

一种制备活性氧化铝的新方法

谭亚南, 李 枫, 伊晓东, 王跃敏, 方维平, 万惠霖

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 固体表面物理化学国家重点实验室,
醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 将结晶氯化铝与柠檬酸及淀粉等造孔剂混合, 经直接干燥和焙烧制得了一种无定形活性氧化铝, 并通过 X 射线粉末衍射、 N_2 物理吸附及氨程序升温脱附等手段对活性氧化铝样品进行了表征, 探讨了各组分对活性氧化铝样品性质所起的作用。与常规的活性氧化铝制备方法相比, 这种制法省去了中和、老化、过滤和洗涤等步骤, 缩短制备周期且过程容易控制。活性氧化铝具有适宜且可调节的比表面积和孔径分布, 作为载体负载镍金属组分制成负载型催化剂后, 对乙苯加氢饱和与加氢裂化表现出较高的催化活性。

关键词: 活性氧化铝; 镍; 负载型催化剂; 乙苯; 加氢; 加氢裂化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

A Novel Method for Preparation of Activated Alumina

TAN Yanan, LI Feng, YI Xiaodong*, WANG Yue-min, FANG Weiping*, WAN Huilin

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces; National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A novel and simple method was developed to prepare alumina with suitable specific surface area and pore size distribution. First, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ and citric acid were heated without water in a water bath at $90^\circ C$ with stirring until a homogenous solution was obtained. Then starch was added into its solution. After the solution was dried at $110^\circ C$ and calcined at indicated temperature, activated alumina was obtained. The activated alumina was characterized by N_2 adsorption, X-ray diffraction, and NH_3 temperature-programmed desorption. Compared with the usual technology, this novel preparation did not include some steps such as aging, filtering, and washing. Moreover, the specific surface area and pore size distribution of the activated alumina could be controlled and modified by changing the preparation parameters. The supported Ni/ Al_2O_3 catalyst with the activated alumina as support showed higher activity for hydrogenation and hydrocracking of ethylbenzene.

Key words: activated alumina; nickel; supported catalyst; ethylbenzene; hydrogenation; hydrocracking

活性氧化铝是一种多孔性固体材料, 具有比表面积和孔体积大、孔分布可调控、成型后机械强度高、热稳定性好以及来源丰富、价格低廉等优点, 在催化领域中广泛用作催化剂载体^[1~3]。现有的氧化铝工业制备方法, 需经中和沉淀(成胶)、老化、洗涤、过滤、干燥、成型及焙烧等过程^[4~9], 制备周期较

长。因此, 如何简化氧化铝制备工艺成为催化剂制备中的一个重要方向。本文提出一种活性氧化铝的新制法, 即将结晶氯化铝(Al)与柠檬酸(CA)及淀粉(ST)等造孔剂混合, 直接干燥和焙烧制得, 称之为“无水法”。这种新制法的优点一是工艺简单, 制备周期较短; 二是无需配制酸溶液和碱溶液, 也不

收稿日期: 2008-03-25.

联系人: 方维平. Tel/Fax: (0592) 2186291; E-mail: wpfang@xmu.edu.cn.

伊晓东. Tel/Fax: (0592) 2186291; E-mail: xdyi@xmu.edu.cn.

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2004CB217805); 福建省“百千万人才工程”项目; 福建省自然科学基金(U0750016).

用过滤洗涤,从而节省大量用水,免去污水排放.对所制活性氧化铝样品进行了 X 射线衍射、 N_2 物理吸附和氨程序升温脱附等表征,并以活性氧化铝为载体制成负载型 Ni/Al₂O₃ 催化剂,以乙苯加氢作为探针反应考察了催化剂的加氢性能.

1 实验部分

1.1 活性氧化铝的制备

将计量的结晶氯化铝和柠檬酸(AR, 国药集团上海化学试剂公司)置于 90 的恒温水浴中,无需外加水不断搅拌至混合物熔化,然后将一定量的淀粉(AR, 国药集团上海化学试剂公司)加入上述溶液中,搅拌均匀后于 110 下干燥 12 h, 然后以 2 /min 的升温速率升至 450~750 范围内的某一温度下焙烧 4 h, 即制得活性氧化铝(标记为 A-Al₂O₃), 经压片和筛分(40~60 目)后备用.

1.2 负载型催化剂的制备

称取一定量的活性氧化铝和参比 γ -Al₂O₃(山东公泉化工有限公司)样品,分别放入一定浓度的硝酸镍(AR, 国药集团上海化学试剂有限公司)水溶液中浸渍 12 h 后,于 110 下干燥,450 下焙烧 4 h, 即制得 Ni/A-Al₂O₃ 和 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂(催化剂中 NiO 的质量分数均为 20%).

1.3 活性氧化铝的表征

样品的 XRD 谱在 Panalytical 公司 X Pert Pro 型 X 射线衍射仪上测定. 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, Cu K 辐射源($\lambda = 0.15406$ nm), 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$. 样品的比表面积用 Micromeritics Tristar 3000 型吸附仪测定. 样品预先在 200 下抽空处理 2 h, N_2 为吸附质(-196 下吸附). 比表面积用 BET 方法计算,孔体积和孔径分布用 BJH 方法计算,微孔体积根据 t -plot 方法计算. NH_3 -TPD 谱在 Micromeritics AutoChem 2920 型分析仪上测定. 样品(100 mg)预先在 500 下用 He 气流(20 ml/min)处理 30 min, 待样品温度降至 80 后导入 NH_3 吸附至饱和,然后切换用 He 气流(30 ml/min)吹扫,基线平稳后进行氨程序升温脱附(以 10 /min 的速率由 80 升温至 650).

1.4 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在自制的固定床高压连续反应器中进行. 催化剂(0.15 ml)预先在 400 下 0.5 MPa 的 H₂ 气流(100 ml/min)中还原 4 h, 然后在乙苯体积空速 1.33 h⁻¹, H₂ 流量 100 ml/min, 压

力 1.0 MPa 的条件下进行乙苯加氢催化反应. 产物分析在配有氢焰检测器的上海海欣 GC-950 型气相色谱仪(SGE-AC20 色谱柱)上进行.

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对活性氧化铝性质的影响

在物料 $m(Al) : m(CA) : m(ST) = 1 : 0.1 : 1.5$ 的条件下,考察了焙烧温度对活性氧化铝主要性质(如物相和孔结构)的影响,结果示于图 1. 可以看出,焙烧温度为 450 和 550 时,样品基本为无定形 Al₂O₃; 但在 650 下焙烧后, $2\theta = 25.0^\circ, 37.5^\circ, 45.0^\circ$ 和 67.0° 附近开始出现 γ -Al₂O₃ 的衍射峰; 焙烧温度为 750 时, γ -Al₂O₃ 的衍射峰增强,趋于结晶态. 用常规方法制得的氢氧化铝或拟薄水铝石在 400~650 间焙烧时,一般都转化成 γ -Al₂O₃^[4-6]. 新制法中不生成拟薄水铝石,故焙烧过程中首先生成无定形 Al₂O₃.

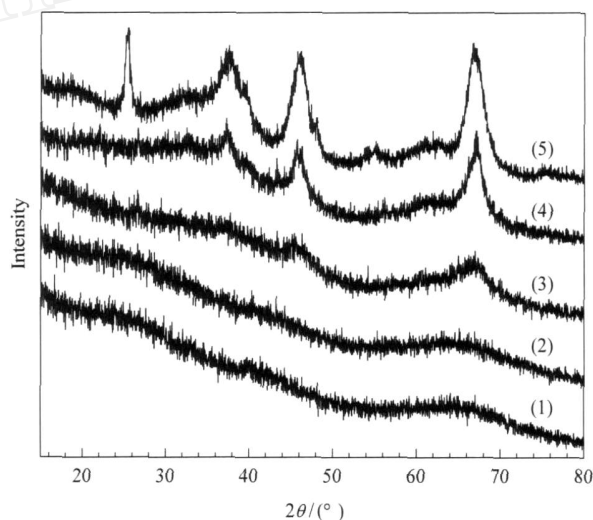


图 1 不同温度下焙烧后活性氧化铝样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of A-Al₂O₃ samples calcined at different temperatures

(1) 450, (2) 550, (3) 650, (4) 750, (5) γ -Al₂O₃
(A-Al₂O₃ — activated Al₂O₃; γ -Al₂O₃ — commercial (reference)
Al₂O₃. $m(Al) : m(CA) : m(ST) = 1 : 0.1 : 1.5$.
AL — AlCl₃ · 6H₂O, CA — citric acid, ST — starch.)

表 1 为不同温度下焙烧后活性氧化铝样品的孔结构性质. 可以看出,随着焙烧温度的升高,样品的比表面积逐渐减小,而样品的孔体积逐渐增大,平均孔径则逐渐增大.

图 2 为不同温度下焙烧后活性氧化铝样品的孔径分布. 可以看出,随着焙烧温度的升高,样品的孔径分布向右移动.

表 1 不同温度下焙烧后活性氧化铝样品的孔结构性质
Table 1 Pore structure properties of A-Al₂O₃ samples calcined at different temperatures

c/	A/ (m ² /g)	V _p / (ml/g)	\bar{d} / nm	Pore size distribution (%)		
				< 4 nm	4 - 10 nm	10 - 20 nm
450	215	0.34	6.3	56.6	42.1	1.7
550	216	0.42	7.7	17.2	74.9	7.9
650	205	0.45	8.7	12.1	84.0	3.9
750	189	0.46	9.8	11.5	83.4	5.1

c — Calcination temperature, A — Specific surface area, V_p — Pore volume, \bar{d} — Average pore size.

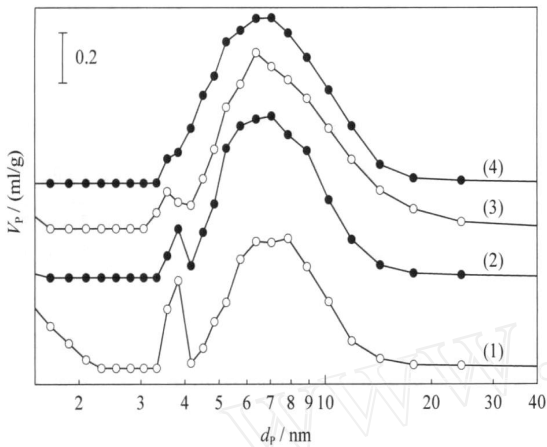


图 2 不同温度下焙烧后活性氧化铝样品的孔径分布
Fig 2 Pore size distribution of A-Al₂O₃ samples calcined at different temperatures
(1) 450, (2) 550, (3) 650, (4) 750

不同柠檬酸含量时活性氧化铝样品的 XRD 谱. 可以看出, 柠檬酸的添加量不影响活性氧化铝的物相结构, 样品均为无定形 Al₂O₃.

图 4 和表 2 分别为不同柠檬酸含量时活性氧化铝样品的孔径分布和孔结构性质. 可以看出, 不添加柠檬酸时, 活性氧化铝的比表面积和孔体积均较小; 添加柠檬酸后, 样品的比表面积明显增大. 随着柠檬酸含量的增加, 样品的孔体积及孔径均逐渐增大, 表明柠檬酸具有扩大孔径的作用.

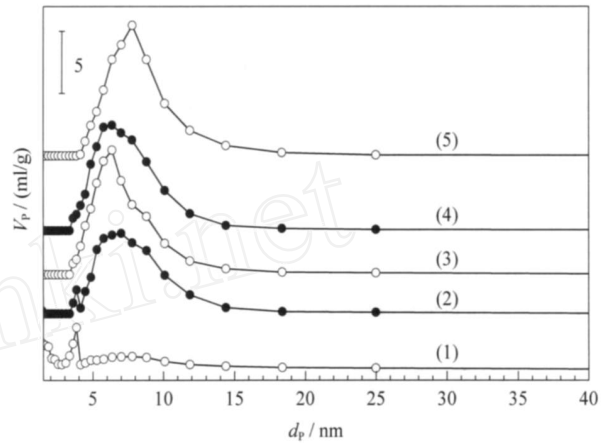


图 4 不同柠檬酸含量时活性氧化铝样品的孔径分布
Fig 4 Pore size distribution of A-Al₂O₃ samples with different citric acid contents
(m(CA)/m(AL))/ %: (1) 0, (2) 5, (3) 10, (4) 15, (5) 20

2.2 柠檬酸对活性氧化铝性质的影响

在物料 m(AL)/m(ST) = 2/3 的条件下, 考察了柠檬酸添加量对活性氧化铝性质的影响. 图 3 为

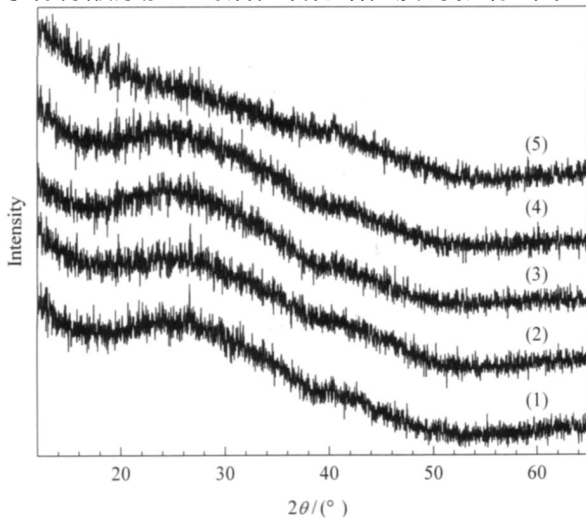


图 3 不同柠檬酸含量时活性氧化铝样品的 XRD 谱
Fig 3 XRD patterns of A-Al₂O₃ samples with different citric acid contents

(m(CA)/m(AL))/ %: (1) 0, (2) 5, (3) 10, (4) 15, (5) 20
(m(AL)/m(ST) = 0.67, c = 550)

表 2 不同柠檬酸含量时活性氧化铝样品的孔结构性质

Table 2 Pore structure properties of A-Al₂O₃ samples with different citric acid contents

(m(CA)/m(AL))/ %	c/	A/ (m ² /g)	V _p / (ml/g)	φ _p / nm
0	550	112	0.17	6.2
5	550	205	0.41	7.7
10	550	216	0.42	7.7
15	550	207	0.48	9.3
20	550	206	0.51	9.9

2.3 淀粉对活性氧化铝性质的影响

在物料 m(CA)/m(AL) = 10% 的条件下, 考察了淀粉含量对活性氧化铝主要性质的影响. 表 3 为不同淀粉含量时活性氧化铝样品的孔结构性质. 可

表 3 不同淀粉含量时活性氧化铝样品的孔结构性质

Table 3 Pore structure properties of A-Al₂O₃ samples with different starch (ST) contents

(m(ST)/m(AL))/ %	c/	A/ (m ² /g)	V _p / (ml/g)	φ _p / nm
0	550	93	0.29	8.5
50	550	177	0.28	6.5
100	550	193	0.30	6.3
150	550	216	0.42	7.7

m(CA)/m(AL) = 100%.

以看出,随着淀粉含量的增加,样品的比表面积和孔体积均逐渐增大,这说明淀粉的主要作用是增加孔间隙。

以上结果表明,柠檬酸和淀粉的造孔作用不同,其作用机理有待进一步研究。

2.4 负载型催化剂的性质和活性

在物料 $m(\text{AL}) : m(\text{CA}) : m(\text{ST}) = 1 : 0.1 : 1.5$ 的条件下制得活性氧化铝样品(焙烧温度为 550°C),然后用浸渍法制成 Ni 基催化剂。表 4 为不同 Ni 基催化剂对乙苯加氢饱和与加氢裂化的催化活性。 200°C 下的乙基环己烷收率可用以衡量催化剂的加氢饱和活性, 340°C 下的甲苯收率可用以衡量催化剂的加氢裂化活性。由表 4 可以看出,以活性氧化铝为载体的催化剂(Ni/A- Al_2O_3)的加氢饱和活性与加氢裂化活性明显高于参比催化剂(Ni/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$)。

表 4 不同 Ni 基催化剂对乙苯加氢饱和与加氢裂化的催化活性
Table 4 Catalytic activity of different Ni-based catalysts for hydrogenation and hydrocracking of ethylbenzene

Catalyst	$Y(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Et}) / \%$		$Y(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}) / \%$	
	200	340	200	340
Ni/A- Al_2O_3	99.2	50.7	0	44.3
Ni/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$	97.5	38.9	0	14.9

Reaction conditions: $\text{SV} = 1.33 \text{ h}^{-1}$, $V(\text{catalyst}) = 0.15 \text{ ml}$, $q_V(\text{H}_2) = 100 \text{ ml/min}$, $p = 1.0 \text{ MPa}$.

图 5 为不同载体及其负载型 Ni 基催化剂的 NH_3 -TPD 谱。可以看出,与参比 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比,活性氧化铝的酸性较强尤其是中强酸较强。负载 Ni 组分后两种 Al_2O_3 载体的中强酸量均有所降低,但

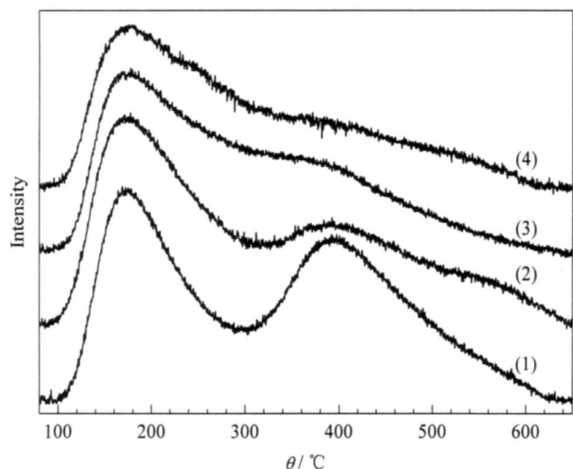


图 5 不同载体及其负载型 Ni 基催化剂的 NH_3 -TPD 谱

Fig 5 NH_3 -TPD profiles of various supports and their Ni-based catalysts

(1) A- Al_2O_3 , (2) Ni/A- Al_2O_3 , (3) $-\text{Al}_2\text{O}_3$, (4) Ni/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$

Ni/A- Al_2O_3 催化剂的酸性仍较强。这可能是其加氢裂化活性较高的原因,而酸性强可能与残留的 Cl^- 有关。Ito 等^[10]报道,加氢裂化催化剂含有 Cl^- 时,其催化活性有所提高。Paulis 等^[11]认为,残留的 Cl^- 是 Al_2O_3 载体催化剂酸性的重要来源之一,其中适量的残留 Cl^- 与 OH^- 发生阴离子交换反应,促使活性金属组分(如 Ni)具有更高的分散度,进而可提高催化活性。我们测定了 Ni/A- Al_2O_3 催化剂反应前后的 Cl^- 含量,分别为 1.2% 和 1.1%。这表明该催化剂中含有的 Cl^- 较为稳定。

3 结论

本文所提出的活性氧化铝的新制备方法省去中和、老化、过滤和洗涤等步骤,既可缩短制备时间,又可节省大量用水,有利于降低生产成本和保护环境。在 $450 \sim 560^\circ\text{C}$ 间焙烧时,样品主要以无定形 Al_2O_3 存在;当焙烧温度超过 650°C 时,出现 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物相。造孔剂柠檬酸的主要作用是扩大孔径,而淀粉的主要作用是增加孔间隙。活性氧化铝具有较强的酸性,适合作为芳烃加氢饱和与加氢裂化催化剂的载体。

参 考 文 献

- 1 李大东. 石油化工(Li D D. *Petrochem Technol*), 1989, **18**(7): 488
- 2 Zhang Zh R, Pinnavaia T J. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(41): 12294
- 3 Breyse M, Afanasiev P, Geantet C, Vrinat M. *Catal Today*, 2003, **86**(1-4): 5
- 4 Mitchell L D, Whitfield P S, Margeson J, Beaudoin J J. *J Mater Sci Lett*, 2002, **21**(22): 1773
- 5 何春燕, 姜浩锡, 张敏华. 催化学报(He Ch Y, Jiang H X, Zhang M H. *Chin J Catal*), 2007, **28**(10): 890
- 6 毛东森, 杨为民, 张斌, 卢冠忠. 催化学报(Mao D S, Yang W M, Zhang B, Lu G Zh. *Chin J Catal*), 2006, **27**(6): 515
- 7 Simpson H D, Schwedock M J, Ward J W. US 5 210 061. 1993
- 8 Sanchez-Valente J, Bokhimi X, Hernandez F. *Langmuir*, 2003, **19**(9): 3583
- 9 Gash A E, Tillotson T M, Satcher J H, Poco J F, Hrubesh L W, Simpson R L. *Chem Mater*, 2001, **13**(3): 999
- 10 Ito K, Ohshima M-A, Kurokawa H, Sugiyama K, Miura H. *Catal Commun*, 2002, **3**(11): 527
- 11 Paulis M, Peyrard H, Montes M. *J Catal*, 2001, **199**(1): 30