

以氨水和碳酸铵为沉淀剂制备氧化铝的对比研究

刘 华¹ 史忠华¹ 陈耀强¹ 赵 彬^{1,2} 龚茂初^{*,1}

(¹ 四川大学化学学院, 成都 610064)

(² 四川轻化工学院, 自贡 643000)

关键词: 氧化铝 沉淀剂 片钠铝石 稳定性 密偶催化剂
分类号: O611.4 O614.3¹

γ - Al_2O_3 是一种常用的催化剂载体,它具有比表面大和价廉易得等优点。但对于很多高温反应体系,如汽车尾气催化净化,其热稳定性在很大程度上影响了汽车尾气净化催化剂的活性和稳定性,因此提高 γ - Al_2O_3 的高温热稳定性对保持汽车尾气净化催化剂的反应活性、延长催化剂的使用寿命非常重要。

研究表明,在 γ - Al_2O_3 中引入某些添加剂,如稀土 La_2O_3 、碱土 BaO 和 SiO_2 等,对于阻止 γ - Al_2O_3 的高温烧结和向 α 相的转变,提高其稳定性非常有效^[1-4]。另外,氧化铝前驱体的结构和制备方法对 γ - Al_2O_3 的比表面积和热稳定性也有很大的影响。近年来也有一些研究将提高氧化铝的比表面积和高温稳定性的工作重点放在改进氧化铝制备方法上。最常用的氧化铝制备方法之一是用可溶性铝盐和沉淀剂氨水反应,经一定的温度焙烧后得到 γ - Al_2O_3 。但这种方法制备的 γ - Al_2O_3 的比表面积和孔容较小,且耐高温性能也差。文献^[5]分别以 NH_4Ac 和氨水作沉淀剂制备氧化铝,并对它们进行了对比,发现前者具有更高的比表面积和更好的颗粒分布。文献^[6,7]利用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液和 NH_4HCO_3 反应,制得 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$,经高温焙烧后得到了大孔容的 γ - Al_2O_3 (孔容可在 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上)。文献^[8]认为通过 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 分解可制备高活性的氧化铝。杨清河等^[9]曾报道, NaAlO_2 溶液和 CO_2 在低温下成胶,加入一定量的 NH_4HCO_3 ,控制一定时间、温度和压力,可以得到片钠铝石,经高温焙烧后制得了比表面积

较大的大孔容氧化铝。因此不同的前驱物对制得的氧化铝的比表面积和高温稳定性有较大的影响。本文研究了氨水和碳酸铵两种沉淀剂对前驱物和氧化铝的影响以及两种氧化铝分别作为载体的汽车尾气净化密偶催化剂的活性和抗老化性能。实验证明,以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂制备的氧化铝具有更大的比表面积、孔容、平均孔径和更好的高温稳定性,以它作载体的催化剂具有更好的催化活性和抗老化性能。

1 实验部分

1.1 氧化铝的制备

将一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和氨水用恒流泵并流输送到烧杯中,并不断搅拌,使并流混合液的 pH 值保持在 8.5 左右,制得的凝胶经洗滤后,在 90°C 水浴蒸干, 120°C 烘干,得到的样品记为 Al-AH。将此样品于马弗炉中 600°C 处理 2 h,得到的样品记为 Al-a。最后将 Al-a 分别在 1000°C 下焙烧 2 h、5 h、10 h,得到的样品分别记为 Al-b、Al-c、Al-d。

将氨水改为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液,制备方法和条件不变,得到的前驱物样品和氧化铝样品分别记为 $\text{Al}^*\text{-AC}$ 、 $\text{Al}^*\text{-a}$ 、 $\text{Al}^*\text{-b}$ 、 $\text{Al}^*\text{-c}$ 、 $\text{Al}^*\text{-d}$ 。

1.2 催化剂的制备

Al-a 和 $\text{Al}^*\text{-a}$ 分别用来作为催化剂的载体。将载体浸渍一定浓度的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 0.6 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、0.5 g 柠檬酸 2 h 以上,水浴蒸干, 500°C 焙烧 2 h。得到的粉末再加入 0.6 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、1.2 g $\text{Zr}(\text{Ac})_4$ 和

收稿日期:2003-10-22。收修改稿日期:2004-03-08。

国家自然科学基金重点基金资助项目(No.20333030)。

* 通讯联系人。E-mail:mic7501@ email.scu.edu.cn; Tel/Fax:028-85418451

第一作者:刘 华,女,26岁,硕士研究生;研究方向:分子催化。

3.5 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 加适量水在混合物中, 在球磨机中磨 8 min, 然后将一个长 2.7 cm, 直径为 1.2 cm 的整体式载体 (400 孔/平方英寸蜂窝状堇青石) 浸入浆液中, 孔中多余的浆液用压缩空气吹掉, 然后 120 °C 干燥 2 h, 500 °C 焙烧 2 h。得到的两个催化剂分别记为 Pd-a 和 Pd*-a, 贵金属含量均为 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

将样品 Pd-a 和 Pd*-a 分别在 1 000 °C, 含有 10% 的水气中老化 5 h 得到的催化剂分别记为 Pd-b 和 Pd*-b。

1.3 样品的表征

用西北化工研究院生产的 ZXF-05 型自动吸附仪测定氧化铝样品的比表面积、孔容和平均孔径。样品在 350 °C 下抽真空预处理 2 h, 以 N_2 为吸附质, 在 77 K 下进行测量。

XRD 检测在日本理学 D/max-ra 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行, 激发光源为 $\text{CuK}\alpha$, 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

分别取 Al-AH 和 Al*-AC 样品 5~10 mg 置于 SEIKO EXSTAR6000 型热分析仪中, 在 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ N}_2$ 中, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 1 000 °C, 得到样品的 TG/DTA 曲线。

1.4 催化剂活性评价

催化剂和老化后的催化剂的活性评价是在模拟天然气汽车尾气中进行, 评价装置是一个普通的固定床流动反应装置。模拟汽车尾气中含有 $220 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 C_3H_8 , 0.6% 的 CO , $582 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 NO_x 和大约 10% 的水气, N_2 作为载气, 反应的空速控制在 $3.3 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 。在反应过程中, 氧气的含量是可以改变的。用佛山分析仪器厂生产的 FGA 4000 型五组分尾气分析仪检测尾气组成。

2 结果与讨论

2.1 比表面积、孔容和平均孔径

用不同沉淀剂制备的氧化铝样品的比表面积、孔容和平均孔径结果见表 1。由表 1 可看出, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂制备的氧化铝的比表面积、孔容和平均孔径明显大于以氨水作沉淀剂制备的氧化铝, 并且在 1 000 °C 焙烧 2 h、5 h、10 h 后的样品的比表面积、孔容和平均孔径也分别大于以氨水作沉淀剂制备的氧化铝在同一温度下焙烧同样时间的比表面积、孔容和平均孔径。此外, 从比表面积在焙烧前后的下降趋势来看, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂制备的

表 1 氧化铝样品的比表面积、孔容和平均孔径的比较

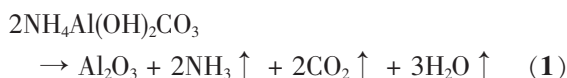
Table 1 Surface Area, Pore Volume and Average Pore Diameter of Aluminas

sample	surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	average pore diameter / nm
Al-a	158	0.32	4.4
Al-b	85.57	0.21	7.7
Al-c	80.73	0.2	7.8
Al-d	77.17	0.2	7.9
Al*-a	228.9	0.52	9.3
Al*-b	130.6	0.46	9.4
Al*-c	127.2	0.45	10.3
Al*-d	126.9	0.45	10.5

氧化铝也要缓于后者。再从平均孔径的变化可以看出, 用氨水作沉淀剂制备的氧化铝在 1 000 °C 焙烧 2 h 后平均孔径增加幅度较大, 而以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂制备的氧化铝, 在 1 000 °C 焙烧 2 h 后的平均孔径几乎没有增加。由于氧化铝在高温焙烧初期, 样品的微孔烧结、大孔生成、平均孔径增大是比表面积下降的重要原因^[10], 因此, 提高氧化铝的高温稳定性, 降低氧化铝比表面积在高温下减小的速度, 关键在于如何有效抑制氧化铝在高温焙烧初期的微孔烧结。不难发现, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂比用氨水作沉淀剂制备的氧化铝在抑制微孔烧结方面更有效, 从而提高了氧化铝的热稳定性, 使样品在 1 000 °C 焙烧 10 h 后还能够保持 $126.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比表面, 并能保持一定的孔结构。

2.2 XRD 分析

图 1 和图 2 所示的是各样品的 XRD 谱图。参照 XRD 标准数据卡片可知, 图 2a 所示是 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 物相, 这说明以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂, 得到的氧化铝前驱物 (Al*-AC 样品) 是片钠铝石 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, 而它经过高温焙烧后可以制得大孔容的氧化铝。Vogel^[6]认为, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 在一定温度下分解, 即发生了下列反应:



由于该反应释放的气体 (NH_3 和 CO_2) 本身的膨胀和冲孔作用, 会使得氧化铝的孔容、孔径较大, 这就是以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂制得的氧化铝有较高比表面、孔容和较大孔径的原因。图 1a 所示是以氨水作沉淀剂制备的氧化铝前驱物 (样品 Al-AH) 的 XRD 谱图, 它的主要物相则是薄水铝石。氧化铝的热稳定性与

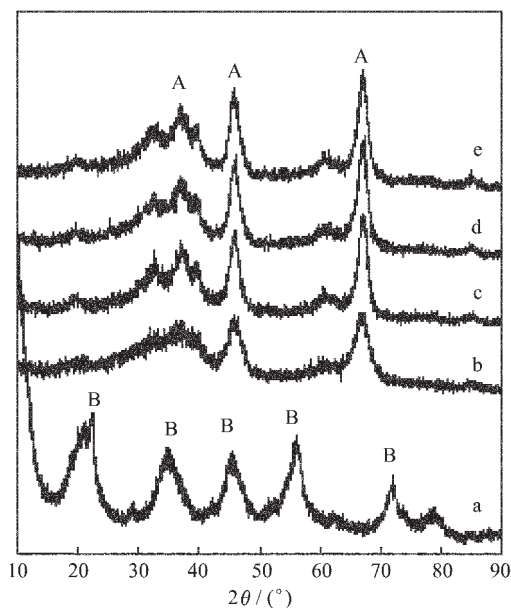


图1 氨水作沉淀剂制备的样品的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of samples prepared by ammonium hydroxide

a: Al-AH; b: Al-a; c: Al-b; d: Al-c; e: Al-d;
A: γ - Al_2O_3 ; B: Boehmite

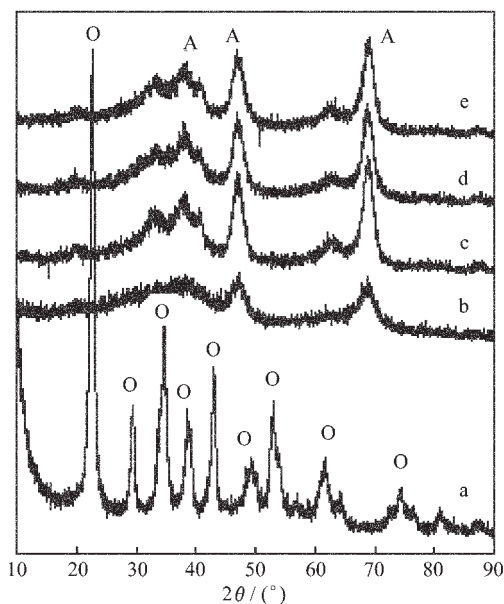


图2 碳酸铵作沉淀剂制备的样品的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of samples prepared by ammonium carbonate

a: $\text{Al}^*\text{-AC}$; b: $\text{Al}^*\text{-a}$; c: $\text{Al}^*\text{-b}$; d: $\text{Al}^*\text{-c}$; e: $\text{Al}^*\text{-d}$;
A: γ - Al_2O_3 ; O: $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$

其前驱体的结晶度有关,结晶度越高,高温稳定性越好^[11],由两图中前驱体的XRD谱图对比来看,图2a的衍射峰尖锐,结晶度明显大于图1a,因此,以片钠

铝石为前驱体的得到的氧化铝热稳定性更好。正是由于前驱物的不同,造成了氧化铝的织构和抗老化性能的差异。

从图1b、图1c、图1d、图1e看出,Al-AH经过高温焙烧后得到的主要是 γ - Al_2O_3 ,且焙烧温度越高,焙烧时间越长,晶型越完善,即所得的衍射峰越尖锐。而 $\text{Al}^*\text{-AC}$ 样品600℃焙烧后得到的氧化铝样品 $\text{Al}^*\text{-a}$ (图2b所示)则仅有少量的 γ - Al_2O_3 物相生成,经1000℃分别焙烧2h、5h和10h后 γ - Al_2O_3 的晶型才逐渐完善,从图2c、图2d和图2e可看到,衍射峰几乎没什么变化,这说明以碳酸铵作沉淀剂制得的氧化铝的高温稳定性非常好。从不同沉淀剂制备的氧化铝在相同温度下焙烧同样的时间后的对比来看,以氨水作沉淀剂制备的氧化铝的晶型较以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂制得的氧化铝更为完善,因此前者的比表面要低于后者。

此外,通过对图1b、图1c、图2b、图2c中 γ - Al_2O_3 的特征峰A的半峰宽的计算,可以大致得到两种氧化铝在老化前后的晶粒大小。样品 $\text{Al}^*\text{-a}$ 的平均晶粒大小为2.9nm,样品Al-a的平均晶粒大小则为3.2nm,1000℃老化2h后,样品 $\text{Al}^*\text{-b}$ 的平均晶粒大小为4.5nm,而样品Al-b的平均晶粒大小为4.9nm。由此可以看出,以碳酸铵做沉淀剂制得的氧化铝,不仅晶粒较小,且高温煅烧后仍能保持结构稳定,所以它在老化前后的比表面积都高于以氨水做沉淀剂制得的氧化铝,具有更好的高温稳定性。

2.3 TG/DTA 分析

图3所示的是以氨水作沉淀剂制备的氧化铝前驱物颗粒(即Al-AH样品)的TG/DTA曲线。从图3

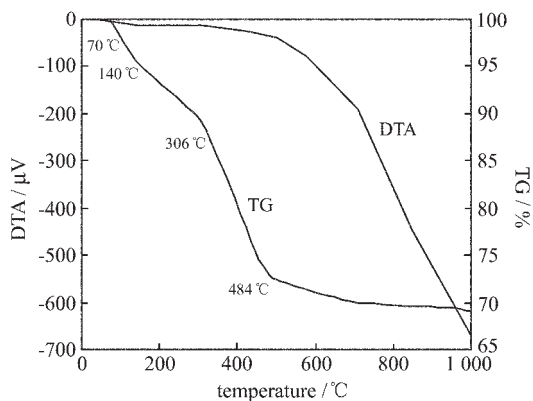


图3 氨水制备的氧化铝前驱物的TG/DTA曲线

Fig.3 TG/DTA curves of precursor prepared by ammonium hydroxide

中的 TG 曲线可看出,从 70 ℃到 484 ℃样品存在很明显的重量减少现象,并且 TG 曲线明显分为几段,其中从 70 ℃到 140 ℃的一段曲线应该是脱表面吸附水的失重;从 306 ℃到 484 ℃之间重量减少最快,应该是发生了由薄水铝石逐步脱水生成氧化铝的反应;到 484 ℃至 1 000 ℃,重量减少趋势趋于平缓。从 DTA 曲线来看,没有出现放热峰,从接近 500 ℃一直到 1 000 ℃,样品都在吸热,对应此温度区间下的 TG 曲线却没有明显的失重现象,这是由于此温度范围下, γ - Al_2O_3 已经生成,吸热仅用于晶型的逐步完善,对样品的 XRD 分析也证实了这一点。

图 4 所示的是以 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂制备的氧化铝前驱物颗粒(即样品 $\text{Al}^*\text{-AC}$)的 TG/DTA 曲线。从图 4 的 TG 曲线看出,样品在 26 ℃到 459 ℃之间其重量减少现象很明显,其中在 112 ℃到 224 ℃之间重量减少趋势最大;在 224 ℃到 459 ℃之间其重量减少趋势稍缓;并且在 459 ℃以后,它重量减少的趋势趋于停止。在 DTA 曲线上,没有出现放热峰,在 165 ℃到 227 ℃之间出现了一个吸热峰,对应其 TG 曲线在此温度范围有较大的失重,说明在此温度范围发生了吸热反应,由于 TG 曲线显示到 224 ℃时,样品共失重 45%,根据方程式(1)计算可知,当 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 同时脱去 NH_3 和 CO_2 时,其失重为 44%,最接近实验值,因此我们推测在此温度范围内, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 分解,同时脱去了 NH_3 和 CO_2 。此外其 DTA 曲线显示在接近 400 ℃到 1 000 ℃范围内样品一直在吸热,对应其 TG 曲线显示在此温度范围的失重却很少,特别是在 459 ℃后失重几乎停止。由于其 XRD 图显示此样品在 600 ℃煅烧后仅有少

量 γ - Al_2O_3 物相生成,而 1 000 ℃煅烧后 γ - Al_2O_3 的晶型才趋于完善,所以 459 ℃到 1 000 ℃温度范围的吸热应该是逐步形成 γ - Al_2O_3 晶体的过程。

另外,如果由 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂制备的氧化铝前驱物样品 $\text{Al}^*\text{-AC}$ 为纯净的片钠铝石,那么根据方程式(1)计算得出, $\text{Al}^*\text{-AC}$ 样品理论失重值应为 65%左右,但从图 4 的 TG 曲线可以看出 $\text{Al}^*\text{-AC}$ 样品在 1 000 ℃时,其总共失重仅为 55%左右,由此可以推断出,制得的 $\text{Al}^*\text{-AC}$ 样品并非纯净的片钠铝石,可能还含有无定型氢氧化铝。

2.4 催化剂的活性和抗老化性能

表 2 所示的是制得的催化剂的活性评价和抗老化性能评价结果。由于密偶催化剂主要是为了减少汽车冷启动时碳氢气体的排放量,因此活性评价主要结果是碳氢的起燃温度(碳氢转化 50%的温度)和完全燃烧温度(碳氢转化 90%的温度),老化性能评价则是催化剂经 1 000 ℃水热老化 5 h 后的碳氢起燃温度和完全转化温度。

表 2 不同载体的催化剂的活性和抗老化性能比较

Table 2 Activity and Stability of the Catalysts Supported by Different Aluminas

sample	Pd-a	Pd-b	Pd [*] -a	Pd [*] -b
$T_{50\% \text{ HC}} / ^\circ\text{C}$	310	350	300	330
$T_{90\% \text{ HC}} / ^\circ\text{C}$	320	400	310	360

由表 2 可以看出,以碳酸铵作沉淀剂制得的氧化铝作为载体的催化剂 Pd^{*}-a,其碳氢的起燃温度(300 ℃)要低于以氨水作沉淀剂制得的氧化铝作为载体的催化剂 Pd-a 的碳氢的起燃温度(310 ℃),这表明,前者的活性略好于后者。

另一方面,催化剂 Pd^{*}-a,其碳氢的起燃温度(300 ℃)和经老化后起燃温度(330 ℃)温差为 30 ℃;而催化剂 Pd-a,碳氢的起燃温度和老化后的起燃温度分别为 310 ℃和 350 ℃,温差为 40 ℃,高于前者的老化前后起燃温度差。另外,以老化后的催化剂对比,催化剂 Pd^{*}-b 的碳氢起燃温度(330 ℃)和完全燃烧温度(360 ℃)相差 30 ℃,而催化剂 Pd-b 的碳氢起燃温度(350 ℃)和完全燃烧温度(400 ℃)不仅均高于前者的两个温度,而且相差 50 ℃,说明以碳酸铵作沉淀剂制得的氧化铝作为载体的催化剂,其抗老化性能优于以氨水作沉淀剂制得的氧化铝作为载体的催化剂。

从以上的对比不难看出,由于以碳酸铵作沉淀

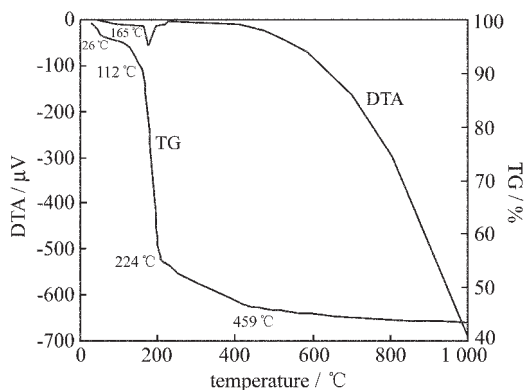


图 4 碳酸铵制备的氧化铝前驱物的 TG/DTA 曲线
Fig.4 TG/DTA curves of precursor prepared by ammonium carbonate

剂制得的氧化铝的孔容、比表面积以及高温稳定性都较好,因此以它为载体的密偶催化剂的活性和稳定性都优于以氨水作沉淀剂制得的氧化铝作为载体的催化剂。

3 结 论

以碳酸铵作沉淀剂,和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 反应,制得的氧化铝前驱物主要是片钠铝石 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$,由此焙烧后得到的氧化铝,比用氨水作沉淀剂,以同样方法制得的氧化铝,具有更高的比表面积、更大的孔容和平均孔径,以及更好的高温稳定性,作为催化剂载体的性能也更优越。

参 考 文 献

- [1] Schaper H., Doesburg E. B. M., van Reijen L. L. *Appl. Catal.*, **1983**,7,211.
[2] LIU Yong(刘 勇), CHEN Xiao-Ying(陈晓银), NIU Guo-

- Xing(牛国兴) et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **1999**, **20**(6),664 .
[3] Labalme V., Garbowski E., Guilhaumu N. et al. *Appl. Catal. A*, **1996**,**138**,93.
[4] Johnson M. F. L. *J. Catal.*, **1990**,**123**,245.
[5] Ji-Young Park, Seong-Geun Oh, Ungyu Paik et al. *Mater. Lett.*, **2002**,56,429.
[6] Vogel R. F., Marcelin G., Kehl W. L. *Appl. Catal.*, **1984**,**12**(2),237.
[7] Figueiredo C. M. C. *Catal. Today.*, **1989**,**5**(4),433.
[8] Pajot M., Seigneurin L. *USP* 4292295, **1978**.
[9] YANG Qing-He(杨清河), LI Da-Dong(李大东), ZHUANG Fu-Cheng(庄福成) et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **1999**,**20**(2),139.
[10] GONG Mao-Chu(龚茂初), WEN Mei(文 梅), ZHANG Jie(章 洁) et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(1),50.
[11] Hong T. L., Liu H. T., Yeh C. T. et al. *Appl. Catal. A*, **1997**,**158**,257.

The Comparison of Aluminas Prepared by Ammonium Carbonate and Ammonium Hydroxide as Precipitating Agents

LIU Hua¹ SHI Zhong-Hua¹ CHEN Yao-Qiang¹ ZHAO Bin^{1,2} GONG Mao-Chu^{*,1}

(¹College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(²Sichuan Institute of Light Industry and Chemical Technology, Zigong 643000)

Aluminas were prepared by precipitation of aqueous aluminum nitrate solution using ammonium carbonate and ammonium hydroxide as precipitation agent respectively. The prepared samples were characterized by TG/DTA, XRD, surface area, pore volume and average pore diameter and the results were compared. The activity and stability of the close-coupled catalysts supported by aluminas prepared by different precipitating agent were compared. The alumina formed by ammonium carbonate showed larger surface area, pore volume, average pore diameter, higher thermal stability and better support property than that formed by ammonium hydroxide. The precursor of $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ in the ammonium carbonate process was responsible for the difference.

Keyword: alumina precipitating agent $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ stability close-coupled catalyst