

水热改性对氧化铝载体织构和表面性质的影响

李俊诚 向 兰* 冯 旭 汪展文 魏 飞

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

关键词: 氧化铝载体; 织构; 表面性质; 水热改性

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0212-05

The Effect of Hydrothermal Modification on the Texture and Surface Properties of Alumina Support

LI Jun-Cheng XIANG Lan* FENG Xu WANG Zhan-Wen WEI Fei

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: The alumina support was treated in the moderate aqueous hydrothermal condition to avoid from the excess growth of boehmite (AlOOH) crystals which usually results in the obvious decrease of the specific surface area (BET). The experimental results indicated that the hydrothermal treatment of the alumina support at 140 °C for 2 hours promoted the formation of the plate-like AlOOH crystallites on the surface of the support via dissolution-precipitation route. The occurrence of the nano plate-like structure led to the improvement in the structural and surface properties, such as the increase of the specific surface area, the surface hydroxyl concentration and the surface acidity.

Key words: alumina support, texture, surface properties, hydrothermal modification

活性氧化铝具有比表面积大、热稳定性好、机械强度高、表面酸碱性可调以及价格低廉等特点,在石油加工催化领域得到了广泛应用^[1]。为制备高活性负载型催化剂,人们对氧化铝载体进行了大量的改性研究,如对前驱物进行热处理以增加其多孔性^[2]、添加 TiO_2 、B、F 等制备复合载体提高其表面酸性^[3-5]等。近年来人们也开始尝试利用水热技术对氧化铝进行化学修饰^[5-7],以改变其织构和表面化学性质,提高催化活性。如 Stanislaus 等^[6,7]在 300 °C 氨水环境中用水蒸气对氧化铝处理 8 h,大幅提高了氧化铝载体孔径分布;Zhang 等^[8]分别在 270 °C 的氨水和醋酸水热溶液中对氧化铝处理 2 h,发现载体由微小

颗粒聚结成的团簇分别变成了薄片状和针状颗粒,将水热改性后氧化铝载体用于制备 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F-T}$ 合成催化剂,不仅提高了 CO 转化率,还提高了 C_5^+ 和 CO_2 的选择性。

氧化铝的水热改性虽可带来明显的织构和表面性质变化,但高温酸/碱环境及较长的反应时间常使勃姆石(AlOOH)晶体过度生长,导致载体扩孔现象严重、比表面积和孔容大幅降低,如 Zhang 等^[8]在氨水溶液中对氧化铝水热改性后,比表面积和孔容分别由 $167 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.81 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少为 $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.12 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,使催化剂活性中心减少,抗积碳和抗金属沉积能力削弱。

收稿日期:2004-09-01。收修改稿日期:2004-10-29。

国家自然科学基金(No.50174532)、清华大学实验室开放基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail:xianglan@fhotu.org

第一作者:李俊诚,男,26岁,博士生,研究方向:水热改性制备纳米负载型催化剂。

本工作是在温和的中性水热环境中处理氧化铝载体, 以避免 AlOOH 晶体的过度生长并达到理想的表面改性效果。

1 实验部分

1.1 载体的水热改性

所用原料为粒径在 $200\ \mu\text{m}$ 左右的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒(江苏宜兴市太湖载体厂), 使用前在 $500\ ^\circ\text{C}$ 空气氛围中焙烧 $3.0\ \text{h}$ 。将 $6.0\ \text{g}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ 放入容积为 $80\ \text{mL}$ 的聚四氟乙烯容器, 加入 $60\ \text{mL}$ 去离子水, 高压釜密封后置于加热套内。开启加热装置, 控制升温速度为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度升至 $120\sim 180\ ^\circ\text{C}$ 后恒温 $2.0\ \text{h}$, 然后自然冷却至室温, 过滤后在 $120\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 $4.0\ \text{h}$, 再置于 $500\ ^\circ\text{C}$ 空气氛围中焙烧 $3.0\ \text{h}$ 。

1.2 载体表征

载体的比表面积和孔分布测量在 ASAP-2010 物理吸附仪上进行, 采用 JSM 6700F 场发射扫描电镜(FSEM)观察样品形貌, D/max-RB X 射线粉末衍射仪(XRD)鉴定结晶物相, PHI-5300/ESCA X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品表面组成(XPS 分析选用 Al 阳极靶, 以 $\text{C}1\text{s}$ ($285.0\ \text{eV}$) 为内标校正荷电效应, 实验误差 $\pm 0.1\ \text{eV}$)。Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪测定样品的 FTIR 谱图, Py-FTIR 谱图的测定方法: 在 $400\ ^\circ\text{C}$ 抽真空至 $10^{-5}\ \text{Torr}$, 降至室温后吸附吡啶蒸汽, 再升温至不同温度进行测定。

2 结果与讨论

2.1 载体的表面形貌和组成

图 1 显示了水热改性对载体表面形貌的影响。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面由直径为 $15\sim 20\ \text{nm}$ 的球形小颗粒堆积而成(图 1a); 水热改性后载体表面出现纳米片状结构(图 1b), 纳米片底部与载体表面相连, 长宽分别为 $300\ \text{nm}$ 和 $100\ \text{nm}$ 左右, 厚度与颗粒直径接近, 约为 $20\ \text{nm}$, 焙烧处理后仍保持纳米片状结构^[9]。XRD 检测结果表明(图 2), 水热改性前后的结晶相物质均为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。不同条件下制得的样品的 XPS 谱图如图 3 所示。原料的 $\text{Al}2\text{p}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的结合能为 $74.14\ \text{eV}$ 和 $530.92\ \text{eV}$, 分别对应于 Al_2O_3 的标准峰位(表 1); 水热改性后 $\text{Al}2\text{p}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的结合能为 $74.26\ \text{eV}$ 和 $531.08\ \text{eV}$, 分别对应于 AlOOH 中 Al 和 O 的标准峰位, 由此推测水热改性处理后在 Al_2O_3 表面形成的纳米片为 AlOOH , AlOOH 可能是 Al_2O_3 通过溶解-沉积机制形成^[10]。水热改性样焙烧后 $\text{Al}2\text{p}$ 和

$\text{O}1\text{s}$ 的结合能变为 $74.08\ \text{eV}$ 和 $531.92\ \text{eV}$, 分别对应于 Al_2O_3 中 $\text{Al}2\text{p}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的标准峰位, 表明焙烧后 AlOOH 脱水生成了 Al_2O_3 。

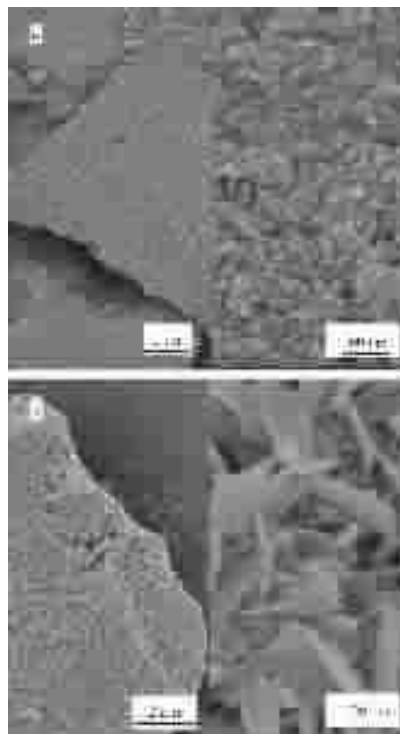


图 1 水热改性前(a)、后(b)载体的形貌

Fig.1 SEM micrographs of the supports before (a) and after (b) hydrothermal modification at $140\ ^\circ\text{C}$

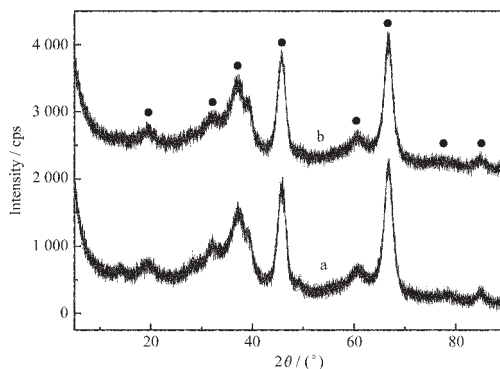


图 2 水热改性前(a)、后(b)载体的 XRD 谱图

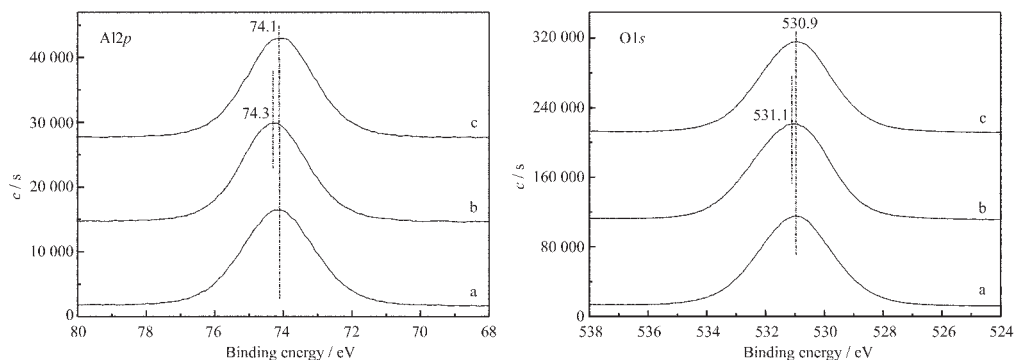
Fig.2 XRD spectra of the supports before (a) and after (b) hydrothermal modification at $140\ ^\circ\text{C}$

●: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

表 1 标准物质的 XPS 结合能

Table 1 XPS binding energies of the reference compounds

Compound	$\text{Al}2\text{p}$	$\text{O}1\text{s}$
Al_2O_3	74.0	530.9
AlOOH	74.2	531.2

图 3 $\text{Al}2p$ 和 $\text{O}1s$ 的 XPS 谱图Fig.3 XPS spectra of $\text{Al}2p$ and $\text{O}1s$

a: Raw material, b: hydrothermal modification at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, c: hydrothermal modification at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ and calcination at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2 载体的孔结构和比表面

水热改性前后 Al_2O_3 的孔径分布示于图 4。120 $^{\circ}\text{C}$ 水热处理后 Al_2O_3 载体孔径略有增加(图 4b), 最可几孔径由 6.0 nm 增至 6.2 nm, 同时产生大量 4 nm 以下的孔。这是因为水热处理具有扩孔效应^[6-8], 而温和的水热条件避免了 AlOOH 晶体的过度生长和深度的扩孔现象, 从而避免了比表面积和孔容的大幅降低。 Al_2O_3 表面生成的 AlOOH 经焙烧后可脱除层间水, 形成孔容较小、直径在 4 nm 以下的织构孔^[9,11]。由于载体的比表面主要由微孔的内表面构

成, AlOOH 晶体脱除晶层间水形成的发达织构孔导致载体比表面由改性前的 $204.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $232.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而这些织构孔的孔容较小, 对载体孔容影响不大(表 2)。虽然水热处理的扩孔机制使得孔径分布略有增加, 但大量直径小于 4 nm 织构孔的形成使平均孔径由 8.2 nm 减小为 7.4 nm。提高水热处理温度强化了扩孔现象, 同时产生了更多直径在 4 nm 以下的织构孔(图 4c 和图 4d)。140 $^{\circ}\text{C}$ 下最可几孔径和比表面积分别增至 7.3 nm 和 $244.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 温度升至 180 $^{\circ}\text{C}$ 后, 改性样品在 4~10 nm 范围内的孔显

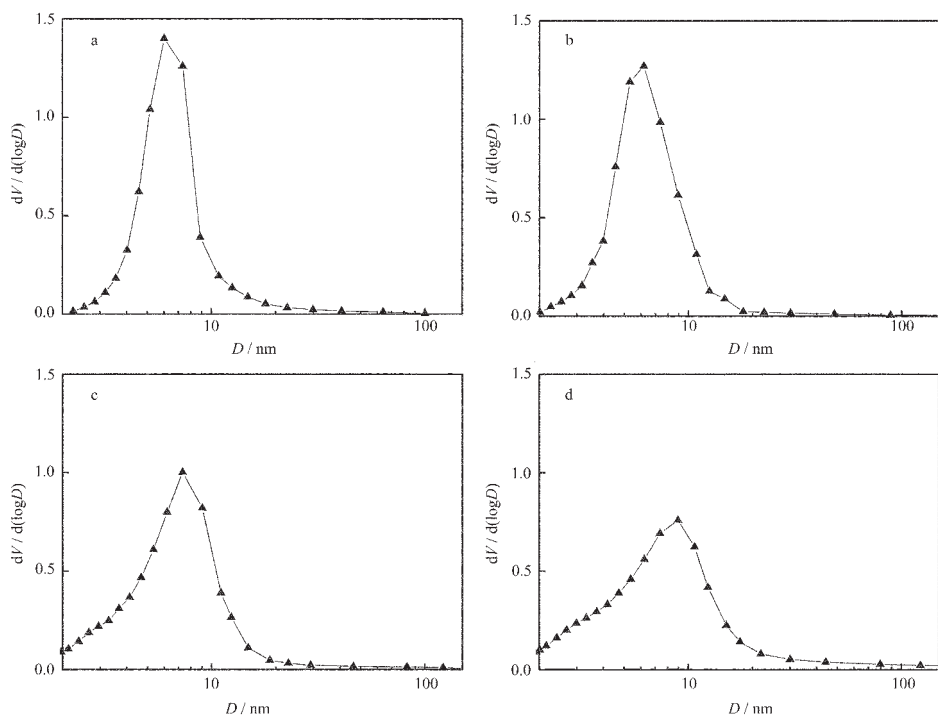


图 4 水热改性对载体孔径分布的影响

Fig.4 Influence of hydrothermal modification on the distribution of the pore sizes of the supports

a: Raw material, b~d: hydrothermal modification (at 120 $^{\circ}\text{C}$ (b), 140 $^{\circ}\text{C}$ (c) and 180 $^{\circ}\text{C}$ (d)) and calcination.

表 2 水热修饰对载体性质的影响

Table 2 Influence of hydrothermal modification on the properties of the supports

Sample	BET / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm
Raw material	204.6	0.43	8.2
Hydrothermal modification at 120 °C and calcination	232.0	0.43	7.4
Hydrothermal modification at 140 °C and calcination	244.7	0.44	7.0
Hydrothermal modification at 180 °C and calcination	230.2	0.41	7.2

著减少, 比表面积和孔容分别降至 $230.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.41 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 故对实验所用的氧化铝载体而言, 在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行水热改性可得到较好效果。

2.3 载体的表面化学性质

图 5 显示了水热改性前后载体的 FTIR 谱图。原料(曲线 a)在 1384 cm^{-1} 和 $1000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰归属于水的振动峰; 水热改性后样品(曲线 b)在 3324 cm^{-1} , 3091 cm^{-1} , 1156 cm^{-1} , 1013 cm^{-1} 及 794 cm^{-1} 等处出现新的吸收峰, 在 3324 cm^{-1} 和 3091 cm^{-1} 附近的两个宽峰对应于羟基的不对称和对称的伸缩振动, 在 1156 cm^{-1} , 1013 cm^{-1} 及 794 cm^{-1} 处的吸收峰则归属于羟基的 $\delta(\text{OH})$ 振动模式^[8,12]。上述结果表明, 水热改性在 Al_2O_3 表面形成的纳米片表面富集有大量 OH ^[13,14], 从而提高了载体表面的 OH 浓度。而活性金属物需通过与 Al_2O_3 载体表面的 OH 作用负载于载体表面^[15,16], 载体表面 OH 浓度的提高, 将有利于增大反应活性中心数目, 提高催化活性。水热改性前后载体的吡啶吸附红外图谱见图 6。改性前后 1540 cm^{-1} 峰都很弱, 说明载体表面仅含少量 B 酸, 而 1618 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} 和 1453 cm^{-1} 等处的吸收峰可归因于吡啶分子吸附在 Al_2O_3 载体表面上的 Lewis 酸性位^[17], 1577 cm^{-1} 峰则为吡啶氢键引起^[18]。由 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的脱附曲线可知, 水热改性

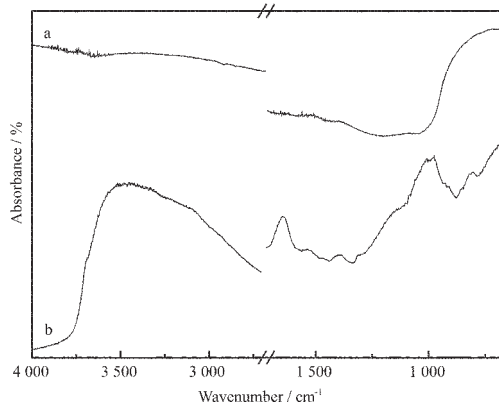


图 5 水热改性前(a)、后(b)载体的红外光谱图

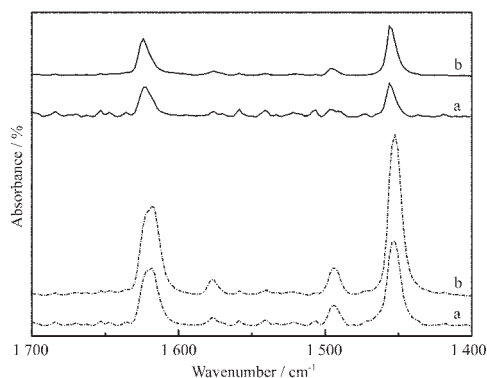
Fig.5 IR spectra of the supports before (a) and after (b) hydrothermal modification at $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 

图 6 载体吸附吡啶后的红外光谱图

Fig.6 IR spectra of pyridine adsorbed on the supports

a: Raw material after calcination,

b: hydrothermal modification at $140 \text{ }^\circ\text{C}$ andcalcination; temperature ($^\circ\text{C}$): --: 200, —: 350.

后 Al_2O_3 表面 OH 增多, 由此产生的表面酸性显著提高; 脱附温度升至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 吸附峰强度虽均明显降低, 但改性后的酸性仍较强, 载体表面酸性的增强有利于提高催化剂活性^[4,19]。可见水热改性后 Al_2O_3 载体表面微粒的排列方式发生变化, 由小颗粒的密堆积结构变为规则排列的纳米片状结构, 从而使表面性质发生显著变化。

3 结 论

在温和的中性水热环境 ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) 中处理 Al_2O_3 载体可改变载体表面微粒的排列方式, 将密堆积 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒转化为规则的 AlOOH 纳米片, 使载体的比表面积由 $204.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 显著增至 $244.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时大量直径小于 4 nm 的织构孔的产生使平均孔径由 8.2 nm 减至 7.0 nm 。水热改性后表面 OH 浓度提高, 表面酸性增强, 有利于增大反应活性中心数目, 提高催化活性。

参考文献:

[1] ZHU Hong-Fa(朱洪法). Support of Catalyst(催化剂载体).

- Beijing: Chemical Industry Press, **1980**.259
- [2] Chuah G K, Jaeniche S, Xu T H. *Micro. Meso. Mater.*, **2000**, **37**(3):345~353
- [3] Borque M P, Lopez-Agudo A, Olguín E. *Appl. Catal. A*, **1999**, **180**(1~2):53~61
- [4] Lewandowski M, Sarbak Z. *Fuel*, **2000**, **79**(5):487~495
- [5] Lewandowski M, Sarbak Z, et al. *Appl. Catal. A*, **1997**, **156**(2):181~192
- [6] Absi-Halabi M, Stanislaus A, Al-Zaid H. *Appl. Catal. A*, **1993**, **101**:117~128
- [7] Stanislaus A, Al-Dolama K, Absi-Halabi M. *J. Mol. Catal. A*, **2002**, **181**(1~2):33~39
- [8] Zhang J L, Chen J G, Ren J, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **243**(1):121~133
- [9] Stiles A B. *Catalyst Supports and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts*. Butterworth, **1987**.21
- [10] Franck J P, Freund E, Quéméré E. *Chem. Commun.*, **1984**, **10**:629~630
- [11] Trimm D L, Stanislaus A. *Appl. Catal.*, **1986**, **21**:215~238
- [12] Krokidis X, Raybaud P, Gobichon A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(22):5121~5130
- [13] Bokhimi X, Sanchez-Valente J, Pedraza F. *J. Solid. State. Chem.*, **2002**, **166**(1):182~190
- [14] Bokhimi X, Toledo-Antonio J A, Guzman-Castillo M L. *J. Solid. State. Chem.*, **2001**, **159**(1):32~40
- [15] Fransen F, Olsthoorn A. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1976**, **5**:445~452
- [16] Gulkova D, Vit Z. *Appl. Catal. A*, **1995**, **125**(1):61~70
- [17] Damyanova S, Grange P, Delmon B. *J. Catal.*, **1997**, **168**(2):421~430
- [18] Lowenthal E E, Schwarz S, Foley H C. *J. Catal.*, **1995**, **156**(1):96~105
- [19] ZENG Shuang-Qin(曾双亲). *Thesis for the Master's Degree of Petrolic Chemical Science Institute(石油化工科学研究院硕士论文)*. **2000**.