

Preparation of Al₂O₃ Ceramics as Catalyst Support

Yuhan Zhou, Longzhi Ran, Bixiao Zhu, Zhi Chen, Jianming Li

School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu
Email: haroldchow@163.com

Received: Aug. 1st, 2013; revised: Sep. 3rd, 2013; accepted: Sep. 14th, 2013

Copyright © 2013 Yuhan Zhou et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Ceramic catalyst support, with size of 4 × 10 mm, was prepared by plunger extrusion molding using Al₂O₃ powder as main material. Effects of the composition on the characteristics of the support with different components were investigated. In order to improve the strength of the support, high-temperature adhesive was added in sample. Effect of the concentration of PVA solution on the pore-forming effect of the support was also investigated. The best composition of the support was finally found by investigation.

Keywords: Flue Gas Desulphurization; Catalyst Support; Porous Ceramics

Al₂O₃ 陶瓷催化剂载体的制备

周裕涵, 冉隆治, 朱碧肖, 陈 志, 李建明

四川大学化工学院, 成都
Email: haroldchow@163.com

收稿日期: 2013 年 8 月 1 日; 修回日期: 2013 年 9 月 3 日; 录用日期: 2013 年 9 月 14 日

摘 要: 以氧化铝作为主要原料, 利用自制柱塞式挤压模具通过挤压成型法制备 φ4 × 10 mm 规格的陶瓷催化剂载体。通过对不同原料组成的载体进行表征, 研究了各配方对载体性能的影响。在配方中含有高温粘结剂, 考察了粘结剂的用量对载体强度的影响。在配方中还含有 PVA 溶液, 考察了 PVA 用量对载体的造孔效果的影响, 从而达到制造最佳催化剂陶瓷载体的目的。

关键词: 烟气脱硫; 催化剂载体; 多孔陶瓷

1. 引言

随着现代工业生产的发展和水平的提高, 大气污染成为人们十分关注的问题。在所有大气污染物中, 硫氧化物是一个重要的组成成分。硫氧化物是大气的重要污染源之一, 其污染危害甚大。它与水滴、粉尘并存于大气而形成硫酸雾, 严重时会发生煤烟型烟雾事件, 或造成酸性降雨, 给环境造成严重破坏。近年, 硫氧化物的大气污染问题已被日益重视, 人们也开始了相关防治技术的研究和开发。

在现有的烟气脱硫相关研究之中, 国家烟气脱硫

工程技术研究中心研究开发的催化氧化法烟气脱硫技术具有一定代表性。该法采用适用于低浓度的新型催化剂, 通过催化氧化, 在脱硫过程中, 将 SO₂ 转化为硫酸, 其脱硫效率高于 90%, 产品有市场。该技术以国内有关研究为基础, 通过与国外合作研究、国内留学基金资助研究, 正逐步成熟, 有望成为一种有竞争力的新型烟气脱硫技术^[1]。脱硫催化材料为催化氧化法烟气脱硫技术的核心, 总的来说, 该技术对催化材料有以下要求: 1) 对 SO₂ 有较强吸附作用; 2) 使用周期较长; 3) 低温下能保持良好吸附、氧化性能;

4) 内外表面具有良好的脱硫活性^[2,3]。目前对于催化氧化法烟气脱硫技术的催化剂的研究主要集中在催化活性组分的组成上,而粉状的催化剂无法直接安置在脱硫岛中,必须加工成一定的形状或负载在载体上。目前为止,国内和国外已对催化剂载体进行了一定的研究,并且找到了一些良好性能的催化剂载体。

玻璃。玻璃价廉易得,具有良好的透光性,便于设计成各种形状,引起了研究者的重视。现阶段国内外有用赤泥做主要原料掺杂粉煤灰、膨润土、碎玻璃等制备用于除尘脱氮柱状催化剂载体材料^[4],也有对不同玻璃片材料制作的催化剂载体上负载 TiO₂ 催化剂活性影响因素的比较研究^[5]。

有机类物质。某些高分子聚合物,如饱和的碳链聚合物或氟聚合物,有较强的抗氧化能力,所以也可以用于催化剂载体的研究,聚(苯乙烯-苯乙烯基磷酸)-磷酸锌铵是一种新型层状晶态的有机聚合物-无机杂化材料,具有较高的热稳定性和特殊的多孔结构,可以将其作为催化剂载体^[6]。另外还有聚(苯乙烯-苯乙烯基磷酸)-磷酸铝有机聚合物-无机杂化材料具有规则的层状结构和较高的热稳定性,也可以作为催化剂载体,而且具有潜在的应用价值^[7]。但在实际实验中,有机类催化剂载体出现过碳化变黑的现象。

吸附剂类。吸附剂类载体为多孔性物质,比表面积较大,是使用最为广泛的一类载体。目前已经合成用作气相催化反应体系 CNF-泡沫炭催化剂载体^[8]。活性炭在比表面积、孔结构、灰分含量和表面基团等物化性能方面都已具备作为催化剂载体的条件,显示出成为新催化剂载体的潜力^[9]。但在实际实验中活性炭载体在高温下发生过燃烧。

天然矿物类。天然矿物类物质本身具有一定的吸附性和催化活性,且耐高温,耐酸碱,常被用作催化剂的载体^[10]。其中最具有代表的是莫来石和二氧化硅,莫来石具有膨胀均匀、热震稳定性好、硬度大、化学稳定性好等性质,二氧化硅具有耐磨性好、化学性能稳定、熔点高等性质。为此,以此两种矿物为主要矿相的材料作为催化剂载体,其性能稳定^[11]。另外还有粘土矿物,其具有大的比表面积、丰富的孔道结构和优越的离子交换性能,为其用于矿物型复合催化材料提供了充分的保证^[12]。

陶瓷。对以陶瓷为材料的催化剂载体的研究,学术界也有一定涉足。魏士新、王金利等通过氧化铝与

粘结剂、造孔剂混合,通过造粒、干燥、压片成型和焙烧制得适宜作为苯或含苯的大分子化合物的加氢催化过程的催化剂载体^[13]。另外还有一些其它方面的研究,比如多孔陶瓷^[14],蜂窝陶瓷^[15]。

从国内外研究成果来看,能作为催化剂载体的物质种类比较多,但是大多数催化剂载体还处于实验室研究阶段,尚未经过实际生产条件的检验或者未投入实际应用。有机类载体虽然具有优良催化剂载体性能的,但其可能出现的碳化现象也大大降低了其作为催化剂载体的可靠性。活性炭载体的高温易燃性则增加了其危险性。这就需要选择一种满足性能要求,同时又安全可靠的材料制备催化剂载体。

陶瓷因其强度高、化学和热稳定性好等优点,被用于制备催化剂载体,适用于各种高温、腐蚀性环境,寿命周期较长^[16],恰巧符合烟气脱硫的操作环境。研究脱硫催化剂陶瓷载体的烧制和表征,无论对于实际工业生产,还是环境保护都具有重大的意义。

本研究以氧化铝粉末为主要原料,利用柱塞挤压成型法制备 Al₂O₃ 陶瓷催化剂载体,并对其性能参数进行了测试,试图探索制作 Al₂O₃ 陶瓷催化剂载体的方法和最佳材料配方。

2. 氧化铝催化剂载体的制备

实验以氧化铝为主要原料,加入适量的粘结剂和聚乙烯醇溶液,再加入一定量的水,经过混合后挤出成型,成型模具为自制的去除前端的注射器。聚乙烯醇溶液的加入有助于提高泥料的可塑性和流动性,有助于提高生坯强度,同时有助于提高烧得成品的孔隙率。干燥采用恒温干燥箱干燥的方式,将挤出的坯体放入封闭电干燥箱,在 80℃ 氛围下加热 3 小时直至坯体干燥完全。进行高温烧制时在 1550℃ 保温 3 h。制备工艺流程如图 1。

氧化铝陶瓷催化剂载体,就其成型机理和制备工艺而言,影响其性能的因素有很多,主要包括了原料的组成,有机添加剂的类型及组分,氧化铝的类型及粒度,以及各组分之间的配比等。另外,制备过程中的各工艺参数对材料的性能也有着很大的影响。

在本实验中通过改变各组分所占比例,分析氧化铝、粘结剂、造孔剂对实验结果的影响,并选出最佳配比。

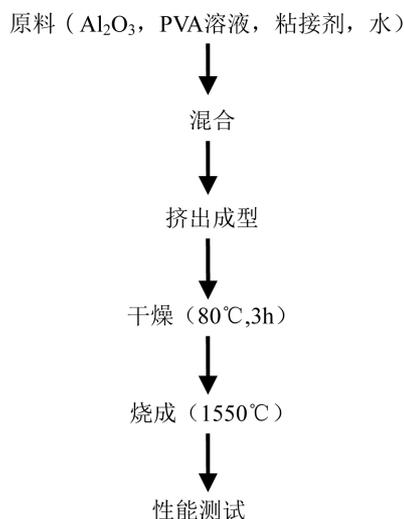


Figure 1. Process chart of the preparation of catalyst support
图 1. 催化剂载体制备工艺流程图

2.1. 氧化铝的选择

氧化铝是该载体主要成分，也是影响载体性能的主要因素。通过使用不同粒径的氧化铝粉末制备载体，对比烧成之后载体的强度，选出可以用做催化剂载体制备的氧化铝粉末粒径。在实验中使用粒径范围为 0.154 mm 到 0.074 mm 的氧化铝 A 和粒径为 3 μm 的氧化铝 B 制备载体，可以看出 A 的粒径大于 B 的粒径。由 A 制备出的载体在烧成之后易碎，无法保持其正常形态，强度也远小于 B 制备出的载体的强度。另一方面，氧化铝粉体粒径越小价格越高。因此，在实际应用中应该综合考虑其价格和载体的工艺要求等因素选取粒径。通过初步实验，本文采用氧化铝 B 进行载体的制备。

2.2. 粘接剂的配比选择

低温粘接剂在坯体烧成过程中起着十分重要的作用，虽然粘接剂是成型阶段的物质，不能决定产品最终成份，但它对成型工艺成功与否是至关重要的，直接影响着粉料的流变性、成型性。此类粘接剂在陶瓷注塑成型而不产生缺陷过程中起到了至关重要的作用。高温粘接剂起到在高温条件下熔融，将氧化铝粉末粘结在一起形成强度较高载体的作用。因此，有的粘接剂是可在烧成过程中除掉的物质，有的则不然。在实验中同时用了这两类粘接剂，PVA 溶液和常用粘接剂粉末。

PVA 溶液主要作用是提高粉末的流变性和成型性。随着 PVA 溶液比例的升高，注塑成型时越容易，但烧成成型后载体的强度却有所减小。粘接剂粉末则是为了提高烧成后载体的强度。随着粘接剂粉末的质量分数增加，载体的强度越来越大，但等体积的载体重量也相应的越来越大。过重的催化剂载体在实际生产中会对设备带来过大负荷，从而影响生产效率和设备使用寿命。

实验中固定常用粘接剂粉末占总组分的质量分数为 3%，分别使用溶液质量浓度为 5%、8%和 10% 的 PVA 溶液，观察烧成之后载体颗粒，对比其性能，选出可以用做催化剂载体制备的最佳粘接剂配比。

2.3. 造孔剂的选取

向陶瓷载体加入造孔剂，有助于提高载体表面的孔隙率，从而提高载体的活性。PVA 同时也是一种造孔剂，实验中以 PVA 溶液的形式添加。本实验中首先使用不同质量比的 PVA 溶液为造孔剂，配方中加入 PVA 溶液后，载体颗粒表面具有多孔性质，从而提高载体颗粒的比表面积，从而提高催化剂的负载能力。

实验中固定氧化铝和常用粘接剂粉末占总组分的质量分数为 75%，分别使用占总组分质量分数为 24%、25%、26%、27%、28%和 29%的 PVA 溶液，观察烧成之后载体颗粒，对比其性能，选出可以用做催化剂载体制备的最佳 PVA 配比。

经过多组小批量试验，选出两组效果最佳的样品，其最佳配比如表 1 所示。

在其它组分所占比例不变的情况下，加入不同量 PVA 可制得陶瓷催化剂载体。可以看出，没有添加造孔剂制备出来的载体表面比较光滑，没有明显的孔洞出现。为研究造孔剂 PVA 含量对载体性能的影响，在控制其它组分配比不变的情况下，改变 PVA 的加入量，观察制得的载体，选取符合强度要求且表面成孔效果较好的实验组样品进行电镜扫描。

Table 1. Chemical composition (mass fraction)
表 1. 原料化合物组分(质量分数)

	氧化铝 B	粘接剂	8%PVA 溶液
1	71.17%	3.59%	25.22%
2	68.77%	3.47%	27.76%

3. 实验结果分析

3.1. SEM 形貌分析

控制其它组分配比不变的情况下,改变 PVA 的加入量,在烧结后的载体中,选取符合强度要求且表面成孔效果较好的两组,其中第一组 PVA 粉末占总组分质量百分数为 2.35%,第二组 PVA 粉末占总组分质量百分数为 2.92%,进行电镜扫描。扫描电镜图如图 2 和图 3 所示。

图 2 和图 3 分别是第一组和第二组陶瓷载体表面的 SEM 照片。图 2 中可以看出,载体表面较光滑,孔隙较少。图 3 中,载体表面粗糙不平,分布有大量细小凹坑和孔隙,形成了均匀的活性结构,这样的结构有利于催化剂的负载。对比可以看出,第 2 组载体

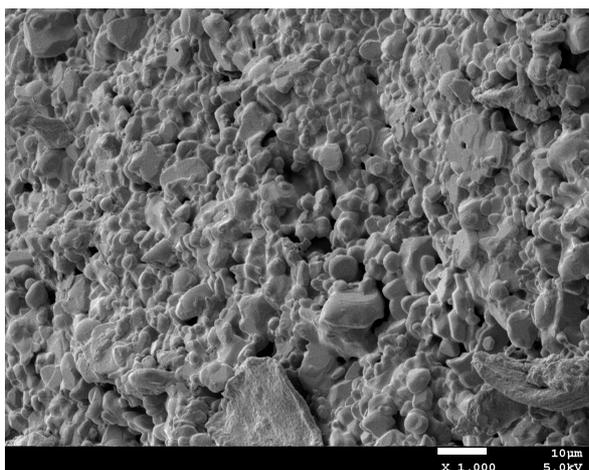


Figure 2. Surface SEM photograph of support 1
图 2. 第 1 组载体表面 SEM 照片

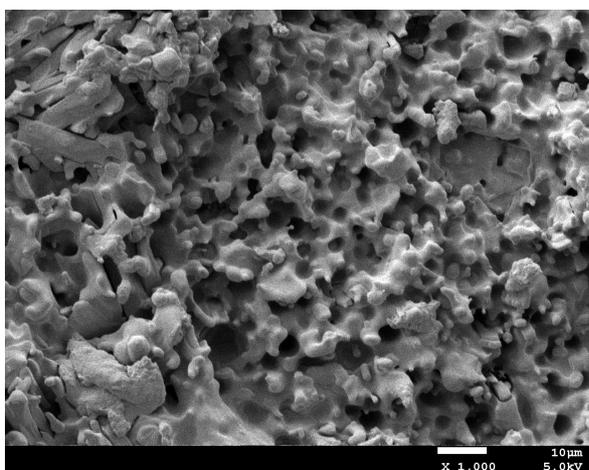


Figure 3. Surface SEM photograph of support 2
图 3. 第 2 组载体表面 SEM 照片

负载催化剂颗粒的能力更大,负载效果必定明显优于第 1 组载体。

随着造孔剂 PVA 加入量的增加,孔隙率不是随其线性变化的,增加量越来越小。因此,造孔剂的量不是越多越好。在实际应用中,必须综合考虑其价格等因素,得到最佳方案。

3.2. 堆密度分析

陶瓷催化剂载体的堆密度是用量筒或类似容器测量载体的体积时所得的密度,本实验中,以一圆筒形容器为测量工具来测堆密度。容器的容积由其内径和高度决定,首先测量该圆筒的内径和高度,然后将载体装入容器,不断晃动直至载体装满整个容器,然后用型号为 JA21002 的电子天平称出其净重,将净重和容积相比,即得到该载体的堆密度。测量结果见表 2。

由以下公式可计算出氧化铝的空隙率:

$$P' = \frac{V'_0 - V}{V'} \times 100\% = \left(1 - \frac{\rho'_0}{\rho}\right) \times 100\%$$

式中: P' ——材料空隙率,%; V ——材料的自然堆积体积, cm^3 或 m^3 ; V'_0 ——材料的颗粒体积, cm^3 或 m^3 ; ρ ——材料的堆密度, g/cm^3 ; ρ' ——材料的真密度, g/cm^3 。

将载体的堆密度 $\rho = 1.304 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和真密度 $\rho' = 3.97 \text{ g}/\text{cm}^3$ 代入上式中可以计算出载体空隙率约为 67%。

3.3. 强度分析

观察烧结之后制得的陶瓷催化剂载体,其形状未有改变。径向施加压力后,也不易破碎,机械强度高,可满足催化剂载体的评价性能指标。

4. 结论

利用注塑成型的方式制备的陶瓷催化剂载体。原

Table 2. Bulk density of the sample of catalyst support
表 2. 催化剂载体样品的堆密度

容器内径	容器高度	载体净重	载体堆密度
(mm)	(mm)	(g)	(g/cm^3)
39.90	35.12	57.25	1.304

料氧化铝的粒度越小越有利于催化剂载体强度的提高,加入 PVA 溶液可以提高物料的流动性和坯体的可成形性,同时还可提高载体孔隙率。实验优化制备出的载体颗粒可达到烟气脱硫催化剂载体的要求,有望广泛应用于工业生产中的烟气脱硫工艺。

参考文献 (References)

- [1] Lampert, J. (2004) Selective catalytic oxidation: A new catalytic approach to the desulfurization of natural gas and liquid petroleum gas for fuel cell reformer applications. *Journal of Power Sources*, **131**, 27-34.
- [2] 宋华, 穆金城 (2011) 催化氧化脱硫分子筛催化剂研究进展. *化工进展*, **2**, 303-308.
- [3] Yuan, P., Cheng, Z., Jiang, W., et al. (2005) Catalytic desulfurization of residual oil through partial oxidation in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, **35**, 70-75.
- [4] Kang, J.-N. and Wang, J.-G. (2012) The study on the preparation of red mud catalysts supporter. *Environmental Science & Technology*, **35**, 71-73.
- [5] 李杰瑞, 林少华, 何蕙君, 侯方东 (2011) 制备条件对不同玻璃材料负载 TiO₂ 活性影响研究. *环境工程学报*, **8**, 1785-1789.
- [6] 苗强, 傅相锴, 黄静, 等 (2012) 新型层状晶态聚(苯乙烯-苯乙烯基磷酸)-磷酸锌铵有机聚合物-无机杂化材料的合成与表征. *高等学校化学报*, **9**, 1984-1990.
- [7] Wu, X.-J., Fu, X.-K., Huang, J. and Jia, Z.-Y. (2012) Synthesis and characterization of new layered organic polymer-Inorganic hybrid catalyst support materials aluminium poly(styrene-phenyl-vinyl phosphonate)-phosphate. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **28**, 2341-2346.
- [8] Bao, Y., Zhan, L., Wang, C.-X., Ang, Y.-L., Yang, G.-Z., Yang, J.-H., Qiao, W.-M. and Ling, L.-C. (2011) Synthesis of carbon nanofiber/carbon-foam composite for catalyst support in gas-phase catalytic reactions. *New Carbon Materials*, **26**, 341-346.
- [9] Zhang, J., Ma, L., Lu, C.S., Zhang, Q.F., Zhu, Y.F. and Li, X.N. (2008) Study on bamboo-derived activated carbon as catalyst support. *Industrial Catalysis*, **16**, 67-70.
- [10] Liu, D.C., Wang, Z.J., Liu, S.Z., Hao, B., Liu, Y.J., Li, Y. and Ge, W.Q. (2012) Preparation of A₃S₂-SiO₂ catalyst support. *China Ceramics*, **48**, 19-23.
- [11] 何曦, 杨华明, 唐爱东 (2011) 粘土矿物负载型复合催化剂的研究进展. *材料导报*, **7**, 86-90.
- [12] 夏建国, 王少洪, 侯朝霞, 王美涵, 胡小丹, 王浩, 王彩 (2012) 多孔陶瓷在汽车尾气处理中的研究进展. *兵器材料科学与工程*, **4**, 93-97.
- [13] 魏士新, 王金利, 施翔宇, 张觅, 吴相红, 姜勤, 张浩, 纪容晰 (2007) 一种氧化铝载体的制备方法. 中国, CN 101450327.
- [14] Peng, Y. and Richardson, J. (2004) Properties of ceramic foam catalyst supports: One-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations. *Applied Catalysis A: General*, **266**, 235-244.
- [15] Richardson, J., Peng, Y. and Remue, D. (2000) Properties of ceramic foam catalyst supports: Pressure drop. *Applied Catalysis A: General*, **204**, 19-32.
- [16] 戴子剑, 仲伯焯, 金江, 祝社民 (2012) SCR 脱硝蜂窝陶瓷催化剂载体的制备. *环境工程学报*, **5**, 1633-1636.