 通过形成稳定结构来减缓水热过程中的相变。例如: ENACHE 等^[39]将 ZrO_2 掺杂到 γ - Al_2O_3 中制备了 Al_2O_3 - ZrO_2 载体, ZrO_2 的掺杂有效减少了 γ - Al_2O_3 表

面羟基的数量，抑制了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温水汽环境下的水合过程，在经过 230 °C 水热处理 24 h 后，样品孔径维持在 7 nm 左右，而对比样不仅孔结构破坏严重，且更易发生相变 ($\gamma \rightarrow \delta$)。其他金属元素，如 Ni、Mg、Mn 也能对表面羟基进行钝化，从而提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的水热稳定性。

3.2 非金属和非金属氧化物钝化

非金属与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基发生反应，形成的对应氧键实现了表面羟基的钝化，从而可提高氧化铝载体的水热稳定性。磷酸根离子会占据氧化铝表面的四面体位置，并与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基形成 P—O—Al 键，从而钝化表面羟基^[40]。例如：沈美庆等^[41]将磷酸盐与稀土 La、Ce 等共同掺杂到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中，经过 1050 °C 水热处理后，样品的孔结构保持率达到 49%，远超未处理的 19%，并仍保持 γ 晶相。SiO₂ 也可与氧化铝表面羟基反应，生成 Si—O—Si 与 Si—O—Al 键，从而大幅减少 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体孔道表面羟基的数量，实现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 水热稳定性的提高。例如：VLADISLAV 等^[42]以 SiO₂ 为钝化剂，降低了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的活性，大幅增加了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 125 °C 水蒸气下的水热稳定性 (29.6%)。ZHANG 等^[43]采用 SiO₂ 钝化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基来提高热稳定性和水热稳定性，其中，Si 掺杂量为 15% 的样品经过 700 °C 水热处理 24 h 后的孔径仅增加 5.3 nm，远低于未处理样品的 15.7 nm。GU 等^[44]使用 SiO₂-Al₂O₃ 对孔径为 100 nm 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面进行修饰以钝化表面羟基，并在 500 °C 的水蒸气环境中处理 500 h，未发现样品孔结构的明显改变，如图 4 所示。

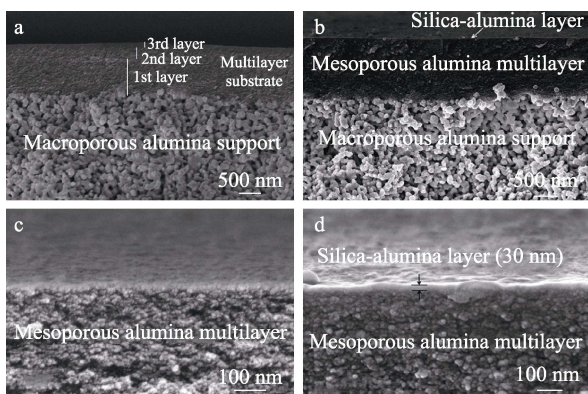


图 4 Al₂O₃ 载体 (a、c) 和 SiO₂-Al₂O₃ 载体 (b、d) 的 SEM 图^[44]

Fig. 4 SEM images of Al₂O₃ support (a, c) and SiO₂-Al₂O₃ support (b, d)^[44]

非金属和非金属氧化物虽然有利于钝化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基，提高水热稳定性，但会影响表面酸位点数量和强度，从而限制了其应用范围。

3.3 调控 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量

载体中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量越多，即焙烧过程中晶相转化充分，其水热稳定性越高。例如：文献[45-46]以拟薄水铝石为前体，经油氨柱成型法制备了球形 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在 600 °C 水蒸气处理后，初始 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量高的样品经水热处理后孔径由 7.3 nm 升至 8.9 nm，增加了 1.6 nm，而低含量样品经水热处理后的孔径增加量达到了 2.7 nm，如图 5 所示。结果表明，焙烧过程也非常重要，改善焙烧条件，实现晶型充分转化也有望提高孔结构水稳定性。

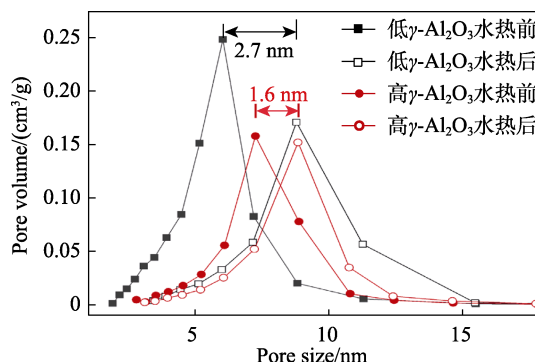


图 5 在 600 °C 水热条件下经 192 h 水热处理后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔径变化

Fig. 5 Pore size variation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ after 192 h hydrothermal treatments at 600 °C

表 3 总结了近年来调控 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体水热稳定性的策略及相应调控结果。

表 3 不同钝化策略下 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体孔结构水热稳定性参数
Table 3 Hydrothermal stability parameters of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support in different routes

样品名称	比表面积/(m ² /g)		孔径/nm		参考文献
	水热前	水热后	水热前	水热后	
Ce 掺杂 Al ₂ O ₃	143.3	70.0	—	—	[47]
NiO-2Al ₂ O ₃	32	31	18.2	18.1	[48]
Mn/Al ₂ O ₃ (Mn 质量分数 20%)	161	141	—	—	[49]
La ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (对应质量比为 6 : 30 : 64)	—	—	2.1	5.5	[50]
MgB ₂ O ₄ /W/Al (MgB ₂ O ₄ 质量分数 1%)	109	130	20.3	15.6	[51]
MgAl ₂ O ₄	157	148	13.4	12.49	[52]
Mn 掺杂 Al ₂ O ₃	347	267	3.46	3.90	[53]
Si/Al (Si 质量分数 15%)	227	195	26.4	31.5	[43]
Si/Al (Si 质量分数 3%)	305	321	—	—	[54]
P 改性 Al ₂ O ₃	198.02	178.57	约 17.17	约 19.04	[55]

注：“—”代表未提及。

4 结束语与展望

本文简要概述了球形 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体孔结构调控

策略及水热稳定性强化策略方面的研究进展。

前驱体孔结构、成型中与后处理的调控可有效制得不同孔结构的球形 γ - Al_2O_3 载体, 以满足不同催化反应要求。表面羟基钝化和 γ - Al_2O_3 纯度的提高可降低表面羟基数量, 是提高球形 γ - Al_2O_3 载体水热稳定性行之有效的主要策略。虽然国内外对球形 γ - Al_2O_3 载体的研究已取得了一些进展, 但球形 γ - Al_2O_3 载体的性能仍有较大提升空间。因此, 球形 γ - Al_2O_3 载体今后的研究重点仍将围绕优化球形 γ - Al_2O_3 载体孔结构与提升其水热稳定性展开。

(1) 开发拟薄水铝石前驱体制备的新方法及其孔道结构调控新策略, 构筑孔容大、孔径分布定向可调的介孔拟薄水铝石, 为孔径可控的球形 γ - Al_2O_3 载体制备提供物质保障。

(2) 优化现有成型技术, 开发新型高效造孔剂和造孔新技术, 根据应用需求精准调控球形 Al_2O_3 载体孔道结构, 实现球形 γ - Al_2O_3 载体柔性化制备。

(3) 根据 γ - Al_2O_3 载体水合机理, 发展多元素协同羟基钝化、表面修饰钝化及 γ - Al_2O_3 纯度定向调控新技术, 通过多因素协同强化 γ - Al_2O_3 载体水热稳定性, 进一步提升 γ - Al_2O_3 载体服役寿命。

参考文献:

- [1] WANG W Y (王炜月), ZHAO P P (赵培培), JIN L Y (金凌云), *et al.* Recent advances in catalysts for volatile organic compounds combustion[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(S2): 185-195.
- [2] XU J Y (徐敬尧), ZHOU X L (周小丽), SUN J H (孙敬会), *et al.* Study on preparation of flake α -alumina based on mixed molten salt at low temperature[J]. *Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业)*, 2023, 55(2): 73-78.
- [3] ZHANG T T (张田田). Preparation and performance study of spherical porous alumina[D]. Beijing: Beijing Technology and Business University (北京工商大学), 2021.
- [4] LIU J L (刘建良), MA A Z (马爱增), PAN J C (潘锦程), *et al.* Study on preparation of millimeter-sized alumina pellets by hot oil-drop method with pseudo-boehmite[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2019, 50(5): 1-5.
- [5] WANG D B (王栋斌), WANG J F (王骥飞), ZHENG F W (郑峰伟), *et al.* Research progress on regulating pore structure during extrusion of activated alumina support[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2023, 51(8): 23-25.
- [6] LI H S (李慧胜), XU J D (徐景东), AI Z L (艾子龙). Effect of preparation condition on the properties of spherical alumina carrier[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2022, 30(3): 49-52.
- [7] LI B Y (李泊源), ZHU S Z (朱士贞), WANG K (王康), *et al.* Effect of calcination temperature of alumina on performance of propane dehydrogenation catalysts[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2022, 39(1): 33-39.
- [8] FENG W (冯伟). Preparation and characterization of active alumina with high specific surface area[J]. *Qilu Petrochemical Technology (齐鲁石油化工)*, 2019, 47(4): 258-262.
- [9] GUO Y D (郭宇栋), ZHANG K Y (张孔远), ZHENG Y (郑运), *et al.* Study on La modified Ni-based catalysts for selective hydrogenation of reformat to remove trace olefins[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2022, 53(6): 68-75.
- [10] MARTIN H. Biopharmaceutical processing[M]. Netherlands: Elsevier, k2018.
- [11] KASPRZYK-HORDERN B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 110(1/2): 19-48.
- [12] LYU Y H (吕宇皓), ZHAO D (赵多), LIU Z N (刘仲能), *et al.* Review of hydration and anti-hydration of aluminas[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2020, 28(10): 1-8.
- [13] CARRIER X, MARCEAU E, LAMBERT J F, *et al.* Transformations of gamma-alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(2): 429-437.
- [14] WANG C M (王程民). Development and application of special pseudo boehmite using alcohol aluminum method[J]. *Petrochemical Industry Technology (石化技术)*, 2020(11): 189-191.
- [15] LYU Z H (吕振辉), XUE D (薛冬), TONG J (佟佳), *et al.* Preparation of pseudo-boehmite and alumina through the hydrolysis of aluminium isopropoxide[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2017, 46(5): 536-542.
- [16] ZHU Q (朱强), ZHOU F (周峰). Preparation of high purity grade pseudo-boehmite by aluminium alkoxide hydrolysis[J]. *Shandong Metallurgy (山东冶金)*, 2019, 41(6): 76-77.
- [17] YANG Y, XU Y Y, HAN B Z, *et al.* Effects of synthetic conditions on the textural structure of pseudo-boehmite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 469: 1-7.
- [18] WU Y H (伍艳辉), QIAN J L (钱君律), FANG X B (方学兵), *et al.* Preparation of pseudo-boehmite with nitric acid and sodium aluminate-Influences of precipitation conditions[J]. *Journal of Tongji University (同济大学学报)*, 2003, 31(7): 878-882.
- [19] JIANG Y F, LIU C L, XUE J, *et al.* Insights into the polymorphic transformation mechanism of aluminum hydroxide during carbonation of potassium aluminate solution[J]. *Crystengcomm*, 2018, 20(10): 1431-1442.
- [20] HUANG S Y (黄世勇), WANG Q P (王秋萍), HUANG M (黄媚), *et al.* Study on additives role in preparation of pseudoboehmite with CO_2 and NaAlO_2 [J]. *Technology & Development of Chemical Industry (化工技术与开发)*, 2017, 46(10): 5-8.
- [21] REN X J, LIU Y Z, MIAO L X. Continuous carbonation for synthesis of pseudo-boehmite by using cross-flow rotating packed bed through the reaction of NaAlO_2 solution with CO_2 gas[J/OL]. *Nanomaterials (Basel)*, 2020. DOI: 10.3390/NANO10020263.
- [22] WANG K (王康), YANG W J (杨文建), GAO X J (高秀娟), *et al.* Effect of preparation conditions on crystal size and pore structure of pseudoboehmite[J]. *Journal of Tianjin University (Science and Technology) (天津大学学报: 自然科学与工程技术版)*, 2013, 46(10): 934-938.
- [23] SU A P (苏爱平), DU H (杜辉), YAO Y H (姚运海), *et al.* The effect of hydrothermal conditions on the properties of pseudo-boehmite synthesized by homogeneous precipitation method[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2012, 43(9): 34-38.
- [24] WANG C (王楚), FENG H X (冯辉霞), LIANG S Q (梁顺琴), *et al.* Influence of precipitation condition on physical properties of pseudo-boehmite prepared by aluminum sulfate-ammonia spirit method[J]. *Petrochemical Technology & Application (石化技术与应用)*, 2015, 33(2): 125-128.
- [25] LI C (李闯). The preparation of nano-functional materials by high-gravity synthesis method with rotating bed with helix channels [D]. Xiangtan: Xiangtan University (湘潭大学), 2008.
- [26] LIU J L (刘建良), PAN J C (潘锦程), MA A Z (马爱增), *et al.* A preparation method for spherical alumina: CN104418371[P]. 2013-08-20.
- [27] ZHANG T T (张田田), XIN X L (辛秀兰), SONG N (宋楠), *et al.* Effect of alcohol type on the porous structure of spherical γ - Al_2O_3 [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1587-1593.
- [28] LI D Q (李殿卿), HAN Y S (韩亚帅), FENG J T (冯俊婷), *et al.* Template oriented preparation of mesoporous spherical alumina and

- its preparation method: CN102765737B[P]. 2014-04-02.
- [29] LING F X (凌凤香), YANG W Y (杨卫亚), WANG S J (王少军), *et al.* A preparation method for three-dimensional interconnected macroporous alumina: CN114644353A[P]. 2022-06-21.
- [30] LIAO S (廖珊), ZHANG T T (张田田), XIN X L (辛秀兰), *et al.* Preparation of spherical porous γ -Al₂O₃ and adsorption of Congo red[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2023, 52(1): 62-67.
- [31] ZHAO J H (赵吉昊), YANG Y P (杨彦鹏), MA A Z (马爱增), *et al.* A large pore spherical alumina and its preparation method: CN115364837A[P]. 2022-11-22.
- [32] ZHAO J H (赵吉昊), YANG Y P (杨彦鹏), MA A Z (马爱增), *et al.* Macroporous spherical alumina and its preparation method: CN115448338A[P]. 2022-12-09.
- [33] YANG W Y (杨卫亚), SUI B K (隋宝宽), WANG G (王刚), *et al.* Spherical alumina with super large pore structure and its preparation method: CN114516649A[P]. 2022-05-20.
- [34] LI P Y (李泊源). Modification of spherical alumina support and its effects on the performance of isobutane dehydrogenation[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2021.
- [35] ZHAI K (翟康), ZHANG L (张磊), WANG Z W (王昭文), *et al.* A dehydrogenation catalyst and its preparation method and application: CN110075855B[P]. 2021-11-23.
- [36] FRANCOIS O, PIERRE C, ALAIN V. Thermal stabilization of transition alumina by structural coherence with LnAlO₃ (Ln = La, Pr, Nd)[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 114: 112-120.
- [37] ZAHIR M H, SATO K, IWAMOTO Y. Development of hydrothermally stable sol-gel derived La₂O₃-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ composite mesoporous membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 247(1/2): 95-101.
- [38] YU F (俞芳), ZHANG M H (张明海), YE G (叶岗). Influence of different metal ions on the rehydration properties of aluminas[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报: 石油加工)*, 1999, 20(5): 25-27.
- [39] ENACHE D, ROY-AUBERGER M, ESTERLE K, *et al.* Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ mixed supports; Their characteristics and hydrothermal stability[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 220(1/2/3): 223-233.
- [40] STANISLAUS A, ABSI-HALABI M, AL-DOLOMA K. Effect of phosphorus on the acidity of γ -alumina and on the thermal stability of γ -alumina supported nickel-molybdenum hydrotreating catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 1988, 39: 239-253.
- [41] SHEN M Q (沈美庆), WANG J (王军), WANG J Q (王建强), *et al.* Al₂O₃ particles co-modified with rare earth metals and phosphorus and their preparation method: CN108187705A[P]. 2018-06-22.
- [42] VLADISLAV I K, PETER R. Hydrothermally stable alumina: US8278242B2[P]. 2012-10-02.
- [43] ZHANG Y, HUANG B Y, MARYAM K M, *et al.* Thermal and hydrothermal stability of pure and silica-doped mesoporous aluminas[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 284: 60-68.
- [44] GU Y F, HACARLIOGLU P, OYAMA S T. Hydrothermally stable silica-alumina composite membranes for hydrogen separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1/2): 28-37.
- [45] LV Y M, LI D Q, TANG G P, *et al.* A simple and promoter free way to synthesize spherical γ -alumina with high hydrothermal stability[J]. *Materials Letters*, 2015, 155(15): 75-77.
- [46] LYU Y M (吕益敏). Preparation of spherical alumina with high hydrothermal stability and its application in catalysis[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2015.
- [47] ADAM J B, RAM B G. Stability of cerium-modified gamma-alumina catalyst support in supercritical water[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2010, 381(1/2): 177-182.
- [48] LIU Y, WANG S, SUN T J, *et al.* Enhanced hydrothermal stability of high performance lean fuel combustion alumina-supported palladium catalyst modified by nickel[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012, 119: 321-328.
- [49] TEPLUCHIN M, KURETI S, CASAPU M, *et al.* Study on the hydrothermal and SO₂ stability of Al₂O₃-supported manganese and iron oxide catalysts for lean CO oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 498-506.
- [50] ZAHIR M H, SATO K, MORI H, *et al.* Preparation and properties of hydrothermally stable gamma-alumina-based composite mesoporous membranes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(9): 2874-2880.
- [51] ZHANG W (张威), CHEN C L (陈长林). Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by magnesium metaborate modified Pt-W-Al composite oxide[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2021, 29(5): 47-53.
- [52] JIANG D D (姜冬冬), CHEN C L (陈长林). Effect of magnesium-aluminate spinel coating on hydrothermal stability of tungsten-aluminum composite oxides[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) (南京工业大学学报: 自然科学版)*, 2022, 44(1): 51-56.
- [53] WU Q (吴青), ZANG J Z (臧甲忠), LI B (李滨), *et al.* A highly active and hydrothermal stable catalyst and its preparation method: CN113477247B[P]. 2021-12-03.
- [54] VLADISLAV I K, PETER R. Hydrothermally stable alumina: CN101448565B[P]. 2012-11-21.
- [55] LI D Q (李殿卿), DUAN X (段雪), WANG Y (王媛), *et al.* A high hydrothermal stability spherical alumina and its preparation method: CN100431964C[P]. 2008-11-12

(上接第 1869 页)

- [74] WU Z H, YANG J Y, YU B, *et al.* Self-healing alginate-carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(9): 832-839.
- [75] ZHANG J, WANG N, ZHANG W, *et al.* A cycling robust network binder for high performance Si-based negative electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578: 452-460.
- [76] LI B, HE T, SHEN X, *et al.* Fluorescent supramolecular polymers with aggregation induced emission properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(7): 796-818.
- [77] REN J Y, DONG X B, DUAN Y J, *et al.* Synthesis and self-healing investigation of waterborne polyurethane based on reversible covalent bond[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(20): 52144.
- [78] NAM J, JANG W, RAJEEV K K, *et al.* Ion-conductive self-healing polymer network based on reversible imine bonding for Si electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 499: 229968.
- [79] ZHANG X J (张效洁), GENG S Q (耿士群), JIANG X X (姜晓霞), *et al.* A lithium-sulfur battery binder with self-healing performance and its preparation method and application: CN113224309B[P]. 2022-04-08.
- [80] ZHOU J H (周建华), CHEN X Y (陈潇雨), LUO Z W (罗宗武). Research progress of functional binders for silicon-based anodes in lithium-ion batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1330-1338.
- [81] RYU J, KIM S, KIM J, *et al.* Room-temperature crosslinkable natural polymer binder for high-rate and stable silicon anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(9): 1908433.