

# $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微球的合成及催化性能研究

车雨霖<sup>1</sup> 吴楠<sup>2</sup> 马再明<sup>3</sup>

(1.空军勤务学院航空军需与燃料系,徐州 221000;2.空军勤务学院基础部,徐州 221000;  
3.中国矿业大学化工学院,徐州 221116)

**摘 要** 采用水热法制备了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微球。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和透射电子显微镜分析了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微球的结晶度和表面形貌。以乙醇脱水制取乙烯为研究对象,考察了反应时间、反应温度、液态空速和乙醇含量对乙烯选择性、乙醇转化率及乙烯收率的影响。通过实验确定了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化乙醇脱水制取乙烯的最佳反应条件:反应时间为 0.5h、反应温度为 500~550℃、液态空速为 2.5h<sup>-1</sup>、乙醇质量分数大于 50%。

**关键词** 水热法,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 催化剂, 反应温度, 液态空速

## Synthesis and catalytic property of $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microsphere

Che Yulin<sup>1</sup> Wu Nan<sup>2</sup> Ma Zaiming<sup>3</sup>

(1.Department of Military Supplies and Oil, Air Force Logistics College of PLA, Xuzhou 221000;  
2.Department of Basic Courses, Air Force Logistics College of PLA, Xuzhou 221000;  
3.School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology,  
Xuzhou 221116)

**Abstract**  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-microsphere was prepared by a hydrothermal method. The crystal structure and surface morphology of catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The effect of reaction conditions which included different reaction time, reaction temperature, liquid hourly space velocity (LHSV) and ethanol content were investigated. Under the reaction time was about 0.5h, reaction temperature range was from 500℃ to 550℃, LHSV was about 2.5h<sup>-1</sup>, the ethanol content of greater than 50% shown best performance for the ethanol dehydration to ethylene.

**Key words** hydrothermal method,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalyst, reaction temperature, liquid hourly space velocity

乙烯是重要的有机化工原料,除了用于生产聚乙烯、聚氯乙烯外,还是石油的替代品,因此乙烯不但在国民经济中发挥着重要的作用,而且在军事领域也具有举足轻重的作用<sup>[1-2]</sup>。然而,乙烯往往都是利用不可再生资源经过提纯处理得到,因此开发一种利用可再生资源生产乙烯的方法具有重要意义。乙醇是一种可利用再生生物质进行生产的可再生资源,通过对其进行脱水反应可生成乙烯<sup>[3-5]</sup>。此外,乙醇制取乙烯还具有无毒、不易使电极中毒等优点,这种方法已逐渐替代现有成熟的乙烯生产工艺,成为当前研究的热点<sup>[6]</sup>。乙醇脱水制取乙烯需要高效催化剂,而催化剂是否具有稳定的性能及高催化活性成为制约该发展的瓶颈。因此寻找高效催化剂,提高乙醇脱水制取乙烯的效率备受关注。

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种高效的催化剂及催化剂载体,通过制备不同形貌的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微球可提高催化剂的催化活性<sup>[7]</sup>。目前,制备  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的方法很多,包括溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup>、微乳液法<sup>[9]</sup>、喷雾干燥法<sup>[10]</sup>、模板剂法<sup>[11]</sup>、水热法<sup>[12-13]</sup>和聚丙烯酰胺凝胶法<sup>[14]</sup>等。其中,水热法是合成具有特殊形貌氧化物的有效方法,尤其是在合成纳米微球方面,具有突出的优势<sup>[15-16]</sup>。

本研究以九水合硝酸铝[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]为原料,通过水热法制备  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微球。利用 X 射线衍射仪和透射电子显微镜对  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微球的晶体结构和形貌进行表征;利用自制反应器搜集  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微球催化乙醇生成的产物,研究反应时间、反应温度、液态空速以及乙醇含量对乙烯选择性、乙醇

基金项目:国家自然科学基金(21776298)

作者简介:车雨霖(1995-),男,本科,研究方向为催化材料合成与表征。

转化率及乙烯收率的影响,确定最适合  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球催化乙醇生成乙烯的实验条件。

## 1 实验部分

### 1.1 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球的制备

称取一定量  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 配制成一定浓度的硝酸盐溶液, 在磁力搅拌器中充分搅拌, 过滤去除溶液中的不溶物, 得到较为稳定的硝酸盐溶液, 使用 KOH 调节整个反应体系的酸度。用 pH 试纸检测溶液 pH, 然后将含有  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和 KOH 的混合溶液转移到反应釜中, 混合溶液的体积应低于反应釜容积的 1/2。封好反应釜封口, 将反应釜放入真空干燥箱以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至  $220^\circ\text{C}$ , 在此温度下恒温 48h。待真空干燥箱温度降至室温后, 取出反应釜, 从其聚四氟乙烯内胆中取出反应液, 倒掉上层清液, 用乙酸和乙酸铵反复冲洗。将冲洗多遍的产物加入纯度为 98% 的乙醇中, 反复冲洗 5 次, 再放入真空干燥箱中于  $135^\circ\text{C}$  干燥 48h, 得到  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球。

### 1.2 测试与表征

采用全自动 X 射线衍射仪 (XRD, XRN7000 型, 日本 SHIMADZU 公司) 表征  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球的晶体结构, 射线源为 Cu 的  $\text{K}\alpha$  射线, 管电流为 30mA, 管电压为 35kV, 扫描范围在  $10^\circ \sim 90^\circ$ 。采用场发射透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100 型, 日本电子株式会社)、扫描电子显微镜 (SEM, ULTRA 55 型, 德国蔡司仪器公司) 和高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM, Libra 200FE 型, 德国蔡司仪器公司) 观察  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球的表面形貌。

### 1.3 催化活性评价

利用自行设计的多功能反应器进行  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球活性评价, 反应器长度约为 400mm, 内径约为 12mm。将  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球放入反应器, 调节反应温度、液态空速和乙醇含量等参数, 使其达到反应所需的实验条件。利用气相色谱仪 (6890N 型, 美国 Agilent 公司) 对产物进行分析, 根据产物中各成分的含量, 分别绘制乙烯选择性、乙醇转化率和乙烯选择性曲线图, 研究实验条件对三者的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球的 XRD 谱图。催化剂的结晶度对其催化活性影响很大, 由图可以看出,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球在晶面指数为 (111)、(311)、(400) 和

(440) 处的特征峰均非常明显, 表明通过水热法合成了纯相  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。与聚丙烯酰胺凝胶法相比, 水热法反应温度降低了  $480^\circ\text{C}$  [13], 且水热法合成  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球时无需烧结, 既降低了成本, 又减少了环境污染。因此, 可将这一节能环保的方法用于合成其他金属氧化物材料。

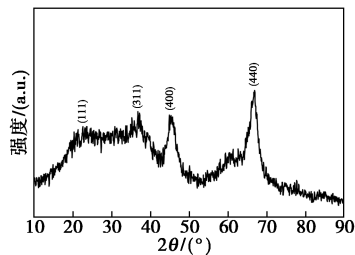


图 1  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球的 XRD 谱图

### 2.2 微观形貌分析

催化剂的形貌会影响其催化活性, 催化剂的颗粒越小, 其比表面积越大, 催化活性越强。图 2(a) 为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球的 SEM 图。由图可以看出,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球由球形颗粒组成, 颗粒大小相对均匀, 平均直径约为 300nm。图 2(b) 为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球的 TEM 图。从图可以看出, 通过水热法合成的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球呈球状, 由无数细的纳米颗粒组成, 微球的直径约 300nm, 与 SEM 观察的结果一致。图 2(c) 为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球的 HRTEM 图。由图可以看出: 晶面间距 0.1395nm 和 0.1986nm 分别对应晶面指数 (440) 和 (400); 从图中可以看出明显的晶格条纹, 说明制备的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球结晶度较好。从 XRD 谱图可以看出, (440) 和 (400) 晶面的衍射峰均是强峰, 因此通过 HRTEM 可以很容易观察到 (440) 和 (400) 晶面。  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球的合成, 有利于在催化反应时减少碳的沉积, 提高催化剂的利用率。

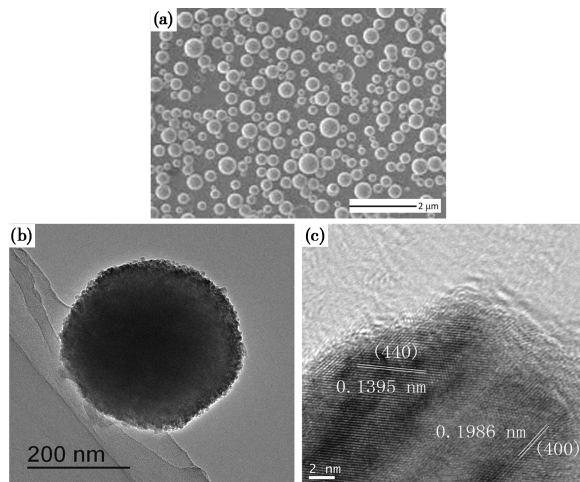


图 2  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微球的 SEM 图(a)、TEM 图(b)及 HRTEM 图(c)

### 2.3 反应时间对催化活性的影响

图3为反应时间对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球催化活性的影响。由图可知:随着反应时间的延长,乙烯选择性不断下降;乙醇转化率先下降后增加;而乙烯收率呈先下降后上升再下降的趋势。乙烯收率出现与乙烯选择性和乙醇转化率不一样的拐点,可能是由于实验误差造成的。从图3也可以推断出,当反应时间不断延长时,由于催化剂受积炭组分、积炭量、积炭类型等的影响,开始失活,导致催化剂与乙醇之间的接触机会减少,因此存在一个最佳的反应时间,即0.5h。反应时间为0.5h时,乙烯选择性为99.35%、乙醇转化率为65.36%,乙烯收率为56.08%。但是,由于整个反应体系中乙醇转化率随反应时间的延长变化较小,因此在制备乙烯的过程中,可以适当延长反应时间。

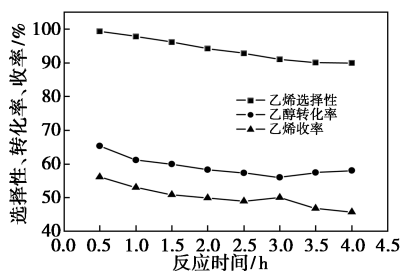


图3 反应时间对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球催化活性的影响

### 2.4 反应温度对催化活性的影响

反应温度是决定乙醇脱水产物分布的主要因素,温度过低容易导致分子间脱水生成乙醚,从而降低乙烯的转化率;只有当温度达到一定值时,才能发生脱水反应生成乙烯。图4为反应温度对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球催化活性的影响。由图可以看出:随着反应温度的提高,乙烯收率先下降后增加;而乙烯选择性和乙醇转化率则先增加后下降,表明乙醇在更高的反应温度下更容易转化成乙烯。反应温度高减少了乙醚的生成,提高了乙烯的收率,该结论与文献报道的反应温度影响乙烯收率一致。综合分析表明,为了减少乙醚的产生和提高乙烯收率,催化反应的最佳

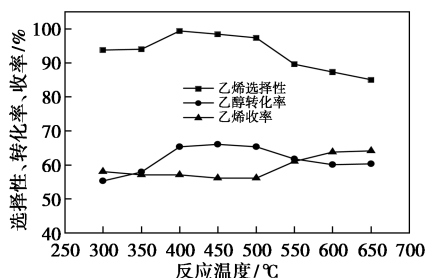


图4 反应温度对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球催化活性的影响

温度应为500~550℃。在此温度条件下,乙烯选择性为99.35%、乙醇转化率为65.36%,乙烯收率为56.08%。

### 2.5 液态空速对催化活性的影响

液态空速对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球催化活性的影响见图5。由图可以看出:乙烯选择性随着液态空速的增加而提高;而乙醇转化率和乙烯收率均随液态空速的增加而下降,乙醇转化率在液态空速为2.5h<sup>-1</sup>时出现了1个拐点,可能是乙醇向乙醚和乙烯转化的转折点。乙烯收率随液态空速增加明显降低的原因可能是:催化时间短,乙醇不能全部转化;产生的中间体乙醚增多。综合各方面因素考虑,确定催化反应最适宜的液态空速为2.5h<sup>-1</sup>。在此条件下,乙烯选择性为99.35%、乙醇转化率为65.36%,乙烯收率为56.08%。

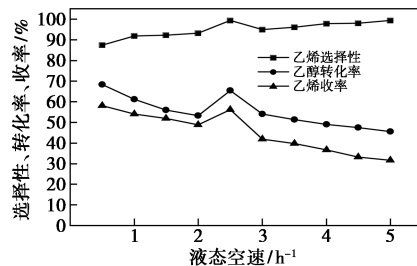


图5 液态空速对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球催化活性的影响

### 2.6 乙醇含量对催化活性的影响

图6为乙醇含量对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球催化活性的影响。由图可以看出,当乙醇含量逐渐降低时,乙烯选择性、乙醇转化率和乙烯收率均呈下降趋势。当乙醇含量低于50%(wt,质量分数,下同)时,三者均出现大幅下降。原因可能是反应体系中的乙醇含量较低时,进料口的水含量增多,其与乙醇相互竞争,从而导致催化剂表面吸附大量的水而不是乙醇,进而造成乙醇转化率降低,乙烯收率也受到相应的影响。因此,应尽量控制整个反应体系中乙醇的含量,其含量不能低于50%。乙醇含量为50%时,乙烯选择性为99.35%、乙醇转化率为65.36%,乙烯收率为56.08%。

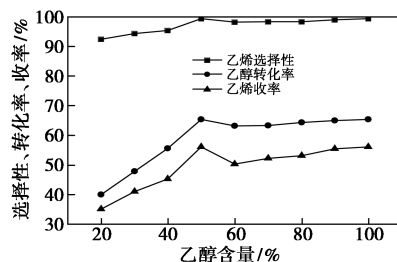


图6 乙醇含量对 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球催化活性的影响

### 3 结论

以  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为原料,采用水热法制备了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  微球。利用 XRD、SEM 和 TEM 等手段对所制备的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  微球的结晶度和表面形貌进行了分析,结果表明  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  微球的直径为 300nm 左右。通过实验确定了最佳反应条件,在反应时间 0.5h、反应温度  $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 、液态空速  $2.5\text{h}^{-1}$ 、乙醇含量大于 50% 的条件下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  微球的乙烯选择性、乙醇转化率以及乙烯收率分别为 99.35%、65.36% 和 56.08%。

### 参考文献

- [1] 周仁鸽.乙醇在活性氧化铝催化下脱水制乙烯的实验研究[J].实验与创新思维,2009(2):12-13.
- [2] 贾忱,李慧,赵伟,等.介孔氧化铝的合成及其催化乙醇脱水的性能[J].石油化工,2013,42(5):489-494.
- [3] 黎颖,陈晓春,孙巍,等. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上乙醇脱水制乙烯的实验研究[J].北京化工大学学报,2007,34(5):449-452.
- [4] 索红波,苏国东,胡敏,等.工业氧化铝催化剂上乙醇脱水动力学[J].化学反应工程与工艺,2009,25(5):458-462.
- [5] 王菊,钟思青,张成芳,等.氧化铝上乙醇脱水制乙烯的动力学[J].化学反应工程与工艺,2015,31(3):277-281.
- [6] 翟彦青,徐新,郭芳林,等.制备条件对  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化乙醇水蒸气重整制氢性能的影响[J].石油化工,2009,38(11):1164-1168.
- [7] 李慧,胡敏,苏国东,等.合成方法对  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂乙醇脱水性能的影响[J].石油化工,2009,38(4):373-378.
- [8] 范瑞瑞,李炎,徐流杰.溶胶-凝胶法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体[J].河南科技大学学报,2011,32(4):1-4.
- [9] 张彩霞,罗序燕,吴速英.微乳液法制备氧化铝纳米粉体的研究[J].无机盐工业,2006,38(10):26-28.
- [10] 马群,薛秀男,杨祖润,等.球形氧化铝制备过程中影响因素的研究[J].无机盐工业,2006,38(11):26-47.
- [11] 李睿,袁桂梅,陈胜利,等.有序介孔氧化铝的制备及其在丁烯歧化中的应用[J].燃料化学学报,2012,40(7):855-860.
- [12] 曾令有,赵瑞玉,梁娟,等. $\gamma$ -氧化铝的水热法合成及  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的加氢脱硫性能[J].石油化工,2016,45(1):52-57.
- [13] 季洪海,苗升,马波,等. $\gamma$ -氧化铝表面性质与晶面特性关系研究[J].精细石油化工,2014,31(5):38-43.
- [14] 高晓林,王仕发,向霞,等.聚丙烯酰胺凝胶法制备大孔  $\alpha$ -氧化铝及其发光性能研究[J].物理学报,2013,62(1):0161051-0161056.
- [15] 廖华,廖其龙,王辅.水热法合成  $\alpha$ -氧化铝空心微球[J].中国粉体技术,2010,16(6):14-17.
- [16] 郑金龙,李相畔,邵谦,等.氧化铝空心球的制备及隔热性能的研究[J].现代制造技术与装备,2011,35(2):19-21.
- 收稿日期:2018-04-11  
修稿日期:2019-05-22
- \*\*\*\*\*
- (上接第 190 页)
- [3] 江雷.从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J].科技导报,2005,23(2):4-8.
- [4] 江雷.从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J].化工学报,2003,22(12):1258-1262.
- [5] Blossey R. Self-cleaning surface-virtual realities[J]. Nat Mater, 2003, 13(2):301-306.
- [6] Wu Y P, Zhang C Y. Analysis of anti-condensation mechanism on super-hydrophobic anodic aluminum oxide surface[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 32(6):1125-1137.
- [7] Yin L, Wang Y Y, Ding J F. Water condensation on super-hydrophobic aluminum surfaces with different low-surface-energy coating[J]. Adv Mater, 2012, 24(8):26-42.
- [8] Yin L, Zhu L, Chen Q M, et al. Super hydrophobicity of natural and artificial surfaces under controlled condensation conditions[J]. ACS Appl Mater Interf, 2011, 3(16):1254-1263.
- [9] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Ind Eng Chem, 1936, 28(8):988-992.
- [10] 宋永吉,张东昌,林纪方.滴状冷凝传热机理的研究(II)液滴分布、液滴生长速率及液滴脱离直径的研究[J].化工学报,1990,6(18):676-682.
- [11] Azar Alizadeh, Vaibhav Bahadur, Sheng Zhong, et al. Temperature dependent droplet impact dynamics on flat and textured surfaces[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(24):111601-111603.
- [12] Narhe R D, Beysens D A. Growth dynamics of water drops on a square-pattern rough hydrophobic surface[J]. Langmuir, 2007, 23(12):6486-6489.
- [13] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Ind Eng Chem, 1936, 28(8):988-994.
- [14] Yu Tony S, Joonsik Park, Hyuneui Lim. Fog deposition and accumulation on smooth and textured hydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2012, 28(7):12771-12778.
- [15] Liu T Q, Sun W, Li X Q. Growth modes of condensates on nano-textured surfaces and mechanism of partially wetted droplet formation[J]. Soft Matter, 2013, 9(26):9807-9812.
- [16] Cheng J T, Vandad A, Chen C L, et al. Condensation heat transfer on two-tier super-hydrophobic surface[C]. Proceedings of the ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, Texas, USA, 2012.
- [17] Miljkovic N, Wang E N. Condensation heat transfer on super-hydrophobic surfaces[J]. Materials Research Society, 2013, 38(2):397-405.
- [18] Bahadur V, Mishchenko L, Benjamin H, et al. Predictive model for ice formation on super-hydrophobic surfaces some comments and examples[J]. Langmuir, 2011, 3(27):14143-14150.
- 收稿日期:2018-04-04