

高温活性氧化铝的制备

刘晓军^{1,2}, 于海燕¹, 杨毅宏¹, 吴玉胜¹, 张林楠², 毕诗文¹

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳 110023)

摘要: 为解决 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温条件下的热稳定性问题, 在实验室模拟工业条件, 从 $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ 的添加对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热稳定性影响进行研究, 对微观结构进行了扫描电镜分析。实验分析结构表明, 加入 $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ 后, 所有实验样品的小孔结构增加, 导致它们在 1 200 的高温下同样有着较大的比表面积, 从而提高活性氧化铝的热稳定性, 使氧化铝在高温下保持较大的比表面积。添加 1% $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ 的 Al_2O_3 样品在 1 200 焙烧 1 h 其比表面积达 $150.36 \text{ m}^2/\text{g}$, 经扫描电镜分析样品晶体呈不规则多孔网状结构。

关键词: 氧化铝; 氧化镧; 比表面积; 添加剂; 热稳定性

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-6099(2008)06-0084-03

Preparation of the Active Alumina at High Temperature

LU Xiao-jun^{1,2}, YU Hai-yan¹, YANG Yi-hong¹, WU Yu-sheng¹, ZHANG Lin-nan², BI Shi-wen¹

(1. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, Liaoning, China; 2. College of Sciences, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, Liaoning, China)

Abstract: To solve the problem of the thermal stability of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at high temperature, the effects of addition of $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ on thermal stability of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were investigated under industrial conditions simulated in laboratory, and SEM analysis on microstructures was conducted. The experimental results showed that micropore structure of all the samples increased after addition of $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$, which led to have greater specific surface area at 1 200 high temperature so as to increase the thermal stability of active alumina and make alumina maintain greater specific surface area at high temperature. The specific surface area of Al_2O_3 samples added with 1% $[\text{La}(\text{EDTA})]^-$ reached $150.36 \text{ m}^2/\text{g}$ after roasting for 1 hour at 1 200. The crystal of the samples showed irregularly porous net structure by SEM analysis.

Key words: alumina; lanthanum oxide; specific surface area; additive; thermal stability

活性氧化铝作催化剂载体具有耐高温和抗氧化的特点, 在国内外被广泛用作汽车尾气催化剂、石油炼制催化剂、加氢和加氢脱硫催化剂等的载体。随着氧化铝应用和开发的深入, 人们对氧化铝载体的孔结构提出了更高的要求^[1~7]。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是目前应用最为广泛、扩大表面积效果较好的涂层材料。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 一般通过灼烧氧化铝的水合物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 而获得。然而, 通常构成活化涂层的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 800 以上会变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 使密度增加, 表面积减少, 造成孔隙结构坍塌。并且在 1 200 以上活化涂层会从载体上脱落, 使气体阻力增大, 催化活性降低。加入 La_2O_3 能稳定 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构, 使活化涂层在高温下保持稳定, 抑制活性损失。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在还原或中性气氛下, 在 1 473 K 处理数小时后表面积仍能保持 $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 说明 LaAlO_3

存在阻碍氧化铝的转变, 抑制了 O^{2-} 或 Al^{3+} 的扩散, 推迟 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变温度, 从而阻止了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由介稳态向热力学上稳定态 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变^[8~11]。La 进入 Al_2O_3 晶格后容易和 Al_2O_3 发生反应生成一些耐热化合物如钙钛矿型 LaAlO_3 和耐热性化合物 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, 阻止了导致 Al_2O_3 相变和烧结的离子表面扩散和结构重排, 有效减少比表面积的损失。因此, 提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔结构对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的实际应用有重要意义^[12]。

1 实验

1.1 氧化铝载体的制备

将一定量的稀土氧化物 La_2O_3 (为氧化铝质量分数的 0.5%、1%、2%、3%) 分别放到水溶液中, 然后加

收稿日期: 2008-07-02

基金项目: 国家“十五”攻关项目 (2001-BA609A-18)

作者简介: 刘晓军 (1967-), 男, 吉林四平人, 博士研究生, 主要从事高温活性氧化铝研究。

入少量硝酸,搅拌 15 min,使溶液澄清。然后加入 1% 乙二胺四乙酸(纯 EDTA),用氨水调至接近中性,然后加热使 EDTA 缓慢溶解,直至溶液澄清。

加热蒸发直至得到含有 $[La(EDTA)]^-$ 的固体,然后冷却,直至析出 $H[La(EDTA)] \cdot 16H_2O$ 晶体,根据所加入固体的量和最终总固体量算出 $[La(EDTA)]^-$ 的含量。

用天平称量 180 g 硫酸铝氨,与指定制造的晶体样品共混均匀。然后将此物料置于高温炉中 600 加热分解 1 h 得到泡沫形氧化铝粉末样品,然后用包装袋装好保存等待测试。

1.2 高温稳定性试验

将 4 种比例的稀土样品分别装入石墨坩埚,放入管式高温炉进行高温煅烧,分别在加热到 1200 时恒温加热 1 h 后取出样品。

1.3 反应原理

高温活性氧化铝制备主要基于以下两点: 高温热稳定化合物的生成:化合物 $LaAlO_3$ 为热稳定的钙钛型化合物,在低温活性氧化铝生成以后,在活性氧化铝晶格的棱角易反应处先生成热稳定的 $LaAlO_3$,因而少量的 La_2O_3 就能有效的提高活性氧化铝的耐热性。 高温扩孔剂的制备:为了提高活性氧化铝的活性,在活性氧化铝的制备过程中通常加入扩孔剂,常用的扩孔剂分解温度在 300 左右,分解温度太低,因而适当的高温扩孔剂对高温活性氧化铝的制备非常重要。EDTA 与镧的络合物 $H[La(EDTA)] \cdot 16H_2O$ 在 800 以上 EDTA 才能完全分解,有效的提高了活性氧化铝的活性。

2 测试结果与测试分析

图 1 为氮气在 $\gamma-Al_2O_3$ 上的吸附脱附图。图中 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为添加 0.5%、1%、2%、3% La_2O_3 的

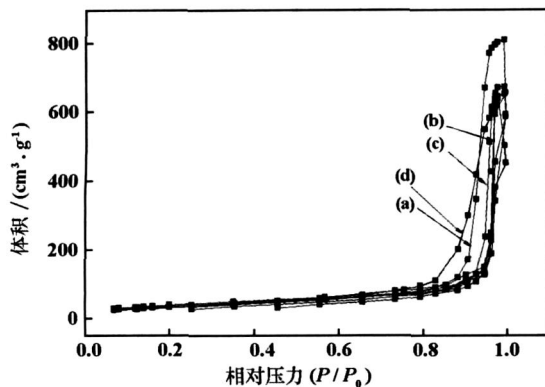


图 1 1200 下 $\gamma-Al_2O_3$ 对 N_2 的吸附脱附等温线
添加剂添加量(相对氧化铝,质量分数): (a) 0.5%; (b) 1%;
(c) 2%; (d) 3%

$\gamma-Al_2O_3$ 的 N_2 的吸附脱附等温线,可以看到吸附线和脱附线并没有完全重合(上面的线为脱附线,下面的为吸附线),形成环状回路的滞后环现象,在较高压力时出现滞后环是由于凝聚与蒸发发生在不同的相对压力下所至。

从图 1 中可以找到相对压力 P/P_0 所对应的脱附体积 $V_{脱}$,画出 BJH 孔径分布曲线如图 2。

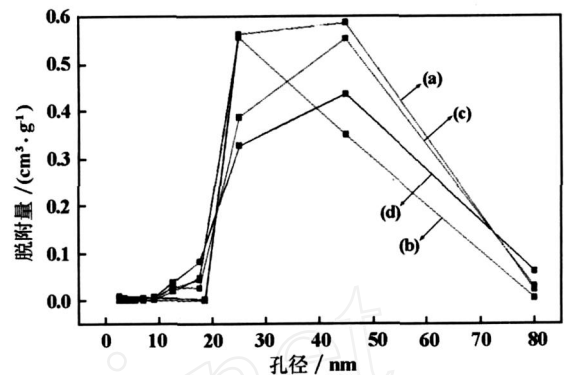


图 2 1200 时 $\gamma-Al_2O_3$ 的孔分布微分布曲线
添加剂添加量(相对氧化铝,质量分数): (a) 0.5%; (b) 1%;
(c) 2%; (d) 3%

图 2(a)、(b)、(c)、(d) 分别为添加 0.5%、1%、2%、3% La_2O_3 的 $\gamma-Al_2O_3$ 的孔分布曲线。由图 2(a),活性氧化铝的 1200 孔径分布不均匀,图中出现了很多峰。小孔的数量相对较多,最可几孔径是 50 nm。由此图算出的平均孔径为 27.56 nm;由此图的积分面积算出的孔容为 0.9097 cm^3/g 。在图 2(b)中添加 1% La_2O_3 的 $\gamma-Al_2O_3$ 的最可几孔径是 30 nm,最可几孔径的数量增多,吸附量增大,因此它的孔径减少、孔容有了增加,由此图的积分面积算出的孔容为 1.0089 cm^3/g 与平均孔径为 22.33 nm。图 2(c)、(d) 的最可几孔径基本相同为 50 nm,平均孔径增大。从图 2 中可以看出,图 2(a)、(c) 和 (d) 样品的孔径分布基本相同,(b) 的最可几孔径最小。

图 3 为 BET 图,根据图中的直线的斜率和截距,由 BET 公式求出添加 0.5% La_2O_3 的 $\gamma-Al_2O_3$ 的比表面积为 135.38 m^2/g ;添加 1.0% La_2O_3 的 $\gamma-Al_2O_3$ 的比表面积为 150.36 m^2/g ;添加 2% La_2O_3 的 $\gamma-Al_2O_3$ 的比表面积为 139.02 m^2/g ;添加 3% La_2O_3 的 $\gamma-Al_2O_3$ 的比表面积为 128.48 m^2/g 。

用 La_2O_3 及 $[La(EDTA)]^-$ 为浸渍液制得的 La_2O_3 改性氧化铝样品的比表面积、单点总孔容和平均孔径结果见表 1。

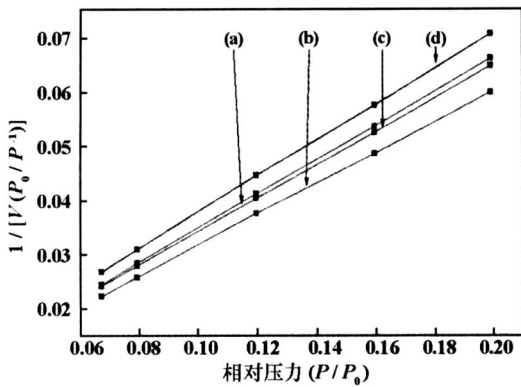


图 3 1 200 时 N₂ 在 -Al₂O₃ 上的吸附
 添加剂添加量 (相对氧化铝, 质量分数): (a) 0.5%; (b) 1%;
 (c) 2%; (d) 3%

表 1 加入 [La(EDTA)]⁻ 1 200 测试数据

样品名称	平均孔径 /mm	孔容 /(cm ³ · g ⁻¹)	比表面积 /(m ² · g ⁻¹)
0.5% [La(EDTA)] ⁻	27.56	0.9097	135.38
1% [La(EDTA)] ⁻	22.33	1.0089	150.36
2% [La(EDTA)] ⁻	26.34	1.0380	139.02
3% [La(EDTA)] ⁻	24.44	0.9702	128.48

由表 1 可见, [La(EDTA)]⁻ 组分的加入可明显提高 Al₂O₃ 的热稳定性。随着 [La(EDTA)]⁻ 添加量的增多, 其比表面积和最可几孔径有一定变化规律。当 [La(EDTA)]⁻ 添加量为 1% 时, 样品的比表面积达最大值。这说明在加热过程中 La 离子很容易与氧化铝形成钙钛矿结构的 LaAlO₃, 这种结构在氧化铝的边、角、楞处形成, 由于它的热力学稳定, 在高温下阻止晶形的转变, 因此在高温下得到热力学稳定的活性氧化铝。

扫描电镜分析样品晶体得到的结果如图 4。

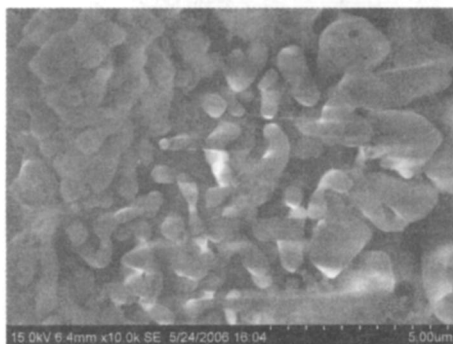


图 4 添加剂为 1% 的样品扫描电镜图

从图 4 中分析, 添加 1% [La(EDTA)]⁻ 的样品经 1 200 焙烧, 晶体形貌呈现不规则颗粒状, 是在高温

焙烧过程中样品沸腾时形成的, 而颗粒的结构是中空, 外壳呈多孔网状结构, 表明在高温焙烧过程中有很强的热稳定性, 相变微小, 仍然具有很好的活性。这说明 EDTA 与 La³⁺ 形成的添加剂 [La(EDTA)]⁻ 能有效的提高氧化铝的比表面积, 原因在于 [La(EDTA)]⁻ 中的 EDTA 的分解温度比纯 EDTA 提高很多, 在颗粒方面, 硫酸铝氨在高温时沸腾形成中空的多孔网状氧化铝活性很高。

3 结 论

1) 加入 [La(EDTA)]⁻ 后, 所有实验样品的小孔结构增加, 导致它们在 1 200 的高温下同样有着较大的比表面积。

2) 扫描电镜显示在高温下氧化铝为多孔网状结构。

3) 添加 1% [La(EDTA)]⁻ 的氧化铝孔径和比表面积最佳。

参考文献:

- [1] 韩天亮, 曹文康, 原仲珍. 活性氧化铝比表面积的研究与控制 [J]. 甘肃冶金, 2005, 27(1): 15 - 16
- [2] 黄德修, 王鑫书. -Al₂O₃ 载体改性的研究 [J]. 科学研究与技术开发, 1997, 25(2): 85 - 87.
- [3] 王毓秀, 路春荣, 周红军, 等. 生产活性氧化铝的原料和技术条件 [J]. 轻金属, 1999(2): 16 - 18.
- [4] Nonnenmann M. Metal supports for exhaust catalysts [J]. SAE transactions, 1985, 94: 1814 - 1821.
- [5] Masuda K, Sano T, Mizukami F, et al. Effect of the type of support preparation on the thermo stability and the oxidation activity of CeO_x / BaO / Al₂O₃ supported catalysts [J]. ApplcatalA, 1995, 133: 59 - 65.
- [6] 董维阳, 王文祥, 华云霄. 活性氧化铝的制备与研究 [J]. 河南化工, 1995(12): 13 - 14.
- [7] 吴玉胜, 毕诗文, 佟志芳, 等. 稳定铝酸钠溶液分解产品氢氧化铝的粒度波动 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2006, 27(4): 422 - 425.
- [8] Bettman M, Chase R E, Otto K, et al. Dispersion studies on the system La₂O₃ / Al₂O₃ [J]. J Catal, 1989, 117: 447 - 454.
- [9] 王 黎, 陈 玮, 马艳红. 活性氧化铝的表征方法、制备及用途 [J]. 铝镁通讯, 2004(1): 44 - 46.
- [10] 刘 华, 史忠华, 陈耀强, 等. 以氨水和碳酸铵为沉淀剂制备氧化铝的对比研究 [J]. 无机化学化学学报, 2004, 20(6): 688 - 693.
- [11] 刘晓军, 于海燕. 氧化镧修饰活性氧化铝载体的孔结构 [J]. 稀土, 2006, 12: 37 - 40.
- [12] 龚茂初, 文 梅, 高士杰, 等. 耐高温高表面积氧化铝的制备及性质 (II): La 的添加对硫酸铝按法制高表面 Al₂O₃ 的影响 [J]. 催化学报, 2000, 21(5): 404 - 406.