

## 氧化铝的水热化学研究 IV. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的再水合现象

叶 岗 李光辉 张明海  
(石油化工科学研究院, 北京 100083)

关键词: 氧化铝,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 刚玉, 氧化铝水合物, 薄水铝石, 一水硬铝石, 再水合现象, 晶相转变

前面几篇文章分别介绍了拟薄水铝石 (Pseudoboehmite)、薄水铝石 (Boehmite)、 $\alpha$ -三水铝石 (Gibbsite)、拜耳石 (Bayerite) 和诺水铝石 (Nordstrandite) 脱水产物的再水合现象<sup>[1-3]</sup>。至此, 几种常见氧化铝水合物在 1000 °C 以下脱水得到的各类过渡态氧化铝的再水合情况都进行了研究。

众所周知, 各类氧化铝水合物脱水相变的最终产物均为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。除一水硬铝石 (Diaspore) 在 500 °C 左右脱水可直接得到  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外, 由其他任何一种氧化铝水合物得到  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  都要经过几个相变阶段并均需 1000 °C 以上。大多数  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  产品在催化反应中表现为惰性, 只有经特殊制备方法才能得到具有活性和大表面的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。早在八十年前, Bragg 就研究了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶体结构<sup>[4]</sup>。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的氧原子密堆积组成六方晶系晶格, 铝原子处在由氧原子组成的八面体的中心位置。无论从形成温度、晶体结构, 还是从物化性质来看,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  都是一种公认非常稳定的化合物。曾有人研究过一水硬铝石与  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相互转化现象<sup>[5]</sup>, 而对于高温烧制的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的再水合情况还从未见报导。

表 1 样品来源, 杂质含量, 制备条件及晶相

Table 1 The source, content of impurity, crystal phases and preparation conditions of samples

Sample	Content of impurity	Source, crystal phases and preparation conditions
92-299	$\text{SiO}_2$ 0.022 (XRF)	Reynolds Metals Co. Alumina and Ceramics Laboratory (U.S.A.). $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
SD-1450	$\text{SiO}_2$ 0.047; $\text{CaO}$ 0.061 (XRF)	The Research Institute of Shandong Aluminium Works (P.R.C.). by Calcined at 1450 °C. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
SB-1250	$\text{SiO}_2$ 0.019; $\text{K}_2\text{O}$ 0.016; $\text{SnO}_2$ 0.22 (XRF)	Calcined Catalyst Support at 1250 °C. raw form CONDEA Chemie Co., Germany. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
THU-X	$\text{SiO}_2$ 0.033; $\text{K}_2\text{O}$ 0.018 (XRF)	Research Institute of Materials Science, Tsinghua University (P.R.C.). by calcined at 1300 °C, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
20260-6	$\text{Fe}$ $3 \times 10^{-6}$ ; $\text{Mg}$ $3 \times 10^{-6}$ , $\text{Si}$ $1 \times 10^{-6}$ (spectrographic)	Aldrich Chemical CO. (U.S.A.), $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
AC-550	ibid	Calcination of rehydrated products (diaspore) of 20260-6 sample at 550 °C. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
92-297		same source as 92-299, reference sample of boehmite
SD-DIA		same source as SD-1450, reference sample of diaspore

本文用 X 射线衍射、热分析和氮吸附容量法, 考察了几种不同来源的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (其中包括由一水硬铝石低温脱水得到的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 在 250 °C 水热及自生压力条件下的再水合情况。

1996-05-15 收到初稿, 1996-07-22 收到修改稿。联系人: 叶 岗。

## 1 实验部分

样品：样品详细介绍见表 1。

水热反应方法：在 50mL 不锈钢反应釜中，加入一定量的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  样品和去离子水，让水淹没样品，液面以上留有一定空间，密封后放入马弗炉中加热至 250℃。反应后样品在烘箱中 120℃ 干燥。

XRD 晶相鉴定同文献 [1]。热分析用 Du Pont 990 型热分析仪，升温速度 10℃·min<sup>-1</sup>。氮吸附容量法用 Micromeritics 公司制造的 ASAP-2400 型自动吸附仪。

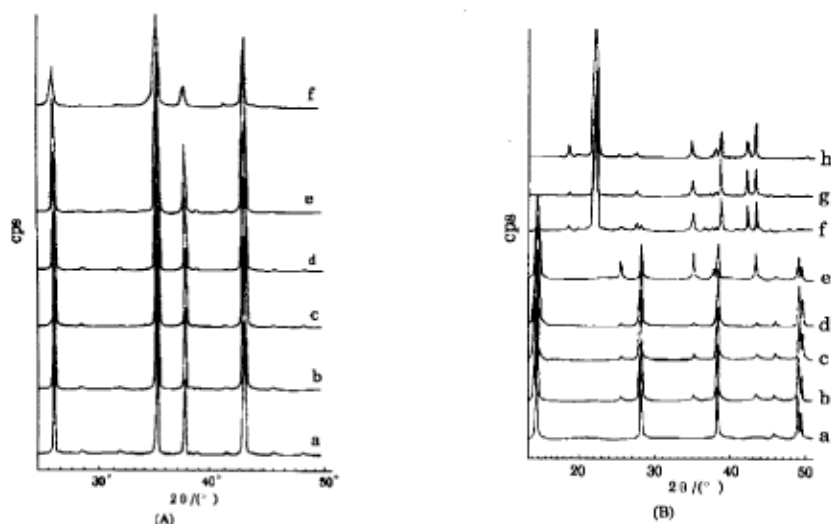


图 1 不同来源的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  及其水热反应以后样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  samples and their rehydrated products  
(A): a) 92-299; b) SD-1450; c) SB-1250; d) THU-X; e) 20260-6; f) AC-550  
(B): a) 92-297; b) 92-299(h); c) SD-1450(h); d) SB-1250(h); e) THU-X(h);  
f) 20260-6(h); g) AC-550(h); h) SD-DIA

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析结果

图 1(A) 给出了几种不同来源的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  X 射线衍射图。除了 AC-550 样的衍射峰较宽、较矮外，其他各样的相对衍射强度比较接近，基本上看不到杂晶相衍射峰。图 1(B) 给出了对应于图 1(A) 中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  各样的水热反应产物和参比样的衍射图。对照参比样 92-297 可以看出，92-299(h) [编号后面带有 (h) 的样品表示水热产物，下同] SD-1450(h) 和 SB-1250(h) 三个样绝大部分为薄水铝石， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  衍射峰很弱。TUH-X(h) 样还有不少  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  没有转化，但薄水铝石衍射峰明显比  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  衍射峰强。这几个样品没有发现生成其它晶相。

20260-6(h) 样和 AC-550(h) 样与前四个样不同，对照参比样 SD-DIA 可见，它们绝大部分为一水硬铝石，其中 20260-6(h) 样还生成少量薄水铝石，两个样中的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  衍射峰都很弱。Fyfe 等人指出 [5]，一水硬铝石在 640±7K 饱和蒸气压下发生脱水平衡反应： $2\alpha\text{-AlOOH}$  (即一水硬铝石)  $\rightleftharpoons$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。Torkar 等人报导 [7]，在适当的水蒸气压下，用金属铝可以制备出活性  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，在水热条件下，这种  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  可以转化成一水硬铝石。到目前为止，未见 1000

℃以上高温烧制的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  可以再水合成一水硬铝石的报导. 上述两个样, 已知 AC-550(h) 的前身物 AC-550 是由一水硬铝石低温脱水而来, 而 20260-6(h) 的前身物 20260-6 样的形成情况不明, 由以往文献报导情况来看, 它有可能也是低温下制备的.

从各  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  水热反应过程中不完全再水合样品的 XRD 谱图分析, 各  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的再水合过程均是直接转变成水合物.

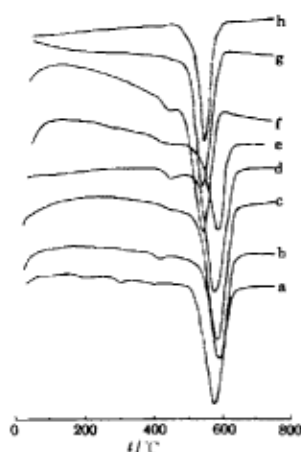


图 2 不同来源的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  水热反应后各样及参比样的 DTA 谱图

Fig.2 DTA of boehmite, diasporite and rehydrated  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  samples

- a) 92-297; b) 92-299(h); c) SD-1450(h); d) SB-1250(h); e) THU-X(h); f) 20260-6(h); g) AC-550(h); h) SD-DIA

以上结果表明: 在本文水热反应条件下, 几个不同来源的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  都可以发生再水合反应. 得到的再水合产物有两种: 薄水铝石和一水硬铝石. 除个别  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  样的形成情况不明尚需进一步弄清之外, 对于形成情况已经清楚的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  样来说结论也是清楚的, 即, 1000℃以上高温烧制的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  再水合成薄水铝石; 一水硬铝石低温脱水得到的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  仍然再水合成一水硬铝石.

## 2.2 热分析结果

图 2 给出了水热反应后各样及参比样的差热谱图. 其中 92-299(h)、SD-1450(h)、SB-1250(h)、THU-X(h) 四个样在 580 ~ 590℃有一个很强的脱水峰, 它们的差热谱图与薄水铝石参比样 92-297 的差热谱图一致. 20260-6(h) 和 AC-550(h) 两个样在 ~545℃出现很强的脱水峰, 它们的差热谱图与一水硬铝石参比样 SD-DIA 的差热谱图一致.

用热重方法测定的各水热反应产物的失重百分数 (从 400 到 700℃) 和以这些失重

百分数计算的羟基氧化铝 ( $\text{AlOOH}$ ) 的百分含量列于表 2. 同时列入表 2 的还有用 XRD 方法测定的各水热反应产物的晶相及其含量.

表 2 由 XRD 和 TG 方法测定的各再水合产物的晶相及其含量

Table 2 The crystal phases and their content of rehydrated products determined by XRD and TG methods

Samples	Reaction conditions	XRD results		TG results	
		crystal phases	w%	LW w%	AlOOH w%
92-299(h)	250 °C / 800h	boehmite	82	11.48	77
SD-1450(h)	250 °C / 800h	boehmite	87	11.89	79
SB-1250(h)	250 °C / 510h	boehmite	90	13.21	88
THU-X(h)	250 °C / 800h	boehmite	54	7.85	52
20260-6(h)	250 °C / 500h	diasporite	93	13.84	92
		boehmite	5		
AC-550(h)	250 °C / 510h	diasporite	95	14.05	94

(h): Hydrothermal Product

由表 2 结果可见, 用 TG 方法测定的 AlOOH w% 数据和用 XRD 方法测定的氧化铝水合

物品相含量数据两者吻合的相当好,只是前者普遍偏低.这是可以理解的,因为 TG 方法得出的数据是按照  $\text{AlOOH}$  的理论含水量计算的,而根据 Peri 的观点<sup>[6]</sup>,在 700 °C 下,羟基氧化铝只能脱掉大部分羟基而不能脱掉全部羟基.

### 2.3 氮吸附容量法测定结果

表 3 给出了各  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  样、它们的水热反应产物、以及这些水热反应产物在 600 °C /4h 条件下的再脱水产物三种不同状态的样品用氮吸附容量法测定的数据.可以看到,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  样比表面很低.它们的水热反应产物比表面和孔体积也很低.文献中曾介绍<sup>[7]</sup>某一结晶良好的薄水铝石样比表面只有  $1.3\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,500 °C 脱水后比表面增大到  $65.3\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .由表 3 中 600 °C /4h 再脱水样的数据可见,它们的比表面和孔体积都比水合物样显著增大.这些数据不仅与结晶良好的薄水铝石参比样 92-297 的数据吻合,而且与表 2 中 XRD 和 TG 方法测定的水合物含量数据的规律性基本一致.因此,这些数据为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  再水合现象提供了进一步的证据.

表 3 起始样、再水合样和再脱水样的氮吸附测定结果  
Table 3 Nitrogen adsorption data of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , rehydrated  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and their dehydrate products

Initial samples No.	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	AlOOH		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (600 °C /4h)	
		$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{pore}}/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{pore}}/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
92-299	<5	<5	0.002	41	0.037
SD-1450	<5	<5	0.004	36	0.034
SB-1250	5	<5	0.004	45	0.042
THU-X	5	<5	0.004	23	0.031
92-297		5.7	0.006	45	0.052

## 3 结论

(1) 在本文的水热条件下,几个不同来源的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  样都发生了再水合反应.各  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的再水合过程均是直接转变成水合物.

(2)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的再水合产物与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  本身的形成情况有关,1000 °C 以上高温烧制的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  得到的再水合产物为薄水铝石;由一水硬铝石低温脱水得到的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  仍然再水合成一水硬铝石.

(3) 水热反应产物的 XRD 相定量和 TG 分析数据以及水热反应产物在 600 °C /4h 条件下再脱水后样品的氮吸附容量法数据,对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的再水合现象提供了规律性基本一致的定量表征.

### 参 考 文 献

- 1 李光辉,叶 岗,路春茂等.石油学报(石油加工),1995,11(3):103
- 2 李光辉,叶 岗,路春茂等.石油学报(石油加工),1996,12(3):107
- 3 叶 岗,李光辉,路春茂等.物理化学学报,1996,12(10):921
- 4 Bragg W H, Bragg W L. in X-ray and Crystal Structure. London: Bell and Sons, 1916.p.169
- 5 Fyfe W S, Hollander M A. Am. J. Sci., 1964, 262:709
- 6 Peri J B. J. Phys. Chem. 1965, 69:220
- 7 Lippens B C, Steggerda J J. Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts. Linsen B G. ed. New York: Academic Press. 1979. p.171

## The Hydrothermal Behavior of Alumina

### IV. Rehydration of $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ye Gang Li Guanghui Zhang Minghai

(*Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083*)

**Abstract** The rehydration of several  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been investigated by means of XRD, DTA, TG and nitrogen adsorption methods. It is found that all  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples are capable of rehydration at 250 °C and under saturated pressure. The rehydrated products depend on starting  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dehydrated at above 1000 °C rehydrates to boehmite;  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derived from diasporite at low temperatures rehydrates to diasporite. The quantitative analysis of the rehydration of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been studied.

**Keywords:** Alumina,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Corundum, Alumina hydrate, Boehmite, Diasporite, Rehydration, Phase transition