

制备方法对镧钡共改性氧化铝性能的影响

董文萍 张丽娟 温怡芸 陈耀强 龚茂初*

(四川大学化学学院, 成都 610064)

关键词: 氧化铝; 氧化钡; 氧化镧; 制备方法

中图分类号: O614.33*1; O614.23*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0998-05

Effect of Preparation Methods on Property of La, Ba Co-modified Alumina

DONG Wen-Ping ZHANG Li-Juan WEN Yi-Yun CHEN Yao-Qiang GONG Mao-Chu*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: The effect of preparation method on the properties of alumina modified by La_2O_3 and BaO was investigated by means of Low temperature nitrogen adsorption-desorption, NH_3 -TPD, NO-TPD and XRD. The results show that alumina prepared by peptizing method exhibits the best textural properties, alumina obtained by co-precipitation method presents the strongest surface acidity and alumina derived from impregnation method shows the best ability of NO adsorption. After calcination at 1 100 $^\circ\text{C}$, all alumina except that from impregnation method have excellent thermal stability. When the specific surface area and pore volume of alumina are large enough, the activity of catalyst Pd/alumina is affected primarily by the surface acidity of alumina.

Key words: alumina; BaO; La_2O_3 ; preparation method

γ - Al_2O_3 由于其特有的织构性能和表面性质而广泛应用于催化燃烧, 甲烷蒸汽重整, 汽车尾气净化等领域^[1,2]。氧化铝作为三效催化剂常用载体, 其热稳定性、比表面积、孔容、孔径分布、表面酸性以及 NO 吸附能力在很大程度上影响催化剂的催化性能^[2-5], 因此提高 γ - Al_2O_3 的高温热稳定性和表面性能对提高催化剂的活性和使用寿命具有重要意义^[5]。研究表明, 通过添加稀土、碱土元素和 SiO_2 等可以提高氧化铝的高温热稳定性^[6-9]。稀土 La 通过推迟氧化铝的相变温度, 提高其热稳定性^[1,6]。碱土 Ba 则通过与 γ - Al_2O_3 发生固相反应, 形成铝酸盐相改变其结构, 抑制氧化铝烧结^[8]。由于氧化镧和氧化钡的稳定机理不同, 存在双组分协同效应^[9]。杨竹仙等^[9]研究了前驱体对镧改性氧化铝热稳定性的

影响; Masuda 等^[10]报道了制备方法对 $\text{CeO}_x/\text{BaO}/\text{Alumina}$ 稳定性的影响, 但有关不同制备方法中镧钡协同作用对氧化铝性能的影响还未见报道。本工作用 4 种方法制备了镧钡共改性的氧化铝, 考察了制备方法和助剂引入方式对氧化铝性能的影响。并以改性氧化铝为载体制备了单 Pd 整体式催化剂, 结果表明共沉淀法制备的氧化铝为载体的催化剂表现出对丙烷最好的催化活性。

1 实验部分

1.1 样品的制备

浸渍法: (记作 a) 将硝酸镧和硝酸钡(均为分析纯, 成都试剂厂)按相应的质量比(改性氧化铝中含氧化镧质量分数为 5%, 氧化钡质量分数为 8%, 其

收稿日期: 2008-01-21。收修改稿日期: 2008-03-21。

国家重点基础研究发展规划项目(No.2005CB221404)资助。

*通讯联系人。E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn; Tel/Fax: 028-85418451

第一作者: 董文萍, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 催化化学。

它制备方法加入量相同)配成稀溶液,将其浸渍到自制的纯氧化铝中,溶胶-凝胶法(记作 b)、共沉淀法(记作 c),其具体制备过程分别见文献^[11,12];胶溶法: (记作 d)将 2 种拟薄水铝石(山东铝业)按 1:1 质量比混和,加入蒸馏水配成混合溶液,加入定量硝酸钨和硝酸钼,用浓硝酸(65%)作胶溶剂,制得的溶胶经 95 ℃陈化 2 h、煮沸、喷雾干燥后烘干。将制得的氧化铝分别在 800 ℃焙烧 4 h,1 000 ℃焙烧 5 h,1 100 ℃焙烧 10 h。

1.2 催化剂的制备

将 1 000 ℃焙烧后的 4 种改性氧化铝 a、b、c、d 浸渍相同量的 40 mg·mL⁻¹ PdCl₂ 溶液,550 ℃焙烧 2 h 后,得到的催化剂粉料加入适量的蒸馏水,球磨 5 min,制成浆液,涂覆于 2.5 mL 的堇青石蜂窝陶瓷载体上,550 ℃焙烧 2 h,得到的整体式催化剂分别记作 C-a、C-b、C-c、C-d。Pd 理论含量均为 2.0 g·L⁻¹。

1.3 样品的表征

ZXF-6 型自动吸附仪(西北化工研究院)测定改性氧化铝的结构性质。样品在 400 ℃下真空(<6.7 Pa)处理 1 h,以氮气为吸附质,在液氮温度下进行测量。

用日本理学电机 D/max-rA X 射线衍射仪进行物相表征。激发光源为 Cu K α ($\lambda=0.154\,056\text{ nm}$),靶电压 40 kV,电流 100 mA,采用石墨单色器,连续扫描方式,扫描速率为 0.03°·s⁻¹,在 2 $\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ 范围进行扫描,采用 Tade 6.5 处理数据。

用 TCD 进行 NH₃-TPD 和 NO-TPD 检测,样品在 400 ℃用 Ar 吹扫 1 h,分别降至 100 ℃吸附 NH₃

1.5 h,25 ℃吸附 NO 1.5 h,Ar 吹扫表面物理吸附的 NH₃ 和 NO,降至室温后,以 Ar 为载气,8 ℃·min⁻¹ 的升温速率程序升温脱附。

1.4 催化剂活性评价

用固定床流动反应装置,在模拟汽车尾气混和气条件下反应,空速为 3.4×10⁴ h⁻¹。模拟气组成为 C₃H₈(0.06%)、CO(0.86%)、NO_x(0.12%)、CO₂(12%)和水汽(10%),以 N₂ 为载气,反应中改变 O₂ 的含量。反应前后各气体浓度用 FGA-4000 型五组分尾气分析仪(佛山分析仪厂)检测。

2 结果与讨论

2.1 比表面积、孔径、平均孔径分析

各个样品织构结果见表 1,e 为自制的纯氧化铝。4 个样品在不同的焙烧温度下的织构性能存在较大差异,样品 d 的比表面、孔径最大,热稳定性最好,1 000 ℃焙烧后比表面积达 166 m²·g⁻¹,孔径达 0.51 mL·g⁻¹,1 100 ℃焙烧后比表面和孔径分别为 125 m²·g⁻¹,0.48 mL·g⁻¹;样品 a 织构性能最差,在 1 100 ℃焙烧后,比表面下降到 44 m²·g⁻¹,孔径仅为 0.12 mL·g⁻¹。样品 b 也表现出很好的抗老化性能,1 000 ℃焙烧后的织构性能与 800 ℃焙烧后相比较,比表面积只下降了 53 m²·g⁻¹,孔径只减少了 0.03 mL·g⁻¹,1 100 ℃焙烧后比表面积仍保持 115 m²·g⁻¹,孔径达 0.40 mL·g⁻¹(优于文献报道结果^[12])。样品 c 与文献相比^[5],也表现出更好的织构性能和热稳定性,表明共沉淀法中钨钼也具有良好的协同作用。

表 1 氧化铝不同焙烧温度下的织构性能

Table 1 Textural property of alumina after calcination at different temperatures

Sample	800 ℃			1 000 ℃			1 100 ℃		
	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_s/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_{\text{mesn}}/\text{nm}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_s/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_{\text{mesn}}/\text{nm}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_s/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_{\text{mesn}}/\text{nm}$
a	191	0.51	8.0	129	0.40	8.4	44	0.12	13
b	199	0.45	7.4	146	0.42	8.6	115	0.40	11
c	227	0.54	8.4	143	0.44	9.2	120	0.39	12
d	237	0.62	8.2	166	0.51	9.2	125	0.48	11
e	184	0.47	8.6	108	0.33	9.4	36	0.12	16

2.2 孔径分布,N₂ 吸附-脱附等温线分析

1 000 ℃焙烧后各样品的孔径分布如图 1A,N₂ 吸附-脱附等温线如图 1B。从图 1A 可以看出,样品 a 的孔径分布为双峰分布,最可几孔径在 6 nm 和 10 nm 左右,前一类的孔过小,对孔径的贡献很小,且在高温时容易烧结。因此,样品 a 的孔径最小,热稳定性差。对应比表面结果,样品 a 比表面由于小

孔的不稳定性,比表面的高温稳定性也较差。样品 b、c、d 均为单峰分布,最可几孔径在 10 nm 左右,3 个样品的峰面积顺序为 d>c>b,与孔径结果一致。从图 1B 可以看出,4 个样品均具有典型的介孔材料特征的 IV 型吸附等温线,且由于毛细管凝聚现象,吸附支曲线在相对压力(p/p_0)为 0.8~0.9 处吸附量随压力的增大迅速增大,这说明样品具有较大的平均

孔径,相对集中的孔径分布,这与孔径分布图结果一致。依据 IUPAC 的分类,样品 a 的滞后环为 H1+H4 型,样品 b、c、d 的滞后环为 H1 型,说明前者孔形状主要为圆柱型和狭缝型,后者为圆柱型^[13],可见镧钡的引入方式不同,对氧化铝的孔径分布和孔形状有一定的影响。

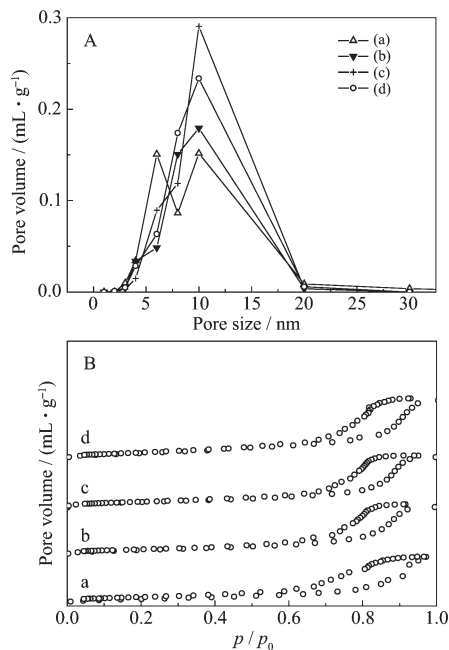


图 1 氧化铝 1000 °C 焙烧后的孔径分布(A)和 N₂ 吸附-脱附等温线(B)

Fig.1 Pore size distribution (A) and N₂ adsorption-desorption isotherms (B) of alumina after calcination at 1000 °C

2.3 X-射线衍射(XRD)分析

图 2 是各样品 1 100 °C 焙烧后 XRD 图。如图所示,样品 a 中 Al₂O₃ 主要以 α 相和 LaAlO₃ 存在, α 相变属于晶格重建型转变,这是样品 a 比表面急剧下

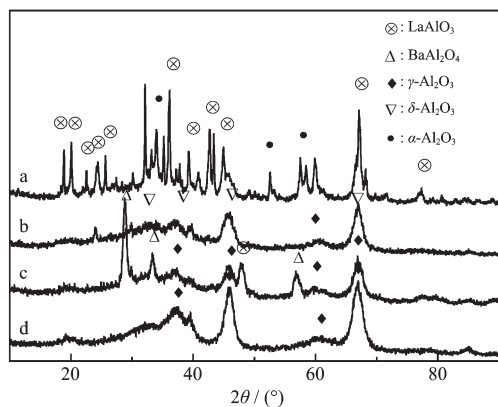


图 2 氧化铝 1 100 °C 焙烧后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of alumina after calcination at 1100 °C

降的主要原因。经 1 100 °C 高温焙烧后,样品 b 主要为 δ -Al₂O₃,样品 c、d 主要仍以 γ -Al₂O₃ 存在,样品 c 同时有少量的 BaAl₂O₄。 γ 相, δ 相均属于过渡相 Al₂O₃,它们之间的转变属于非晶格重建型转变,氧离子排列结构不变,而处于四面体和八面体空隙中的铝离子亚晶格有序度提高,使得相应的缺陷进一步减少^[11,14]。样品 b、c、d 由于没有发生晶格重建型相变,1 100 °C 焙烧后仍有较好的织构性能。结合织构性能分析,镧钡的协同作用对氧化铝热稳定性的影响与制备方法和助剂引入方式有关,体相引入比表面引入稳定效果好。

2.4 NH₃-TPD 分析和 NO-TPD 分析

氧化铝的表面酸性,NO 的储存性能均影响以其为载体的催化剂对丙烷的催化活性^[2-4],因此对 1 000 °C 焙烧后的氧化铝进行了 NH₃-TPD 和 NO-TPD 表征,如图 3 所示。从图 3A 中可以看出,样品 a、b、c、d NH₃ 脱附主峰的峰值 T_m 分别为 344,377,343,424 °C,说明样品 a、b、c 的表面酸性位以中强酸中心为主,而样品 d 以强酸中心为主^[15]。据 Lundie 等^[2]报道,中强酸和强酸是由化学环境不同的四面体配位的 Al 产生。样品 a、c 的脱附峰除主峰外分别在 415,440 °C 左右有 1 个肩峰,说明二者的中强酸

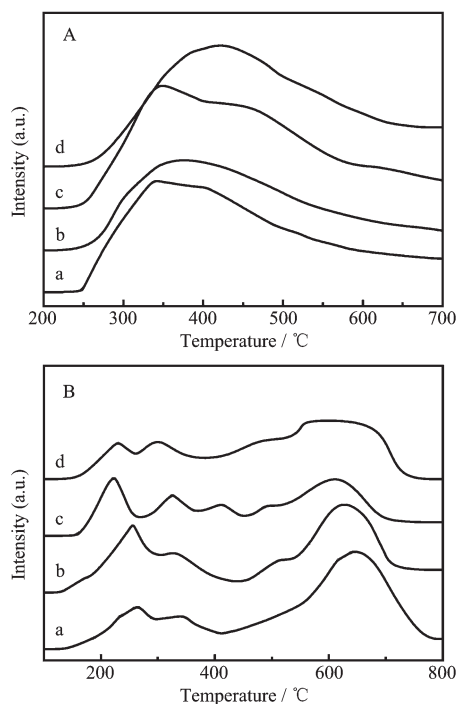


图 3 氧化铝 1 000 °C 焙烧后 NH₃-TPD 曲线(A)和 NO-TPD 曲线(B)

Fig.3 NH₃-TPD (A) and NO-TPD (B) profiles of alumina after calcination at 1000 °C

和强酸的酸性中心能量相差较大,而样品 b,d 只有 1 个脱附主峰,即其酸性中心能量相差较小^[2]。4 个样品强酸中心峰温顺序为 $c>d>a>b$, 即样品 c 酸强度最大,样品 b 酸强度最小^[15],说明制备方法对氧化铝的酸强度有一定影响。从图 3B 中可以看出,4 个样品的 NO 脱附峰峰型弥散而又相互重叠,表明氧化铝表面和体相 NO 的吸附种类较多且分布不均匀^[3,4]。样品在 300 °C 以下的脱附峰主要是表相弱吸附的 NO_x 脱附产生,是 Ba,Al 与 NO 之间生成的线式、桥式的亚硝酸盐以及 N_2O_2 解离生成的 NO_x 脱附峰。样品在 500~800 °C 的脱附峰为体相亚硝酸盐和硝酸盐分解生成的 NO_x 的脱附峰^[16]。4 个样品在此温度区间的脱附峰面积较大,表明它们体相吸附 NO 能力都较强。样品 a 在此温度区间的脱附峰面积最大,样品 d 最小,即样品 a 体相吸附 NO 的能力最大,样品 d 最小。

2.5 催化剂活性分析

图 4 为 C_3H_8 和 NO 转化率随温度变化的曲线。本工作以 1000 °C 焙烧 5 h 后的改性氧化铝作为载体,制备单 Pd 整体式催化剂,着重考察了其对 C_3H_8 的催化活性。从图 4A 中可以看出,催化剂 C-c 活性最好(起燃温度为 275 °C),C-a 次之(起燃温度为 290

°C),C-b 最差(起燃温度为 307 °C)。样品 d 具有较好的织构性能,但催化剂 C-d(起燃温度为 295 °C)的活性却比催化剂 C-a 和 C-c 差。主要是由于样品 a 比样品 d 对 NO 的吸附能力强,而 NO 在吸附过程中被活化,使得反应 $\text{HC}+\text{NO}\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ 更易进行, C_3H_8 更易转化。样品 c 的表面酸强度比样品 d 大,根据酸碱理论,载体的表面酸强度越大,载体表面酸性位 M^+ 越易与 C_3H_8 中的 C 生成 M^+-C 键,从而使其活化。载体大的比表面积有利于贵金属分散,大的孔径和孔容有利于反应物和产物的传质、传热,载体 c 的织构性能和酸性均优于 a,而载体 d 的这两种性能都优于 b,使得催化剂 C-c 的活性优于 C-a,C-d 活性优于 C-b。因此,当氧化铝作载体时,其织构性能、表面酸强度、NO 的吸附能力和热稳定性均影响以其为载体的催化剂性能。当比表面和孔容达到一定值后,表面酸强度对催化剂活性影响最大。只有几种性能达到最佳协调值时,催化剂的活性最佳。

3 结 论

制备方法影响钨钼共改性氧化铝的织构性能、表面性能,胶溶法制备的氧化铝在不同的焙烧温度下均具有最大的比表面和孔容。钨钼共改性的氧化铝有很好的热稳定性,且钨钼体相引入比表相引入热稳定性好。氧化铝的织构性能,表面酸性及反应分子吸附能力达到最佳协同作用时,以其为载体的催化剂对丙烷催化活性最好。

参考文献:

- [1] Hiromichi A, Masato M. *Appl. Catal. A*, **1996**,**138**(2):161~176
- [2] Lundie D T, McInroy A R, Lennon D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:11592~11601
- [3] Schmitz P J, Baird R J. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:4172~4180
- [4] Westerberg B, Fridell E. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2001**,**165**:249~263
- [5] LIU Hua(刘 华), SHI Zhong-Hua(史忠华), CHEN Yao-Qiang(陈耀强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(6):688~693
- [6] GONG Mao-Chu(龚茂初), WEN Mei(文 梅), ZHANG Jie(章 洁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**,**17**(1):50~54
- [7] YUE Bao-Hua(岳宝华), ZHOU Ren-Xian(周仁贤), ZHENG

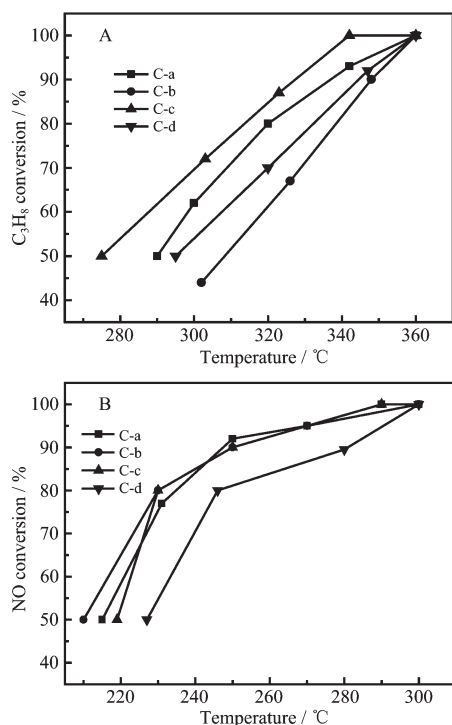


图 4 不同温度下 C_3H_8 (A),NO(B)在催化剂 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的转化率

Fig.4 Conversion of C_3H_8 (A) and NO (B) at different temperatures over the $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

- Xiao-Ming(郑小明). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007,23(3):533~536
- [8] NIU Guo-Xing(牛国兴), HE Jian-Ming(何坚铭), CHEN Xiao-Yin(陈晓银). *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **1999**,20(5):535~540
- [9] Yang Z X, Chen X Y, Niu G X, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**, **29**:185~194
- [10] Masuda K, Sano T, Mizukani F, et al. *Appl. Catal. A*, **1995**, **133**:59~65
- [11] YU Yao(喻瑶), GONG Mao-Chu(龚茂初), CHEN Yao-Qiang(陈耀强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,23(8):1153~1156
- [12] Wei Q, Chen Z X, Nie Z R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2005**, **387**:292~296
- [13] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W. *Pure Appl. Chem.*, **1985**,57:603~605
- [14] Schaper H, Doesburg E B M, Van R, et al. *Appl. Catal.*, **1983**,7:211~220
- [15] XIN Qin(辛勤). *Research Methods of Solid Catalyst Vol.1* (固体催化剂研究方法(上册)). Beijing: Science Press, **2004**.
- [16] Sedlmaird C, Seshan K, Lercher J A, et al. *J. Catal.*, **2003**, **214**:308~316