

# 拟薄水铝石制备技术研究进展

马淑花<sup>1,2,3\*</sup>, 王晓辉<sup>1,2,3\*</sup>, 王月娇<sup>1,2,3</sup>, 刘晨旭<sup>1,2,3</sup>, 欧彦君<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>中国科学院绿色过程与工程重点实验室(中国科学院过程工程研究所), 北京

<sup>2</sup>中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京

<sup>3</sup>中国科学院过程工程研究所, 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京

Email: \*shma@ipe.ac.cn, \*wangxh@ipe.ac.cn

收稿日期: 2021年8月12日; 录用日期: 2021年9月19日; 发布日期: 2021年9月27日

## 摘要

拟薄水铝石具有很多优良特性, 广泛用作涂料添加剂、石化高效催化剂、研磨材料、抛光材料、化妆品填料等。综述了拟薄水铝石的制备方法, 包括中和法、水热法、醇解法等, 介绍了影响拟薄水铝石产品质量的主要性能指标, 总结了拟薄水铝石的最新应用研究进展。最后建议选择新的原料、添加新的助剂进一步提高拟薄水铝石的性能指标, 并提出深入研究拟薄水铝石基本物性与应用效果的关联关系是今后的重要研究方向。

## 关键词

拟薄水铝石, 氧化铝, 胶溶, 中和法, 水热法, 醇解法

# Research Progress on Preparation Technology of Pseudo-Boehmite

Shuhua Ma<sup>1,2,3\*</sup>, Xiaohui Wang<sup>1,2,3\*</sup>, Yuejiao Wang<sup>1,2,3</sup>, Chenxu Liu<sup>1,2,3</sup>, Yanjun Ou<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>CAS Key Laboratory for Green Processes and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing

<sup>2</sup>Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing

<sup>3</sup>National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing

Email: \*shma@ipe.ac.cn, \*wangxh@ipe.ac.cn

Received: Aug. 12<sup>th</sup>, 2021; accepted: Sep. 19<sup>th</sup>, 2021; published: Sep. 27<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 马淑花, 王晓辉, 王月娇, 刘晨旭, 欧彦君. 拟薄水铝石制备技术研究进展[J]. 材料科学, 2021, 11(9): 1042-1051. DOI: 10.12677/ms.2021.119120

## Abstract

Pseudo-boehmite has many excellent properties. It is widely used as coating additives, efficient catalysts for petrochemical industry, grinding materials, polishing materials and cosmetic fillers. In this article, the preparation methods of pseudo-boehmite are reviewed, including neutralization method, hydrothermal method and alcoholysis method. The main properties affecting the quality of pseudo-boehmite are introduced. And the latest application and research progresses of pseudo-boehmite are summarized. Finally, it is suggested to select new raw materials and add new additives to further improve the properties of pseudo-boehmite. And it is pointed out that the property requirements of pseudo-boehmite in different application fields are different. Furthermore, it is proposed that further study on the relationship between basic properties and application effect of pseudo-boehmite is an important research field in the future.

## Keywords

Pseudo-Boehmite, Alumina, Peptizing Property, Neutralization Method, Hydrothermal Method, Alcoholysis Method

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

拟薄水铝石( $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 0.08 \sim 0.62$ ), 也称为凝胶状薄水铝石、拟/假/准一水软铝石、一水软铝石胶体或者类勃姆石, 是一类组成不确定、结晶不完整的由弱晶态向晶态演化的含铝氧化物。其典型结构为很薄的皱褶片层状。拟薄水铝石的晶粒粒径比薄水铝石小而含水量比薄水铝石大。它具有零点电荷和界面吉布斯自由能高、比表面大、孔隙率大、分散性好、酸性条件下胶溶性好以及触变凝胶等优良特性[1]。因此, 被广泛用于催化剂载体、催化剂和吸附剂等领域[2], 还被用于生产活性氧化铝(如介孔氧化铝、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )及其他铝盐的原料[3]。此外, 将拟薄水铝石在  $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  间煅烧可制得纳米级的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 广泛用作涂料添加剂、化妆品填料、石油化工高效催化剂、高档陶瓷、亚微米/纳米级研磨材料和抛光材料以及无机膜材料等, 是一类发展前景非常广阔的新型材料[4]。本工作综述了拟薄水铝石的制备方法, 介绍了拟薄水铝石的主要性能指标和应用研究进展, 展望了拟薄水铝石制备技术的发展方向。

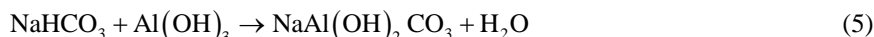
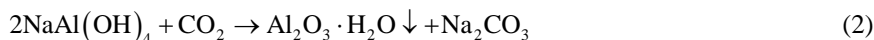
## 2. 拟薄水铝石的制备方法

国内外现有的拟薄水铝石的制备方法较多, 分类方法也很多。根据铝源原料来分, 可大致分为铝酸钠溶液[5]-[13]、有机醇铝[5] [6] [7] [14] [15]、活性氧化铝[16]、氯化铝[17] [18]、硫酸铝[19] [20] [21]、硝酸铝[22]等系列方法。从反应机理上分, 可分为中和法[5]-[12]、水热法[14] [23] [24] [25]、醇解法[14] [15]等方法。本工作按照反应机理分类方法对拟薄水铝石的制备方法进行综述。

### 2.1. 中和法

中和法是以碱性的含铝溶液(如铝酸钠溶液)与酸性气体(如二氧化碳)或者酸性溶液(如硫酸铝、氯化铝、硝酸铝、硝酸等)进行中和反应, 或者以酸性的含铝溶液(如硫酸铝)与碱性溶液(如氨水、尿素等)进行

中和反应, 并通过控制合适的反应条件制备拟薄水铝石。其中, 铝酸钠-二氧化碳法由于可嫁接于目前成熟的烧结法氧化铝生产方法而成为成本最低的方法, 也是目前我国中低端拟薄水铝石产品的主要生产方法。其反应原理如式(1)~式(5)所示[7]。



由上述反应原理可知, 该方法存在的主要问题是气液接触不均匀后易生成三水铝石和丝钠铝石副产物。为了强化该反应过程的气液传质, 国内有学者深入研究了超重力碳化法[8] [11]。超重力碳化法是指将铝酸钠溶液加入超重力反应器中, 使其通过高速旋转的填料床, 从而获得比重力加速度大 2~3 个数量级的离心加速度。在这个过程中, 铝酸钠溶液被填料破碎为极细小的液丝、液滴和极薄的液膜, 从而极大地增加了气液两相的接触面积, 提高了碳化反应的速度; 同时, 由于生成的料液在旋转床中得到了高度的分散, 可抑制晶粒的过度长大, 因此可制备出粒径为纳米级的水合氧化铝。李振刚等[8]利用超重力法制备了直径约 1~5 nm, 长度为 100 nm 左右的纤维状结晶。

铝酸钠碳化法一般采用间歇的方式制备拟薄水铝石。间歇法存在着产品质量不稳定、粒度分布宽、批次之间存在差异以及生产效率不高等问题。为了解决这些问题, 目前开展了采用连续碳化法制备拟薄水铝石的研究。王晶晶等[10]采用多级串联反应器, 并引入预溶气技术, 即同时吸入偏铝酸钠溶液和  $\text{CO}_2$ -空气混合气并在混合腔内加压混合, 在腔体内叶轮的高速旋转搅拌下气泡被不断打碎, 气体与液体可充分混合溶解。此操作方式下气液溶解效率高, 产生的微气泡可达 20~30  $\mu\text{m}$ , 这给气液传质创造了良好条件。因此, 产品的重复性和再现性比间歇的方式更稳定。连续碳化法和间歇法制得的拟薄水铝石产品的性能对比如表 1 所示。

**Table 1.** Specific surface, pore capacity and mean pore size of pseudo-boehmite prepared by continuous carbonization and batch reactor [10]

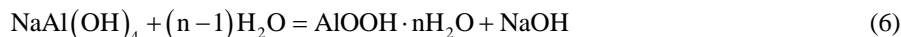
**表 1.** 连续碳化法和间歇釜式反应器制备的拟薄水铝石比表面积、孔容和平均孔径[10]

Preparation method	Specific surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore capacity/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	mean pore size/nm
Continuous carbonization	335	1.044	12.5
Batch reactor	350	0.995	11.4

## 2.2. 水热法

水热法是指以活性氧化铝或者过饱和铝酸钠溶液为原料, 采用水热合成的方法在不同 pH 值条件下制备拟薄水铝石。活性氧化铝是由三水铝石快速煅烧制得的具有 p-或 x-晶体结构的氧化铝, 具有较高的自由能而不稳定, 反应活性较好, 从微观形貌上看是无定形的。因此, 将活性氧化铝均匀分散到水中以后, 用硝酸或氢氧化钠调节浆料的 pH 值, 可制备出合格的拟薄水铝石。

铝酸钠溶液是一种性质特殊的含铝溶液, 其过饱和溶液在一定条件下可长时间保持稳定, 而且在不同的水热分解条件下可分解为不同的水合铝氧化物。铝酸钠溶液水热法制备拟薄水铝石的反应原理如下:



蔡卫权等[23]采用优质拟薄水铝石(简称 SB 粉)作晶种, 在水热条件下种分过饱和铝酸钠溶液, 在晶

种比(加入 SB 粉的质量和溶液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量的比值)为 1.0、反应温度  $125^\circ\text{C}$  分解 3 h 合成了晶相单一的拟薄水铝石, 产物比表面积可达到  $206 \text{ m}^2/\text{g}$ 。该方法为从廉价的铝酸钠溶液制备高附加值的拟薄水铝石提供了一条新的可供选择的路径[8]。

### 2.3. 醇解法

醇解法是德国 Condea 公司开发的以高级醇(正己醇、正戊醇)和高纯铝旋屑为原料生产优质拟薄水铝石(简称 SB 粉)的方法, 其工艺流程包括氢氧化铝 - 氧化铝 - 铝 - 醇铝 - 氢氧化铝的循环过程。这种拟薄水铝石粉具有纯度高、晶型良好、孔结构易控制、比表面积大等优点, 被广泛用于催化领域, 是拟薄水铝石的高端产品, 国内尚无技术可替代, 基本完全依赖进口。但该方法的生产成本较高, 且使用的有机溶剂具有一定毒性。在销售价格上, 前述碳化法生产的普通拟薄水铝石售价在  $6000\sim 8000$  元/吨左右, 而大孔容拟薄水铝石 SB 粉售价则在  $20,000$  元/吨左右[6], 最高可达到  $50,000$  元/吨。

醇解法生产拟薄水铝石的核心反应是醇铝的水解, 其反应方程式是:



### 2.4. 其他方法

最近, 中海油天津化工研究设计院有限公司成功开发出一种拟薄水铝石生产新工艺[26], 该工艺以廉价的前驱体为原料, 选择合适的助剂, 并通过调控反应条件, 解决了常规工艺生产成本高、产物结构不易控制等难题, 实现了稳定化、系列化连续生产。其工艺流程为: 铝源化合物 - 中和成胶 - 水热处理 - 分离、洗涤、干燥、破碎 - 拟薄水铝石粉体。以新产品为催化剂载体原料开发的加氢精制催化剂产品性能大幅提升, 如表 2 所示。

**Table 2.** Physical properties of carrier of pseudo-boehmite products prepared by new and traditional processes [26]

**表 2.** 新旧工艺拟薄水铝石产品成型后载体的物性[26]

Carrier	Strength/ $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	Pore capacity/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	Specific surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	4~10 nm pore size distribution/%
Traditional process	156	0.63	307	67.2
New process	188	0.69	353	75.2

此外, 也有研究[27]将硅元素引入到拟薄水铝石结构当中, 旨在提高其大孔直径和孔容等性能, 以满足某些特殊领域如重油加氢催化剂需具有较大的孔径、孔体积和较强的酸性的要求。该研究采用高岭土为硅源制备拟薄水铝石, 产品孔容可达  $0.866 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 大孔比例(孔径大于  $20 \text{ nm}$  的大孔所占比例)可达  $52.63\%$ , 颗粒直径最大达到  $54.14 \mu\text{m}$ 。

## 3. 拟薄水铝石的主要性能指标

目前, 对拟薄水铝石产品质量控制的指标主要是  $\text{Na}_2\text{O}$  含量、水分、胶溶指数、比表面积和孔容等。在一些特殊行业, 对拟薄水铝石产品还提出更多的要求, 比如, 重油脱金属催化剂要求具有小于  $100 \text{ nm}$  和大于  $100 \text{ nm}$  的双峰孔分布, 而渣油加氢脱硫和脱金属催化剂则要求双峰孔分布为  $17.5\sim 27.5 \text{ nm}$  和大于  $300 \text{ nm}$  [4]。

按照物理指标的不同, 拟薄水铝石可分为普通拟薄水铝石和特种拟薄水铝石。特种拟薄水铝石对产品的氧化钠含量、孔容以及比表面积要求更加苛刻。普通拟薄水铝石要求氧化钠含量  $\leq 0.30\%$ , 孔容  $\geq 0.3$

mL/g, 比表面积~250 m<sup>2</sup>/g, 而特种拟薄水铝石则要求氧化钠含量 ≤ 0.10%, 孔容 ≥ 0.5 mL/g, 比表面积 ≥ 280 m<sup>2</sup>/g [6]。

### 3.1. 氧化钠含量

国产的普通型拟薄水铝石由于原料和工艺路线的原因, 氧化钠含量通常在 0.20%以上, 普遍比进口醇解法高一个数量级, 进口 SB 粉中氧化钠含量有时甚至低于 0.01%。许多研究对比了国内外多个厂家拟薄水铝石产品的化学成分, 如文献[28]给出的满足催化裂化剂使用规范的三种国产拟薄水铝石(PB1、PB3、PB4)和进口 SB 粉(PB2)的质量分析结果, 如表 3 所示。

**Table 3.** The quality analysis result of four PB samples [28]

**表 3.** 4 种拟薄水铝石样品的质量分析结果[28]

Sample	Crystallinity	mass fraction/%				
		Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solid	SiO <sub>2</sub>
PB1	60	0.22	1	93.8	67.9	0.27
PB2	61	0.02	1	93.3	76.8	0.23
PB3	62	0.28	1	95.2	67.2	0.24
PB4	60	0.26	1	94.1	69.3	0.27

此外, 李雪礼等[29]也对比了国内外多个品种拟薄水铝石的物化性质, 指出拟薄水铝石晶相纯度高, 是获得高性能催化的必要条件。

前述研究结果显示, 氧化钠含量主要对以下方面产生影响:

1) 胶溶性能。氧化钠含量低的进口产品微晶表面羟基峰更强, 因此参加胶溶反应的表面正电荷更多, 更有利于胶溶, 在较低酸/铝质量比时就可以达到最佳胶溶效果。

2) 催化剂的耐磨指数。胶溶性能的差异直接影响所制备催化剂的磨损指数。采用胶溶性好的拟薄水铝石制备催化剂的耐磨损性能较好。

### 3.2. 水分和胶溶性

一般认为拟薄水铝石中含有三种“水”: 拟薄水铝石粉体表面以范德华力吸附的自由水(简称吸附水)、拟薄水铝石微晶表面以氢键吸附在铝-羟基上的非自由水(简称层间水)和拟薄水铝石微晶结构中以铝-羟基形式结合的结晶水, 总含水量约 30%左右[30]。关于拟薄水铝石中三种形式的水的作用, 尚有分歧。张欣等[31] [32]采用 IR 分析、干燥与煅烧实验以及胶溶实验相结合的手段研究后认为, 约占总含水量 10%的层间水决定了拟薄水铝石的胶溶性能, 而约占总含水量 50%的吸附水对拟薄水铝石的胶溶性没有影响。苗壮等[33]则采用 FT-IR、DSC、XRD 等手段研究后认为, 结晶水的含量决定了铝羟基的数量, 进而决定了拟薄水铝石的结晶度和  $\gamma$  相转变温度; 结晶水含量越多, 则结晶度越高, 胶溶性也越好。可见, 由于研究手段各异, 研究结果不尽相同。

胶溶特性是拟薄水铝石的重要特性之一, 是由拟薄水铝石的内部结构决定的。拟薄水铝石的微晶表面含有大量的羟基, 这些羟基具有较高的活性, 酸中的 H<sup>+</sup>和这些羟基作用, 吸附在拟薄水铝石颗粒上, 形成新的颗粒。在搅拌的条件中, 新颗粒不断地吸附其他拟薄水铝石颗粒。在这个过程中, H<sup>+</sup>起到了“酸性桥”的作用, 可将多个拟薄水铝石颗粒以网状的形式连接起来, 从而使颗粒失去流动性而变为胶溶状态。通常采用胶溶指数来衡量拟薄水铝石的胶溶性。胶溶指数是指在酸性溶液中拟薄水铝石中可胶溶的氧化铝占总氧化铝的质量分数, 它是评价拟薄水铝石产品质量的重要指标之一。质量优良的拟薄水铝石其胶

溶指数通常可达到 98% 以上。不同的应用领域, 均对胶溶指数有较高要求, 例如在催化裂化催化剂中要求拟薄水铝石的胶溶指数 > 85%。

拟薄水铝石胶溶机理如图 1 所示[34]:

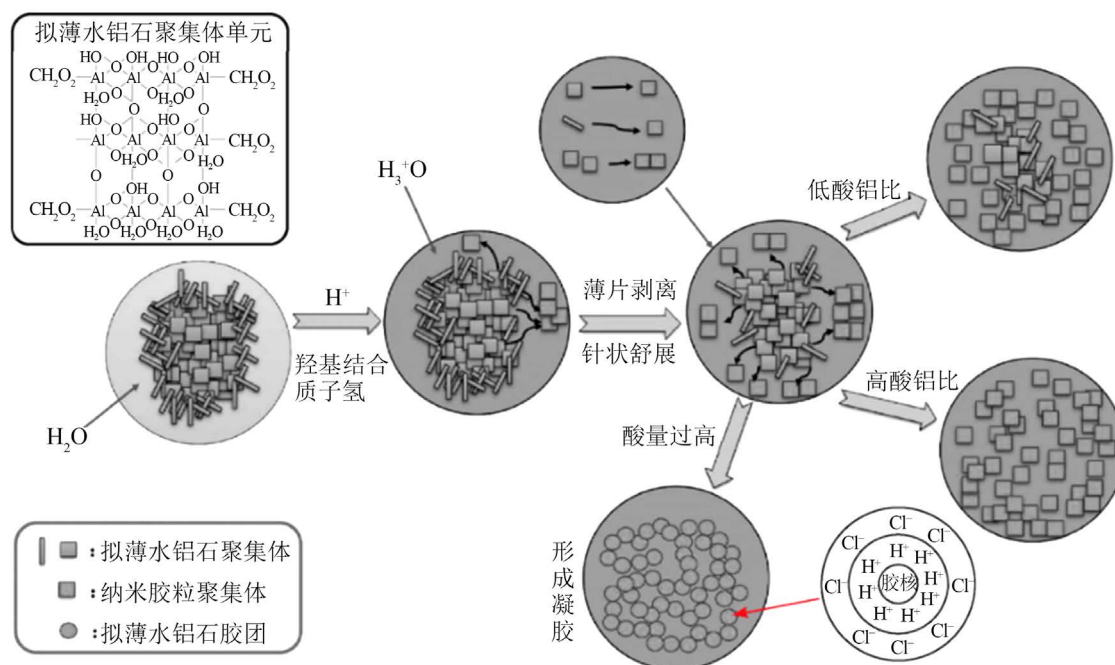


Figure 1. Peptization mechanism of pseudo-boehmite [34]

图 1. 拟薄水铝石胶溶机理[34]

关于拟薄水铝石的胶溶性, 研究者开展了大量的研究。结果表明, 影响胶溶性的因素很多, 既包括胶溶过程本身的各种因素, 也与制备方法密切相关[35] [36] [37] [38] [39]。苗壮等[33]研究发现, 拟薄水铝石的胶溶性能与其结晶度是正相关的, 结晶度越高, 胶溶性越好, 而与其基本物性无关; 此外, 他们还发现, 在过高的热处理温度长时间处理会造成结晶水的脱除, 破坏拟薄水铝石的晶体结构, 导致其胶溶性下降。黄树楷等[34]研究表明, (Al)O-H 羟基数越大, 胶溶性能越好。但(Al)O-H 羟基又可细分为中性、碱性和酸性羟基, 不同的羟基对胶溶性影响不同, 酸性羟基比例更大的拟薄水铝石其胶溶性更好[28]。而张欣等则认为[32], 约占 10% 的层间水决定了拟薄水铝石的胶溶性能。潘红年等[27]认为, 胶溶性与纯度正相关, 氧化钠和碳酸根含量越低, 胶溶性越好。

综上所述, 影响拟薄水铝石胶溶性能的因素很多, 胶溶机理众说纷纭, 尚待进一步深化研究。

### 3.3. 比表面积和孔容

大的比表面积和适宜的孔容是拟薄水铝石成为催化剂载体的必要条件。现有报导中比表面积最高可达到  $480 \text{ m}^2/\text{g}$ , 通常在  $250\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$  之间, 而孔容最高可达到  $3 \text{ mL/g}$  以上, 通常在  $0.5\sim 1.0 \text{ mL/g}$ 。

为了制得大比表面积的拟薄水铝石产品, 研究者近年来对传统制备方法进行了多方面的改进。其中, 在制备过程中加入扩孔剂是目前常用的增大拟薄水铝石孔径的方法。左少卿等[40]以尿素为扩孔剂, 在成胶过程中加入, 发现当加入质量分数为 5% 的尿素时, 可制得孔径呈双峰分布, 平均孔径为  $8.81 \text{ nm}$ , 孔容为  $1.03 \text{ mL/g}$ , 比表面积为  $467.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 弱酸量较高的蠕虫状拟薄水铝石产品, 质量明显优于未添加扩孔剂的产品[41] [42]。 $\text{SiO}_2$  是常用的氧化铝改性助剂, 潘红年等[28]研究表明, 经  $\text{SiO}_2$  改性后, 载体孔结

构和热稳定性均明显改善,孔体积可达到 0.866 mL/g,大孔比例(孔径大于 20 nm 的大孔所占比例)可达到 50% 以上。夏继平等[43]以九水合硝酸铝、尿素为原料制备拟薄水铝石时,以正硅酸乙酯、水玻璃和硅溶胶为改性助剂进行改性,发现加入改性助剂的样品的比表面积和孔容均有所提高,其中比表面积提高 40~70 m<sup>2</sup>/g,但平均孔径均有所减小,但减小幅度不大。Yang *et al.* [44]采用双铝法通过添加硅酸钠作改性剂制备了比表面积和孔径均较为理想的拟薄水铝石产品,比表面积可达到 480.2 m<sup>2</sup>/g,同时孔容达到 1.20 mL/g。彭卫国等[11]研究发现,采用超重力技术并添加醇类表面活性剂,可大幅度提高拟薄水铝石的孔容和比表面积。在超重力优化条件下,产品比表面积达到 424 m<sup>2</sup>/g,同时孔容达到 3.27 mL/g。此外,在干燥过程中添加异丙醇表面活性剂后,相比未添加产品,比表面积由 254 m<sup>2</sup>/g 增加到 392 m<sup>2</sup>/g,孔容由 0.59 mL/g 增加到 2.92 mL/g。黄世勇等[45]在碳化法制备拟薄水铝石的过程中加入草酸/钠、柠檬酸/钠及葡萄糖酸/钠等助剂,制得的拟薄水铝石的孔径和孔容均有所提高,比表面积则略有下降。其中葡萄糖酸(用量为 2.0 wt%)对孔结构的影响最大,产物孔容可达 1.08 mL/g,孔径为 12.5 nm,比表面积为 251.1 m<sup>2</sup>/g。由此可见,目前关于高性能拟薄水铝石的开发与研究较多,除了优化传统工艺条件外,选择新的原料、添加新的助剂是目前的主要研究方向。

#### 4. 拟薄水铝石的应用研究

拟薄水铝石的上述性质均与其后续应用紧密结合[46] [47] [48]。拟薄水铝石基本物性与应用效果的关联关系,是目前研究者亟待解决的内容。

梁君等[49]研究发现,在合成一维中孔磷铝分子筛 SAPO-41 时,采用高纯度、低孔容的 Pural SB 粉(Na、Fe、Si 氧化物总含量 < 0.035%,孔容为 0.5 mL/g),晶化后可直接生成高结晶度的 SAPO-41;而采用国产的 P-DF-07-LSi 拟薄水铝石粉(Na、Fe、Si 氧化物质量分数 < 0.34%,孔容为 0.8 mL/g),则是首先同时生成 SAPO-11 和 SAPO-41 相,然后 SAPO-11 再转晶为 SAPO-41,结晶度相对较低。高纯度的铝源能够保证制得的 SAPO-41 分子筛具有较高的结晶度及较短的结晶时间。丁佳佳等[50]研究发现,以较小孔径结构的拟薄水铝石为铝源制备的 SAPO-34 分子筛具有较高的外比表面积、较小的晶粒尺寸、更均匀的粒径分布和更合理的硅分布。制得的 SAPO-34 分子筛对 MTO 反应具有更好的选择性和较好的稳定性。张芳等[51]研究了三种不同孔结构的拟薄水铝石粉体对加氢异构化催化剂物化性质和加氢异构化反应性能的影响,发现虽然三种拟薄水铝石粉体的物相均相同,但以羟基峰强度和胶溶能力较强的拟薄水铝石粉体为原料制备的异构化催化剂的孔容和比表面积最大、酸性最弱、异构化性能最佳。姜坤[52]以三种不同结构的拟薄水铝石为原料,制备了三种流化催化裂化(FCC)催化剂。结果表明,随着拟薄水铝石孔容的增加,制得的催化剂的孔容增大,原料油转化率增加,在相同反应条件下,汽油、液化气的产率增加,柴油、干气、重油和焦炭的产率降低。这表明当催化剂催化重油大分子时,需要大孔径载体。李翠等[53]研究了拟薄水铝石的结构对用其制备的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的水热稳定性的影响,结果表明,拟薄水铝石的结晶度越高,焙烧所得的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面羟基越少,酸性越弱,水热稳定性越好。李雪礼等[29]的研究也表明,相比国产普通型拟薄水铝石,进口拟薄水铝石晶相纯度更高,胶溶性更好,由进口拟薄水铝石制备的 FCC 催化剂重油转化能力和耐磨损性能更好,但总液体收率尤其是轻质油收率明显偏低。

由此可见,拟薄水铝石应用非常广泛,尤其在石油化工领域发挥着重要的作用。但不同应用分支,对拟薄水铝石的要求不甚相同。从宏观上看,高纯度、大比表面积、适宜的孔径和孔容是对其的基本要求,而从微观上看,丰富的羟基和较强的酸性,是其制备技术发展的目标。

#### 5. 结语与展望

拟薄水铝石具有诸多优良的性能,在催化剂、涂料添加剂、化妆品填料、研磨/抛光材料等领域具有

广泛的应用，是一类具有广阔发展前景的新型材料。目前拟薄水铝石的制备技术较多，国内的拟薄水铝石产品以中低端为主，性能指标与国际上先进的醇解法具有较大的差距。目前亟需加强高端产品的研究，除应加强对醇解法的研发力度外，可适当选择新型原料，开发新型工艺，制备出性能指标与醇解法相媲美的高端产品。

影响拟薄水铝石产品性能的指标很多，主要包括氧化钠含量、水分和胶溶性以及比表面积和孔容等，其中胶溶性作为拟薄水铝石的重要特性之一，影响因素众多，胶溶机理和影响作用尚存在争议，需进一步深化研究。此外，建议将选择新型原料、添加新型助剂作为进一步提高拟薄水铝石性能指标的主要研究方向。同时在研究拟薄水铝石性能时应与其后续应用紧密结合，深入研究拟薄水铝石基本物性与应用效果的关联关系，结合应用领域对拟薄水铝石性能的具体需求，反向调控制备方法和性能指标，实现制备技术、产品性能与应用需求的最佳匹配。

## 基金项目

感谢宁夏回族自治区重点研发计划项目(2021ZDYF0350)，中国工程院咨询研究项目(2019NXZD4)，企业资助项目(粉煤灰中典型重金属赋存规律及安全脱除与处置方法研究，DL201908)，国家自然科学基金面上项目(51774263)的支持。

## 参考文献

- [1] 蔡卫权, 余小锋. 高比表面大中孔拟薄水铝石和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的制备研究[J]. 化工进展, 2007, 19(9): 1323-1331.
- [2] Hu, C.H., Liu, Y.X., Cao, Q. and Bian, L.C. (2020) Synthesis, Characterization, and Application of Mesoporous Alumina Prepared from Pseudo-Boehmite as Precursor. *Chemical Physics Letters*, **742**, Article ID: 137130. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137130>
- [3] 蒙延双, 王达健, 武浚, 刘会基, 巨少华. 荧光光谱法研究  $\text{Eu}^{3+}$  在拟薄水铝石纳米胶粒表面的吸附[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(1): 180-183.
- [4] 张蕾, 武永爱. 拟薄水铝石制备技术的研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(14): 64, 69.
- [5] 左少卿, 杜晓辉, 熊晓云, 高瑞忠, 高雄厚. 拟薄水铝石制备方法的研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(9): 1818-1821.
- [6] 刘占强. 大孔容拟薄水铝石制备工艺研究[J]. 轻金属, 2017(5): 8-12.
- [7] 刘延东. 拟薄水铝石生产工艺综述[J]. 铝镁通讯, 2019(3): 26-27.
- [8] 李振刚, 王东光, 郭奋, 张鹏远, 陈建峰. 超重力碳分制备拟薄水铝石的中试研究[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(2): 30-34.
- [9] 曾丰, 杨清河, 曾双亲. 采用  $\text{NaAlO}_2\text{-CO}_2$  连续中和法制备拟薄水铝石[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(5): 1070-1074.
- [10] 王晶晶, 王永林, 赵利民. 连续碳化法制备拟薄水铝石[J]. 工业催化, 2019, 27(1): 33-37.
- [11] 彭卫国, 周继承, 谢放华, 廖立民. 螺旋通道型旋转床碳分法制备大孔容纳米拟薄水铝石[J]. 材料导报, 2007, 21(F5): 41-43.
- [12] 张伟光, 张延安, 冯伟, 吕国志, 等. 高铝粉煤灰制备拟薄水铝石的比表面积与孔隙特性分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(11): 13-16.
- [13] Hu, Z.Q., Wang, B.J., Bai, Z.S., Lu, Z.J., et al. (2020) Centrifugal Classification of Pseudo-Boehmite by Mini-Hydrocyclone in Continuous-Carbonation Preparation Process. *Chemical Engineering Research and Design*, **154**, 203-211. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.12.010>
- [14] 吕振辉, 薛冬, 佟佳, 彭绍忠, 张学辉. 异丙醇铝制备拟薄水铝石和氧化铝[J]. 石油化工, 2017, 46(5): 536-542.
- [15] 侯松松, 辛秀兰, 尹利华, 黄树楷, 于洋. 加酸顺序对拟薄水铝石结构的影响[J]. 石油化工, 2018, 47(12): 1307-1311.
- [16] 李晓云, 于海斌, 孙彦民, 李世鹏, 等. 活性氧化铝再水合制备拟薄水铝石的形态研究[J]. 电子显微学报, 2011, 30(6): 517-520.



- [17] 赵长伟, 何劲松, 任晓晶, 栾兆坤, 等. 聚合氯化铝制备拟薄水铝石及其性质研究[J]. 无机化学学报, 2010, 26(3): 521-524.
- [18] 何劲松, 赵长伟, 屠梦波, 倪帆, 等. 聚合氯化铝制备球形拟薄水铝石和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的研究 I-制备条件探讨[J]. 无机化学学报, 2010, 26(9): 1533-1538.
- [19] 李振华, 张孔远, 刘静怡, 刘晨光. 成胶条件对硫酸铝法制备拟薄水铝石性能的影响[J]. 工业催化, 2010, 28(4): 27-31.
- [20] 王楚, 冯辉霞, 梁顺琴, 张忠东, 等. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 法大孔拟薄水铝石的制备及其应用[J]. 工业催化, 2015, 23(7): 541-544.
- [21] Toledo-Chavez, G., Paniagua-Rodriguez, J.-C., Zarate-Medina, J. and Maya-Yescas, R. (2016) Reactions Analysis during the Synthesis of Pseudo-Boehmite as Precursor of Gamma-Alumina. *Catalysis Today*, **271**, 207-212. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.056>
- [22] Machida, M., Takenami, M. and Hamada, H. (2004) Intercalation of Pseudo-Boehmite: A Novel Preparation Route to Microporous Al-Ti Oxide. *Solid State Ionics*, **172**, 125-128. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.040>
- [23] 蔡卫权, 李会泉, 张懿. SB 粉水热种分过饱和铝酸钠溶液制备拟薄水铝石[J]. 无机化学学报, 2006, 22(7): 1303-1306.
- [24] 蔡卫权. SB 粉水热分解铝酸钠溶液制取大孔高比表面拟薄水铝石[J]. 催化学报, 2006, 27(9): 805-809.
- [25] 李晓云, 于海斌, 孙彦民, 李世鹏, 等. 无机铝盐辅助活性氧化铝水热合成拟薄水铝石[J]. 无机盐工业, 2016, 48(6): 35-37.
- [26] 南军, 于群, 于海斌, 张景成, 等. 拟薄水铝石新工艺研发及其在加氢精制催化剂中的应用[J]. 无机盐工业, 2019, 51(6): 80-84.
- [27] 王冬梅, 赵德智, 王继锋, 袁胜华. 以高岭土为硅源的含硅拟薄水铝石的制备及表征[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(5): 70-75.
- [28] 潘红年, 朱玉霞, 林伟, 李凤珍. 拟薄水铝石的胶溶能力[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(2): 195-200.
- [29] 李雪礼, 娄来银, 谭争国, 张海涛, 等. 拟薄水铝石的性质及其在催化裂化催化剂中的应用[J]. 石化技术与应用, 2014, 32(1): 9-13.
- [30] Theo Kloprogge, J., Duong, L.V., Wood, B.J. and Frost, R.L. (2006) XPS Study of the Major Minerals in Bauxite: Gibbsite, Bayerite and (Pseudo-)boehmite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**, 572-576. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.054>
- [31] 张欣, 陈建章, 唐安山, 谢文. 拟薄水铝石胶溶过程研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(11): 2393-2397.
- [32] 张欣, 陈建章, 谢文. 拟薄水铝石中水的存在形式及其对胶溶性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(5): 996-999.
- [33] 苗壮, 史建公, 郝建薇, 范群波, 等. 拟薄水铝石的胶溶性与结构的关系[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(3): 493-500.
- [34] 黄树楷, 辛秀兰, 徐宝财. 拟薄水铝石胶溶机理的探究[J]. 工业催化, 2017, 25(12): 55-59.
- [35] 左少卿, 熊晓云, 许劭, 杜晓辉, 高雄厚. 拟薄水铝石胶溶性影响因素的研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(6): 1250-1253.
- [36] 刘建良, 潘锦程, 马爱增. 胶溶条件对拟薄水铝石酸分散性及成球性能的影响[J]. 石油炼制与加工, 2012, 43(5): 40-44.
- [37] 周翔, 田辉平, 许本静. 拟薄水铝石胶溶质量的表征[J]. 工业催化, 2015, 23(8): 637-640.
- [38] 周翔, 田辉平, 许本静. 拟薄水铝石粉体性质对黏结性能的影响[J]. 工业催化, 2012, 20(9): 31-35.
- [39] 张向阳, 韩雪松, 刘琦. 拟薄水铝石胶溶性能的研究[J]. 石化技术与应用, 2017, 35(6): 451-453.
- [40] 左少卿, 熊晓云, 齐恒山, 杜晓辉. 尿素扩孔剂对拟薄水铝石性能的影响[J]. 石化技术与应用, 2018, 36(4): 231-235.
- [41] 王秋萍, 黄青则, 黄媚, 黄世勇. 双铝法合成拟薄水铝石的优化研究[J]. 化工技术与开发, 2017, 46(7): 1-4.
- [42] 王康, 杨文建, 高秀娟, 王希涛. 制备条件对拟薄水铝石晶粒度与孔结构的影响[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2013, 46(10): 934-938.
- [43] 夏继平, 李晓云, 李世鹏. 不同硅源改性拟薄水铝石的制备及表征[J]. 无机盐工业, 2017, 49(5): 75-78.
- [44] Yang, Y., Xu, Y.Y., Han, B.Z., Xu, B.J., et al. (2016) Effects of Synthetic Conditions on the Textural Structure of Pseudo-Boehmite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **469**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.053>

- 
- [45] 黄世勇, 王秋萍, 黄媚, 黄青则. 碳化法制备拟薄水铝石过程中助剂作用的研究[J]. 化工技术与开发, 2017, 46(10): 5-8.
- [46] Paniais, D. and Krestou, A. (2007) Effect of Synthesis Parameters on Precipitation of Nanocrystalline Boehmite from Aluminate Solutions. *Powder Technology*, **175**, 163-173. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.01.028>
- [47] Geiculescu, A.C. and Strange, T.F. (2003) Characterization of Crystalline Alumina Films Formed in Alcohol-Water Solutions. *Thin Solid Films*, **445**, 105-111. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01194-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01194-5)
- [48] Kano, J., Saeki, S., Saito, F., Tanjo, M. and Yamazaki, S. (2000) Application of Dry Grinding to Reduction in Transformation Temperature of Aluminium Dyoxides. *International Journal of Mineral Processing*, **60**, 91-100. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(00\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00005-3)
- [49] 梁君, 王福平. 两种拟薄水铝石对 SAPO-41 分子筛合成的影响[J]. 石油学报(石油化工), 2009, 25(A2): 84-86.
- [50] 丁佳佳, 刘红星, 张玉贤. 不同孔结构拟薄水铝石合成 SAPO-34 分子筛及其 MTO 反应性能[J]. 石油化工, 2018, 47(10): 1059-1065.
- [51] 张芳, 王勇利, 吕宏安, 何观伟. 拟薄水铝石对加氢异构化催化剂性能的影响[J]. 工业催化, 2017, 25(5): 45-48.
- [52] 姜坤. 拟薄水铝石的结构对 FCC 催化剂裂解重油性能的影响[J]. 无机盐工业, 2017, 49(7): 85-88.
- [53] 李翠, 刘化章, 陈珍珍, 李瑛. 拟薄水铝石结构对  $\gamma$ -氧化铝水热稳定性的影响[J]. 工业催化, 2014, 22(10): 751-755.