

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780018390.3

[51] Int. Cl.

*B01F 3/12 (2006.01)*

*B01F 17/00 (2006.01)*

*C01B 33/20 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年6月3日

[11] 公开号 CN 101448565A

[22] 申请日 2007.5.11

[21] 申请号 200780018390.3

[30] 优先权

[32] 2006.5.24 [33] US [31] 11/439,547

[86] 国际申请 PCT/US2007/068779 2007.5.11

[87] 国际公布 WO2007/140103 英 2007.12.6

[85] 进入国家阶段日期 2008.11.20

[71] 申请人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

[72] 发明人 V·I·卡纳兹雷夫

P·拉姆福拉三世

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书1页 说明书8页

[54] 发明名称

水热稳定的氧化铝

[57] 摘要

通过用可溶硅无机化合物(如硅酸钠)处理用作吸附剂和催化剂载体的过渡型氧化铝,改进所述过渡型氧化铝的水热稳定性,其中在通过液体添加而形成微粒的制造阶段将硅化合物与氧化铝粉末混合。通过在低于500℃的温度加热,将该含硅的微粒活化,并在热活化之前或之后用胶态二氧化硅溶液处理,以制造水热稳定的低粉尘氧化铝。最终产物的总二氧化硅含量通常低于5质量%。

1. 制造水热稳定的氧化铝吸附剂的方法，包括将含有二氧化硅化合物的溶液与一定量的氧化铝粉末混合在一起以制造氧化铝微粒，使所述氧化铝微粒固化，并然后将所述固化的氧化铝微粒活化，以制造所述水热稳定的氧化铝吸附剂。

2. 权利要求1的方法，进一步包括在使所述氧化铝微粒固化之前或之后用水或胶态二氧化硅溶液喷洒所述氧化铝微粒。

3. 权利要求1的方法，其中所述二氧化硅化合物是至少一种选自由碱金属硅酸盐和碱土金属硅酸盐组成的组的化合物。

4. 权利要求1的方法，其中所述水热稳定的氧化铝吸附剂包含0.1至8重量%二氧化硅。

5. 权利要求1的方法，其中所述水热稳定的氧化铝吸附剂包含2至4重量%二氧化硅。

6. 权利要求1的方法，其中所述水热稳定的氧化铝吸附剂包含含二氧化硅的氧化铝粒子，该粒子包含内核、壳和外表面，所述内核含有0.4至4重量%二氧化硅，其中所述二氧化硅均匀分布在整個所述内核中，且所述壳从所述外表面向所述内核延伸最多达50微米，且其中所述壳所含二氧化硅平均为所述内核的两倍。

7. 根据权利要求1至6制成的水热稳定的氧化铝吸附剂，其包含内核、壳和外表面，所述内核含有0.4至4重量%二氧化硅，其中所述二氧化硅均匀分布在整個所述内核中，且所述壳从所述外表面向所述内核延伸最多达50微米，且其中所述壳所含二氧化硅平均为所述内核的两倍。

8. 干燥或提纯气体或液体流的方法，包括使所述气体或液体流与通过权利要求1至6的方法制成的包含水热稳定的氧化铝微粒的吸附剂接触。

9. 权利要求8的方法，其中所述气体是天然气或空气。

10. 权利要求8的方法，其中所述方法是变温吸附法或变压吸附法。

## 水热稳定的氧化铝

### 技术领域

本发明涉及水热稳定的氧化铝、其制造方法及其作为干燥剂的用途。更具体地，本发明涉及用可溶的硅无机化合物处理过渡型氧化铝的方法。

工业活性氧化铝吸附剂只通过将拜耳法生成的氢氧化铝（三水铝石，ATH）粉末迅速（快速）煅烧、然后湿附聚和热活化来制造。这些吸附剂表现出过渡型氧化铝相的 X-射线衍射图。它们通常具有高 BET 表面积和对湿气和其它污染物的良好吸附性能。这使它们适用于处理各种工业流体。

使用活性氧化铝的多数吸附法要求频繁的热再生，以去除吸附的水并使该吸附剂在下一吸附周期保持活性。在再生过程中，在热的液态水渗过吸附剂床的同时，吸附剂经受升高的温度、压力和高含湿量的影响，造成水热老化和吸附性能的损失。

尽管在一些干燥剂用途中因再生周期的性能损失小，且吸附剂可以维持上千个周期，但一些剧烈的用途会造成快得多的性能劣化，这些用途甚至对大多数稳定的氧化铝吸附剂也是挑战性的。

天然气干燥是剧烈用途的最显著实例。

活性氧化铝在天然气干燥中已广泛使用了 20 年。但是，水热老化引起的短寿命使活性氧化铝在多数装置中被分子筛替代。尽管如此，吸附剂床的入口部分仍然需要能够转移液体和重质烃的另一吸附剂的保护层。

氧化铝在用作保护层时迅速损失其干燥性能。因此，需要一种在床的平衡部分中既针对重质烃提供保护又提供附加干燥能力的水热稳定氧化铝。作为在高水浓度下的干燥剂，活性氧化铝已知优于分子筛。

剧烈的干燥剂用途的另一实例是压缩空气的一些内加热干燥器，在其中发生循环吸附剂性能的迅速劣化。

尽管事实上已经认识到需要改进活性氧化铝的水热稳定性（参看 R. Dale Woosley 的文章“Activated Alumina Desiccants（活性氧化铝干燥剂）”，ALUMINA CHEMICALS - SCIENCE AND TECHNOLOGY HANDBOOK, L.D. Hart 编辑, American Ceramic Society, 1990, 第 241-250 页），但仍没有制备水热稳定氧化铝的成功报道。

Murrell 等人的 US 4,778,779 公开了一种组合物，其包含负载在多孔  $\gamma$  氧化铝载体外表面上的本体二氧化硅离散粒子。提出水性胶态二氧化硅作为二氧化硅材料源。需要在水蒸气存在下在高于 500°C 加热以，以使至少一部分二氧化硅分散在氧化铝表面上。Murrell 等人的发明的焦点是制备活性裂化催化剂而非提高材料稳定性。需要高温使氧化铝和二氧化硅组分形成活性硅铝酸盐相。

US 4,013,590 公开了通过用溶解在有机溶剂中的有机硅化合物浸渍氧化铝、然后热处理并在 500°C 下受控氧化来改进氧化铝的机械和热性能。胶态二氧化硅不用于此用途，并在该专利中被列作“反面”例子。

上述专利和其它文献资源针对氧化铝对高温处理的 BET 表面积稳定性。这些现有技术发展的焦点是在高温用途（例如用于废气处理的催化剂）中延迟氧化铝相变。除铈、稀土和碱土元素外，还发现硅对氧化铝具有稳定作用。Bernard Beguin 等人所著论文“Stabilization of Alumina toward Thermal Sintering by Silicon Addition”, J. OF CATALYSIS, 127, 595-604, (1991)研究了氧化铝对于在水蒸气存在下在 1050 至 1220°C 的烧结的热稳定性。该作者假定氧化铝的羟基与含硅的前体反应。

W.R. Grace US 5,147,836、US 5,304,526 和 US 6,165,351 涉及含二氧化硅的三羟铝石氧化铝的制备，其用于获得水热稳定二氧化硅“稳定的” $\eta$  氧化铝。后者可用于制备催化组合物，特别是用于催化裂化的催化组合物。将硅酸钠添加到硫酸铝、铝酸钠和氢氧化镁中，将它们进一步混合和反应以沉淀三羟铝石氧化铝。

还发现磷可用于改进  $\gamma$  氧化铝对烧结和相变成  $\alpha$  氧化铝的热稳定性（参看例如，A. Stanislaus 等人的论文“Effect of Phosphorus on the Acidity of

gamma-Alumina and on the Thermal Stability of gamma-Alumina Supported Nickel-Molybdenum Hydrotreating Catalysts (磷对  $\gamma$ -氧化铝的酸度和对  $\gamma$ -氧化铝负载的镍-钼加氢处理催化剂的热稳定性的影响)”，在 APPLIED CATALYSIS, 39, 239-253 (1988) 中出版)。除了改进热稳定性外，磷还改变了氧化铝源的酸度。

在 1992 年，Alcan 获得名为“Alumina-Alkali Metal Aluminum Silicate Agglomerate Acid Adsorbent (氧化铝-碱金属硅酸铝附聚物酸吸附剂)”的 US 5,096,871。该专利不涉及氧化铝的水热稳定性的提高，但描述了在氧化铝粉末的附聚法中加入硅酸钠和铝酸钠，以在氧化铝内表面上形成碱金属硅酸铝涂层。这种碱金属涂层为附聚物提供了充当酸物质吸附剂的功能。

## 发明概要

本发明大大改进了氧化铝干燥剂的水热稳定性，并同时减少了伴随活性氧化铝而形成的粉尘。该改性吸附剂保持低反应性，并仍适用在反应性流体中。

制造活性氧化铝的现有方法可容易地适应本发明中所述的水热稳定氧化铝的制造。所用添加剂廉价并且没有负面的环境效应。不像制备水热稳定氧化铝载体的现有技术方法中那样需要热处理。

本发明的水热稳定的氧化铝干燥剂会延长寿命，并改进使用吸附剂热再生的所有方法的性能。剧烈的再生用途，如天然气干燥，尤其获益于本发明。

通过迅速煅烧氢氧化铝而形成的过渡型氧化铝相具有高 BET 表面积，并且非常容易与水反应。尽管这一特征通常有用，因为其有助于通过附聚形成珠粒并能够在吸附过程中迅速吸收湿气，但长期看来，尤其是在吸附剂的剧烈热再生条件下，其造成不可逆的再水合效应，这加速了氧化铝的老化过程。

公知的是，水热老化由高表面积氧化铝相向结晶勃姆石 ( $\text{AlOOH}$ ) 的

转化构成，结晶勃姆石具有低 BET 表面积，并且是差的吸附剂。可以用几种技术，如 X-射线衍射、红外光谱法和热重分析 (TGA)，观察结晶勃姆石的形成。

在较高温下的活化略微提高了氧化铝的水热稳定性，因为其产生了对再水合较稳定的氧化铝相。遗憾的是，BET 表面积和吸附能力在高温煅烧后下降。另一方面，该方法仅实现氧化铝水热稳定性的中等提高。

本发明提供了制造水热稳定的氧化铝吸附剂的方法，包括将含有二氧化硅化合物的溶液与一定量的氧化铝粉末一起混合，以制造氧化铝微粒，使氧化铝微粒固化，并然后将所述固化的氧化铝微粒活化，以制造水热稳定的氧化铝吸附剂。在本发明的优选实施方案中，用水或胶态二氧化硅溶液处理氧化铝微粒。

水热稳定的氧化铝吸附剂包含含二氧化硅的氧化铝粒子，该粒子包含内核、壳和外表面。内核含有 0.4 至 4 重量% 二氧化硅，其中所述二氧化硅均匀分布在整個内核中，壳从外表面向内核延伸最多达 50 微米。通常，壳所含二氧化硅平均是内核的至少两倍。

## 发明详述

在本发明中，我们发现，通过在活性氧化铝制造过程中引入二氧化硅，氧化铝对再水合的稳定性显著提高。令人惊讶地，不需要高温或活化剂来实现水热稳定性的显著改进。本文所用的术语“二氧化硅”是指各种硅无机化合物，包括二氧化硅的胶态溶液、硅酸或碱金属硅酸盐。Ullmann's *ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY*，第 6 版，Wiley-VCH，2003，第 32 卷，第 411-418 页列出适用于本发明的可溶无机硅化合物。

溶解度有限的无机硅化合物也可用于本发明，因为在对硅化合物具有强亲合力的过渡型氧化铝存在下，它们的溶解度提高。因此，可以促进离散的硅部分从固体无机化合物经过周围的液体向过渡型氧化铝转移。

解释二氧化硅化合物的正面作用的一个理论在于，二氧化硅类物质趋

于附着到氧化铝表面上的容易快速再水合的大部分活性位点上。因此，二氧化硅类物质就通过防止它们经由形成不想要的氧化铝羟基化合物而与水进一步反应来使这类再水合位点“钝化”。

尽管仅用胶态二氧化硅喷洒活性氧化铝珠粒就提高了水热稳定性，但在将可溶二氧化硅化合物与球化液（nodulizing liquid）混合时实现了非常高的改进，其中球化液用于在例如旋转桶中形成氧化铝珠粒。

通过在二氧化硅存在下形成氧化铝微粒、然后用胶态二氧化硅溶液喷洒该微粒，可以大大提高水热稳定性和尘污性。二氧化硅的量可以为 0.1 至 8 重量%。添加少于 5% 二氧化硅足以产生水热稳定性的有力改进。通常，添加 2% 二氧化硅足以产生具有优异水热稳定性的氧化铝。

本发明的吸附剂是水热稳定的氧化铝吸附剂，其包含含二氧化硅的氧化铝粒子，该粒子包含内核、壳和外表面。内核含有 0.4 至 4 重量% 二氧化硅，该二氧化硅均匀分布在整個内核中。壳从外表面向内核延伸最长达 50 微米，且壳所含二氧化硅平均是内核的至少两倍，或至少三倍。

本发明的吸附剂可用于变温法，用于气体和液体流的干燥和提纯。可以处理的最重要的气流类型包括天然气、各种工业方法（例如精炼和各种空气分离工业中的空气预提纯）中的工艺气体。可以使用对再水合和化学侵蚀具有长期稳定性并兼具无粉尘操作的这些吸附剂进行变压吸附法。

下列实施例例证本发明。

### 实施例 1

将 UOP, Des Plaines, Illinois 制造的快速煅烧氧化铝粉末 A-300 以 0.4 千克/分钟的速率加入 122 cm 旋转桶中。还使用泵和喷嘴组装件以 0.2 千克/分钟的速率连续供应水。首先将少量的 30 × 40 目氧化铝种装入制粒机，以引发较大氧化铝珠粒的形成。继续操作直至积聚 22.7 千克材料（标称粒度 8 × 14 目）。该样品在封闭容器中储存时固化。然后，将 2.0 千克样品装入 30.5 cm 罐中，并在用 120 立方厘米水喷洒的同时旋转 5 分钟。然后使用带有强制空气循环的炉将样品立即在 400℃ 活化 1 小时。我们将

该样品称作 AIWW，其中 W 是指在形成和附加喷洒操作中都使用的水。

### 实施例 2

使用实施例 1 中所述的程序，不同的是用胶态二氧化硅溶液（Nalco 1130）喷洒 2.0 千克氧化铝微粒，以实现在无挥发物氧化铝基础上计算的 0.8 质量 %  $\text{SiO}_2$  的添加。我们将该样品称作 AIWSi，其中 Si 代表喷洒操作中所用的二氧化硅。

### 实施例 3

将 UOP, Des Plaines, Illinois 制造快速煅烧氧化铝粉末 A-300 以 0.4 千克/分钟的速率加入 122 cm 旋转桶中，同时泵和喷嘴组装件以 0.2 千克/分钟的速率连续供应硅酸钠溶液。该溶液由 1 份级别 40 的硅酸钠和 8 份水构成。首先将少量的  $30 \times 40$  目氧化铝晶种装入制粒机，以引发较大氧化铝微粒的形成。继续操作直至积聚 22.7 千克材料。分离出  $8 \times 14$  目的粒度级分，并在封闭容器中固化。然后，将 2.0 千克样品装入 30.5cm 罐中，用 120 立方厘米水喷洒，并如实施例 1 中所述活化。在无挥发物氧化铝基础上计算，该样品的二氧化硅含量为 2.2 质量 %。该样品被称作 AISiW。

### 实施例 4

如实施例 3 中所述制备和固化球形微粒。用胶态二氧化硅溶液代替水喷洒微粒，并如实施例 2 中所述活化。该样品被称作 AISiSi 以显示在材料制备的形成和最终喷洒阶段中都使用 Si。

在电压力蒸汽消毒器（All American, 型号# 25X）中测试样品的水热稳定性。将六份各 5 克的相同样品装入消毒器，并在 117 至 138 kPa 和 122 °C 至 125 °C 蒸汽处理 17.5 小时。在处理后的使用 FTIR 法测试样品的勃姆石形成。通过合并各样品来制备复合样品，并使用带有 300 °C 活化步骤的标准方法测定 BET 表面积。还在水热处理之前测量样品的 BET 表面积。

表 1 比较了所有数据，包括其它商业干燥剂的数据。



表 1

样品	描述	处理前的 BET 平方米/克	处理后的 BET 平方米/克	差异	
				平方米/克	%降低
AIWW	实施例 1	359	181	178	49.6 %
AIWSi	实施例 2	359	211	148	41.2 %
AlSiW	实施例 3	317	318	-1	-0.3 %
AlSiSi	实施例 4	305	321	-16	-5.2 %
CA-1	商业氧化铝	343	200	143	41.7 %
CA-2	商业氧化铝	360	200	160	44.4 %
SCA	商业 Si 涂布的氧化铝	340	264	84	24.7 %
SA	商业二氧化硅氧化铝	677	512	165	24.4 %

表 1 表明, 引入胶态二氧化硅有助于提高水热稳定性——将 AIWW 与 AIWSi 样品进行比较, 和将 SCA 样品与 CA-2 样品进行比较 (SCA 通过氧化铝珠粒的二氧化硅涂布而制备)。但是, 在形成微粒时引入 Si 时, 观察到水热稳定性的巨大提高——实施例 3 和 4。在水热处理后, 样品 AlSiW 和 AlSiSi 具有比新鲜样品高的 BET 表面积。

表 2 表明需要用胶态二氧化硅喷洒以降低 Si 球化的氧化铝微粒的尘污性。在无机二氧化硅化合物 (如硅酸钠存在下球化), 然后用胶态二氧化硅喷洒, 可以大大提高水热稳定性和尘污性。

使用对氧化铝和其它吸附剂实施的浊度测量法测量尘污性。

表 2

样品	描述	浊度 NTU 单位
AIWW	实施例 1	44.0
AIWSi	实施例 2	10.6
AiSiW	实施例 3	107.0
AISiSi	实施例 4	35.4

数据表明，与球化液一起引入最多达 2-3 %  $\text{SiO}_2$ ，大大提高了氧化铝的水热稳定性。然后需要用胶态二氧化硅处理以另外增加 1-2 %  $\text{SiO}_2$ ，因为 Si 球化的材料往往比水球化的氧化铝更多尘。

在此使用硅酸钠，因为其便宜且易得。可以使用其它二氧化硅化合物。

碱金属硅酸盐的可能优点在于其含有碱金属，可以“中和”活性硅铝酸盐在热处理时会形成的一些酸位点。