

# 不同分散剂对活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 性能的影响\*

毛小波, 刘志敏, 曾少华, 张留明, 廖德林, 吴奇徽

(中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400039)

**摘要:**采用共沉淀法分别制备添加淀粉、聚乙二醇(PEG)做分散剂和不添加任何分散剂的3种La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料,并利用低温氮气吸附-脱附、X射线衍射(XRD)、氨气程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD)对材料进行了表征。结果表明,添加分散剂能够有效提高材料的织构性能和抗高温老化性能,改善 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料表面的酸中心强度及酸量。3种材料中,添加PEG做分散剂制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料经1050℃焙烧10h后具有最大的比表面积( $115.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),孔容为 $0.37 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。XRD结果表明添加PEG能有效抑制在高温老化过程中材料晶型向 $\alpha$ 相转变。分别以经950℃处理后的3种材料为载体,采用浸渍法制备单Pd(Pd载量为0.83 wt%)汽车尾气净化催化剂。催化活性测试结果表明,添加分散剂制备的材料能够提高催化活性,其中添加PEG做分散剂的材料制得的新鲜催化剂和老化催化剂均具有较低的起燃温度和完全转化温度。

**关键词:**La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;分散剂;性能;聚乙二醇;单Pd催化剂

**中图分类号:**O643

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-6693(2016)05-0152-06

近年来中国汽车产销量与日俱增,汽车已经走进中国普通老百姓家庭成为代步工具。而汽车排放的尾气一直被认为是大气污染的主要源头之一,汽车尾气净化催化剂作为解决这一污染源的重要手段之一,已经在汽车上被广泛运用<sup>[1-3]</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 由于其特有的织构性能和表面性质而广泛应用于石油化工、机动车尾气净化、催化燃烧、甲烷蒸汽重整等领域,尤其是作为机动车尾气净化催化剂的常用载体之一而被大量使用。被用作制作机动车尾气净化催化剂载体之一的活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,必须要有较大的比表面积,足够大的孔体积及适宜的孔径分布,良好的抗高温热稳定性,才能使催化剂具有良好的催化反应活性。

机动车尾气净化催化剂在使用过程中,最高温度可达1000℃以上,当温度高于1000℃时, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 通过表面阴、阳离子空位迁移和羟基间脱水发生烧结,并由 $\gamma$ 相向 $\alpha$ 相转变,在此过程中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 比表面积急剧下降,会导致催化剂活性组分聚集,催化活性明显下降等不良后果<sup>[4-5]</sup>。这就要求作为催化剂载体的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 具备较高的热稳定性。研究表明在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中添加碱金属、碱土金属及稀土元素,可增加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的高温热稳定性,抑制比表面积的减少,其中添加La来增强 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 热稳定性的研究最为广泛。高分散的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 以及在 $\text{La}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 接触面通过固态反应生成的 $\text{LaAlO}_3$ 都能够有效地稳定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,且能够使催化剂中的活性组分在高温下保持高度分散,有效阻止因 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生相变导致活性组分的减少<sup>[6-8]</sup>。

有效控制制备条件,并加入某些物质充当分散剂,可以克服 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料制备过程中因表面能产生的团聚,抑制高温下 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒长大,改变相变温度<sup>[9]</sup>,从而提高材料的织构性能和抗高温老化能力。因此,为了获得各方面性能更佳的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,在制备过程中对合理选择分散剂的研究就显得十分重要。

本工作采用共沉淀法制备La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,在材料的制备过程中分别添加聚乙二醇(PEG)和淀粉做分散剂,以不加分散剂制备的La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为空白实验,并以制得的材料为载体制备单钯催化剂,以此来考察添加不同分散剂对提高活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料性能的影响,以及以制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料为载体的单钯催化剂对尾气中丙烷的( $\text{C}_3\text{H}_8$ )催化活性影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

把 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 按一定的比例( $\text{La}_2\text{O}_3$ 含量为整个La- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料的5.0 wt%)配成稀溶液。在不

\* 收稿日期:2015-11-30 修回日期:2016-06-12 网络出版时间:2016-07-13 14:05

资助项目:中国煤炭科工集团有限公司科技创新基金重点项目(No. 2013ZD009)

作者简介:毛小波,硕士,工程师,研究方向为催化化学,E-mail:bcb620@126.com

网络出版地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20160713.1405.042.html>

断搅拌下,将混合溶液和氨水用恒流泵进行并流滴定,并控制 pH 值为 8.5,制得的凝胶经洗涤后,其中一份不添加任何物质,其余两份分别加入理论计算氧化物重量 50 wt% 的淀粉、PEG(聚合度 8 000),3 份样品均搅拌 1 h 以上,然后 85 °C 烘干 12 h,最后分别于 750 °C 焙烧 3 h 制得样品,记为 0-750,D-750,P-750。3 个样品各称取部分,分别在 950 °C 焙烧 3 h,1 050 °C 焙烧 10 h 进行处理,样品分别记为 0-950,D-950,P-950,0-1050,D-1050,P-1050。

## 1.2 催化剂制备

催化剂制备采用浸渍法将  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  盐溶液分别浸渍于经 950 °C 处理后的 3 种材料上,烘干,焙烧,得到负载贵金属的催化剂粉末(Pd 载量为 0.83 wt%),然后将催化剂粉末和适量的水混合,球磨,制成浆液,涂覆在堇青石蜂窝陶瓷基体(NGK 公司)上,理论涂覆量约为  $120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,经 105 °C 干燥 4 h,600 °C 焙烧 2 h,得到新鲜催化剂,分别记为 C-1,C-2,C-3。将新鲜催化剂置于马弗炉中,1 050 °C 老化 10 h,得到老化催化剂 C-1a,C-2a,C-3a。

## 1.3 BET 比表面测试

3H-2000PS 型静态容量法比表面及孔径分析仪(贝士德仪器科技(北京)有限公司)测定改性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的比表面积、孔容、孔结构及孔径分布。样品在 250 °C 下抽真空处理 2 h,以氮气为吸附质,在液氮温度(-196 °C)下进行测量。

## 1.4 XRD 测试

用德国 BRUKER D8 DISCOVER X 射线衍射仪进行物相表征。实验条件:激发光源为  $\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 1.540 56 \text{ nm}$ ),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率为  $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ ,在  $2\theta = 10^\circ \sim 100^\circ$  范围进行扫描。

## 1.5 材料表面酸性测定( $\text{NH}_3$ -TPD)

用 TCD(GC-2000 III 气相色谱仪)进行  $\text{NH}_3$ -TPD 检测来表征材料的表面酸性。样品在 450 °C 下 Ar 吹扫 1 h,再降温至 50 °C 吸附氨气 1.5 h,Ar 吹扫脱附表面物理吸附的  $\text{NH}_3$ ,至室温后,以 Ar 为载气, $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率进行程序升温脱附  $\text{NH}_3$ 。

## 1.6 催化活性测试

催化剂装入专用的多路固定床连续流动微型反应器中,通入模拟配气,程序升温进行活性评价。模拟气的组成为: $\text{CO}$ (0.65%), $\text{C}_3\text{H}_8$ (0.08%), $\text{NO}$ (0.1%), $\text{CO}_2$ (10%), $\text{H}_2\text{O}$  气(10%), $\text{O}_2$  按空气过量系数要求调节, $\text{N}_2$  为平衡气。气体的体积空速为  $30 000 \text{ h}^{-1}$ ,采用 FGA-4100 汽车排气分析仪(佛分环保仪器检测设备制造有限公司)分析反应前后模拟气中的反应气含量,由此得到反应气的转化率。(文中使用的  $T_{50}$  和  $T_{90}$  表示: $T_{50}$  为反应物转化率达 50% 时的反应温度, $T_{90}$  为反应物转化率达 90% 的反应温度。)

# 2 结果与讨论

## 2.1 材料织构性能

表 1 各样品不同温度焙烧后织构性能

Tab.1 The textures of all the samples after calcination at different temperature

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$			孔容/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$			平均孔径		
	750 °C	950 °C	1 050 °C	750 °C	950 °C	1 050 °C	750 °C	950 °C	1 050 °C
0#	207.1	123.7	76.8	0.44	0.34	0.26	5.50	7.83	9.56
D#	217.6	137.4	97.7	0.78	0.70	0.66	10.57	14.97	19.28
P#	243.4	155.3	115.9	0.73	0.49	0.37	8.98	11.31	12.24

表 1 列出了 3 种  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 750 °C,950 °C,1 050 °C 3 个不同温度焙烧后的比表面积、孔容和平均孔径。由表 1 可见,经 950 °C 处理,1 050 °C 高温老化后样品比表面积和孔容均低于相应的新鲜样品。这是由于高温老化后,小孔烧结和大孔坍塌所致。但是添加有淀粉和 PEG 做分散剂的材料,无论新鲜或是老化后的比表面积和孔容均大于未添加分散剂的材料。与未添加分散剂的材料 0# 系列相比,其中添加 PEG 的样品在不同处理温度下的比表面积均提升最大,且经 1 050 °C 高温老化 10 h 后比表面仍能达到  $115.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;而添加淀粉做分散剂的材料在不同处理温度下的孔容均提升最大,新鲜样品的孔容为  $0.78 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,且经过 1 050 °C 高温老化后,孔容仍有  $0.66 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,下降幅度仅有 15.4%,在 3 个样品中变化幅度最小。与 P# 系列材料相比,D# 系列材料高温焙烧后比表面和平均孔径数值变化幅度较大而孔容变化较小的现象,综合分析原因可能是添加淀粉做分散剂的

材料在高温焙烧过程中小孔烧结坍塌,而较大的孔结构相对稳定导致。

图 1 是经不同温度处理后的 3 种材料的  $N_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图。从中可以看出,所有材料均具有典型的介孔特征,在相对压力为 0.7~1.0 处出现明显滞后环,属于典型的 H2 型,这些滞后环表明材料的孔形状属于狭缝型和瓶型<sup>[10]</sup>。不同材料开始出现滞后环的相对压力 ( $P/P_0$ ) 略有不同,孔越大发生凝聚所需的压力越大。3 种材料在不同处理温度下出现滞后环的相对压力 ( $P/P_0$ ) 先后顺序均为 0#、P#、D#。此外,用 PEG 做分散剂的材料经 750,950,1 050 °C 焙烧后,3 种不同温度处理样品的最可几孔径保持在 12 nm 左右,而未加分散剂和加入淀粉做分散剂的样品,经高温焙烧后,材料的孔径分布峰位明显整体向大孔方向偏移,最可几孔径增大趋势明显,可能是因为 0# 与 D# 两个样品经高温煅烧后的材料小孔孔道发生塌陷更加厉害,最终形成了相对较大的孔,结果导致  $Al_2O_3$  材料整体的孔径增大明显。3 种材料经不同温度焙烧后的孔径分布的变化情况表明,添加 PEG 做分散剂的材料具有更佳的高温热稳定性。

## 2.2 材料的 XRD 结果

图 2 为系列  $Al_2O_3$  样品分别在 950 °C 和 1 050 °C 焙烧后的 XRD 图。由图可以看出,950 °C 处理后的 3 个样品在  $2\theta$  角为 25.5°,35.2°,43.4°,57.5° 等处并未出现  $\alpha$  相特征衍射峰,主要以  $\gamma-Al_2O_3$  存在<sup>[11]</sup>。1 050 °C 处理后的样品,LA-P 材料仍保持了完整的  $Al_2O_3$   $\gamma$  相,未出现  $\alpha$  相衍射峰。而其他两种  $Al_2O_3$  材料均出现了明显的  $\alpha$  相衍射峰,而且衍射峰强度较大;添加了 PEG 后,不同温度处理的材料均没有检测到  $\alpha$  相,以  $\gamma$  相存在。说明未添加分散剂和以淀粉做分散剂的材料对  $Al_2O_3$  材料抗相变能力 ( $\gamma$  相  $\rightarrow$   $\alpha$  相) 较弱,而添加 PEG 做分散剂的 La- $Al_2O_3$  材料具有良好的抗高温相变能力。从抗相变能力的角度来说, $Al_2O_3$  晶型由  $\gamma$  相向  $\alpha$  相转变是造成材料比表面下降的一个重要因素。这也解释了为什么与 0#、D# 两种材料相比较,添加 PEG 做分散剂制备的材料在

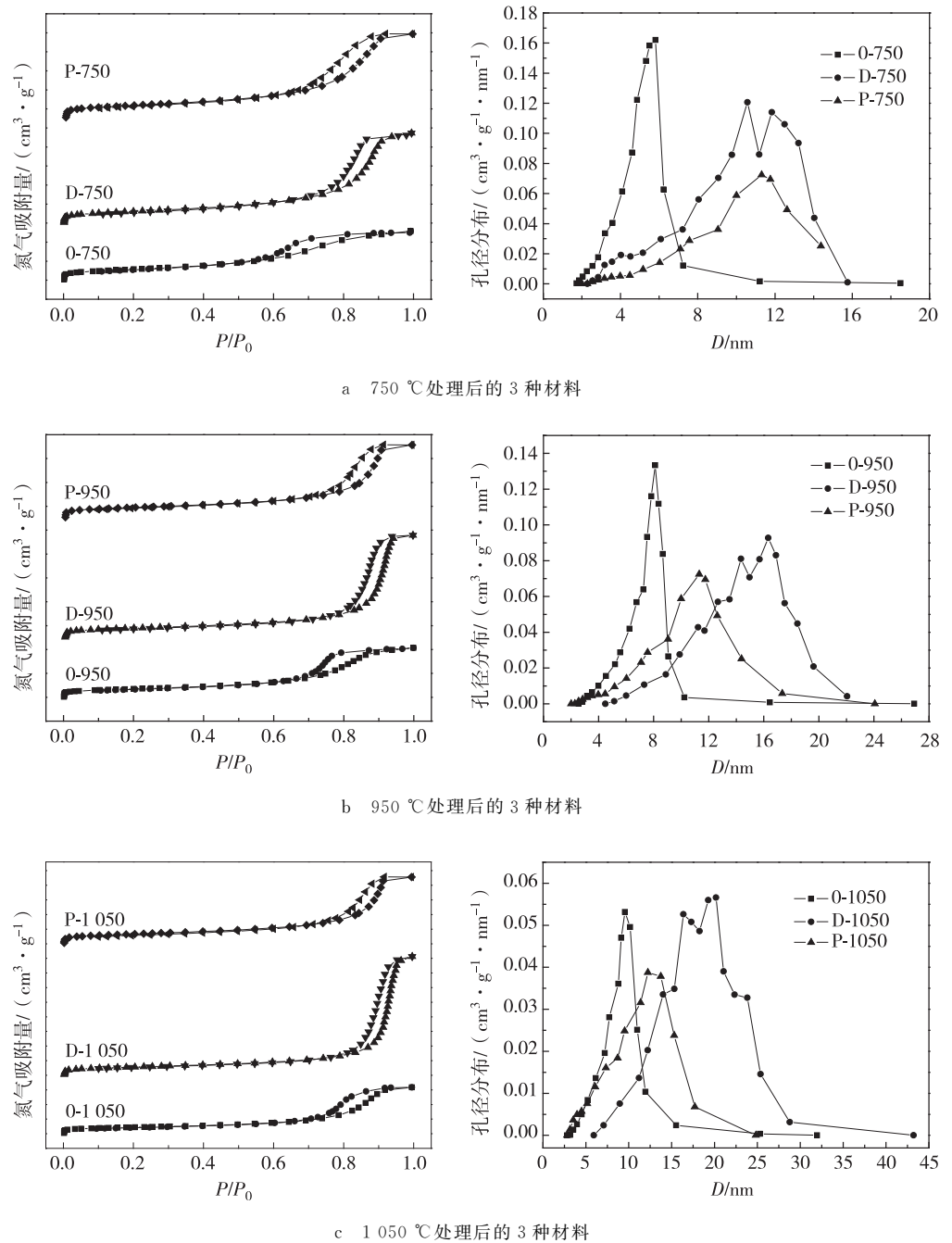


图 1 样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig. 1  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of the samples

经高温焙烧后比表面积下降幅度最小。

聚乙二醇(PEG)是一种非离子表面活性剂,分子中只有醚键和羟基两种亲水基而无疏水基,能很好地溶于水,且不易受电解质、酸、碱影响。在水溶液中,PEG 分子链吸附在被分散的材料颗粒表面,形成一层大分子亲水膜,导致空间位阻效应,使离子间相互隔离,有效阻止颗粒的形成和长大,使材料的前躯体良好分散。PEG 的所有分解产物都是挥发性的,随着焙烧而脱除,所以最终产物中出现弯曲的孔道结构,起到了造孔剂的作用<sup>[12-13]</sup>,提高了材料的比表面积和孔容,表现出较好的高温稳定性。

从表 1 中列出的数据还可以看出,添加淀粉制得的材料在不同处理温度下的比表面积与空白样相比虽没有添加 PEG 的样品提高幅度那么大,但是添加淀粉做分散剂使材料的孔容得到了较大提升。这是因为淀粉利用自身大分子长链来缠绕在被分散的材料颗粒表面,避免材料颗粒接触团聚。材料前躯体经过焙烧工序,原材料中的淀粉被烧除,形成了孔容与孔径相对较大的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料。此外添加淀粉做分散剂还具有无毒,价格低廉的优点<sup>[14-15]</sup>。

### 2.3 材料的 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

载体材料的表面酸性会直接影响载体表面的“载体与贵金属相互作用”,从而会影响到催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的催化活性<sup>[16]</sup>。3 种 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料经 950 °C 焙烧 3 h 的 NH<sub>3</sub>-TPD 结果见图 3。由图可以看出,各 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的脱附温度区间都是在 50~550 °C 之间,NH<sub>3</sub> 脱附温度区间及脱附量分别与载体表面的酸中心强弱及酸量(表面酸中心数量)相对应,低温区(150~250 °C) NH<sub>3</sub> 的脱附对应载体表面弱酸中心及酸量,中温区(250~400 °C)和高温区(400~500 °C)的 NH<sub>3</sub> 脱附及脱附量分别与载体表面的中、强酸中心及酸量相对应,表明 3 个样品的表面酸性位有弱酸中心、中强酸中心和强酸中心,且以弱酸中心和中强酸中心为主<sup>[17]</sup>。3 个样品的 NH<sub>3</sub> 脱附主峰值 T<sub>m</sub> 分别为 180 °C,198 °C,215 °C,表明 3 个 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品中 P-950 的表面酸中心强度最高,D-950 次之,0-950 最低,制备过程中添加不同造孔剂对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的酸强度有一定影响。此外,样品 P-950 的 NH<sub>3</sub> 脱附峰也是 3 个样品中面积最大的,表明材料 P-950 不但表面酸中心强度最强,而且酸量也是最多的。

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较大的比表面积,同时具有比较好的孔隙结构和表面酸性。但是一般情况下 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会随着焙烧温度的升高,材料表面酸中心强度和酸量会呈现下降趋势<sup>[18]</sup>,抗高温老化能力越强,其下降趋势越弱。3 种材料抗高温老化能力优劣依次为:添加 PEG 做分散剂的最好,添加淀粉的材料次之,空白样最差,该结果与 NH<sub>3</sub>-TPD 测试结果中 3 个样品的酸中心强度和酸量顺序一致。

### 2.4 单 Pd 催化剂活性测试

图 4 为新鲜、老化催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的活性结果,各催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的温度特性列表于表 2。由

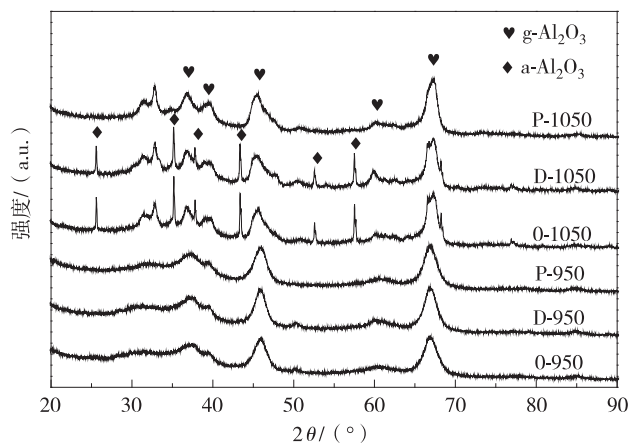


图 2 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of three Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples calcined at different temperatures

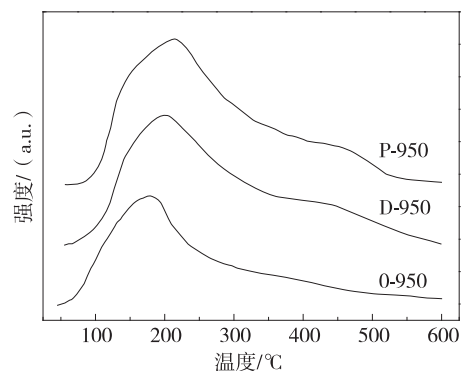


图 3 样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

Fig. 3 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of samples calcined at 950 °C for 3 h

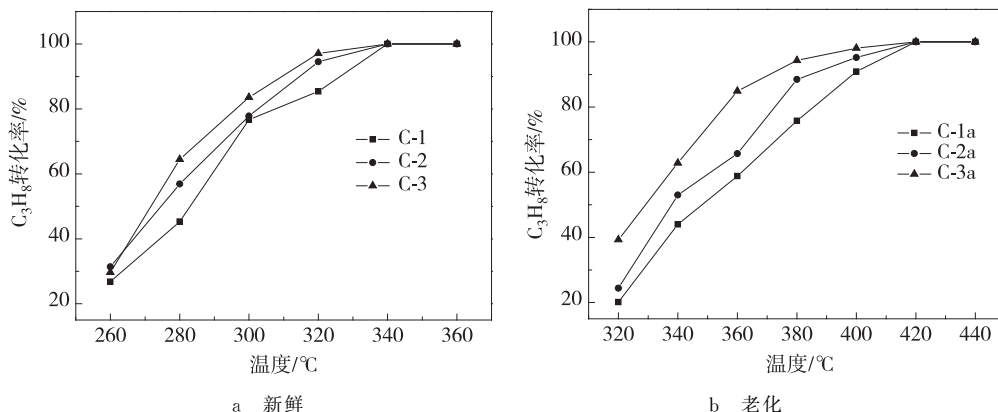


图 4 新鲜及老化 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 的转化率

Fig. 4 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion over the fresh and aged Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst samples

图 4 可见,催化剂新鲜样、老化样,对  $C_3H_8$  的转化率均随着温度的升高而升高,而且趋势非常明显。对于新鲜催化剂,在整个考察反应温度区间内 3 个催化剂的活性相差明显。其中以 C-3 样品对  $C_3H_8$  的催化率最高,起燃温度最低,其次是 C-2,而 C-1 活性最差。C-1 与 C-3 两个催化剂的起燃温度相差约  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ,完全转化温度却相差了约  $19\text{ }^\circ\text{C}$ 。

催化剂经  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  老化后,所有老化样品的  $C_3H_8$  起燃温度( $T_{50}$ )和完全转化温度( $T_{90}$ )较新鲜样品都显著升高,其中变化幅度最小的 C3 # 催化剂, $T_{50}$  值与  $T_{90}$  值分别相差了

$57\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $63\text{ }^\circ\text{C}$ 。这主要是由于催化剂经高温焙烧老化后载体和活性组分 Pd 有不同程度的烧结,导致催化剂表面活性位减少,最终表现为催化剂对  $C_3H_8$  转化效率降低。但是 C-3a 催化剂在 3 个老化催化剂中仍表现了最佳的催化活性,而 C-1a 催化剂活性最差。

综合新鲜、老化催化剂对  $C_3H_8$  的活性结果,不难看出利用分散剂制备材料制作的催化剂活性优于未添加分散剂的材料。结合材料的结构性能测试数据,可以看出导致出现活性差异的原因是催化剂载体材料具有大的比表面积有利于贵金属分散,使反应分子能更好地与活性位接触,从而促进反应的进行<sup>[16]</sup>,大的孔径和孔容有利于反应物和产物的传质、传热。此外,根据酸碱理论,载体表面酸强度越大,在反应过程中越容易使反应物  $C_3H_8$  活化,结合催化剂载体材料的  $NH_3$ -TPD 结果就不难解释 3 个催化剂样品对  $C_3H_8$  的催化活性产生的差异。

而添加分散剂的两种材料所制备的催化剂活性出现差别原因是:比表面积较大者对催化剂的活性提升更明显,此外适宜的孔径分布也有利于催化活性提升;载体材料表面酸性差异也是产生催化剂活性差异的原因之一;而经过老化后的 C-2a、C-3a 催化剂出现活性差别另一个原因可以通过材料的 XRD 谱图得出,以淀粉为分散剂制备的材料经  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  高温老化后出现了  $\alpha$  相,在此过程中会导致活性组分 Pd 发生聚集,催化活性下降。

### 3 结论

在制备改性  $Al_2O_3$  的过程中,添加分散剂能有效提高材料的结构性能和抗高温老化性能,并且能够有效改变载体表面的酸中心强度及酸量。以 PEG 做分散剂制备的  $Al_2O_3$  材料能获得最佳的结构性能,并且能有效抑制在高温老化过程中材料晶型向  $\alpha$  相转变。

以 PEG 做分散剂的  $Al_2O_3$  材料制备的单 Pd 催化剂对丙烷具有最佳的催化活性,新鲜催化剂的起燃温度和完全转化温度最低,分别为:  $272\text{ }^\circ\text{C}$  和  $308\text{ }^\circ\text{C}$ ;老化催化剂的起燃温度和完全转化温度最低,分别为:  $329\text{ }^\circ\text{C}$  和  $371\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 参考文献:

- [1] Twigg M V. Catalytic control of emissions from cars[J]. Catalysis Today, 2011, 163: 33-41.
- [2] Wang J H, Chen H, Hu Z C, et al. A review on the Pd-based three-way catalyst[J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 2015, 57: 79-144.
- [3] Shelef M, McCabe R W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next[J]. Catalysis Today, 2000, 62: 35-50.
- [4] 唐国旗,张春富,孙长山,等. 活性氧化铝载体的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(8): 1756-1765.  
Tang G Q, Zhang C F, Sun C S, et al. Research progress of  $\gamma$ -alumina support[J]. Chemical industry and engineering progress, 2011, 30(8): 1756-1765.
- [5] Fang R M, Cui Y J, Chen S J, et al. A highly efficient Rh-modified Pd/ $Al_2O_3$  close-coupled catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36: 229-236.
- [6] 贺小昆,刘沁曦,覃庆高,等. 铜钼掺杂量对氧化铝孔结构的影响[J]. 无机盐工业, 2011, 43(4): 18-21.  
He X K, Liu Q X, Qin Q G, et al. Influence of La/Ba doping content on pore structure of alumina[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(4): 18-21.
- [7] 岳宝华,周仁贤,郑小明. 制备条件对  $SiO_2$  改性氧化铝材料耐热性能的影响[J]. 无机化学学报, 2007, 23(3): 533-536.  
Yue B H, Zhou R X, Zheng X M. Influence of preparation conditions on thermal stability of alumina modified by  $SiO_2$  [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(3): 533-536.
- [8] 陈永东,朱艺,王健礼,等. CeZrYLaO 对 Fe 基整体式稀薄甲烷催化燃烧性能的影响[J]. 无机化学学报, 2009, 25(10): 1771-1778.  
Chen Y D, Zhu Y, Wang J L, et al. Influence of CeZrYLaO solid solution on performance of  $Fe_2O_3$ -Based monolith

- catalyst for catalytic combustion of methane[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(10): 1771-1778.
- [9] 李艳, 周琦, 赵丽平, 等. 添加剂对氧化铝粉体粒径的影响[J]. 沈阳工业大学学报, 2011, 33(2): 133-137.  
Li Y, Zhou Q, Zhao L P, et al. Effect of additives on particle size of alumina powder[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2011, 33(2): 133-137.
- [10] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, et al. Surface area and pore texture of catalysts[J]. Catalysis Today, 1998, 41: 207-219.
- [11] 李波, 邵玲玲. 氧化铝、氢氧化铝的 XRD 鉴定[J]. 无机盐工业, 2008, 40(2): 54-57.  
Li B, Shao L L. Appraisal of alumina and aluminum hydroxide by XRD[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(2): 54-57.
- [12] 王冬梅, 李村, 吴振玉, 等. 聚乙二醇模板对多孔氧化物复合材料的影响[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2011, 35(3): 88-93.  
Wang D M, Li C, Wu Z Y, et al. Influence of polyethylene glycol templates on porous oxide composite[J]. Journal of Anhui University: Natural Science Edition, 2011, 35(3): 88-93.
- [13] 张丽, 刘又年, 刘焯, 等. 聚乙二醇对 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光催化剂制备与活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(1): 204-210.  
Zhang L, Liu Y N, Liu Y, et al. Effects of polyethylene glycol on synthesis and photocatalytic property of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(1): 204-210.
- [14] 武小娟, 安玉良, 袁霞, 等. 以淀粉为分散剂控制合成纳米钛酸锶研究[J]. 化学与粘合, 2009, 31(3): 11-14.  
Wu X J, An L Y, Yuan X, et al. Study on controlled synthesis of nano strontium titanate with using starch as dispersant[J]. Chemistry and Adhesion, 2009, 31(3): 11-14.
- [15] 郭兴忠, 朱林, 杨辉, 等. 淀粉为造孔剂制备碳化硅多孔陶瓷. 中国陶瓷工业[J]. 中国陶瓷工业, 2013, 20(1): 9-11.  
Guo X Z, Zhu L, Yang H, et al. Preparation of porous SiC ceramics using starch as pore-forming agent[J]. China Ceramic Industry, 2013, 20(1): 9-11.
- [16] 宋为聪, 史忠华, 姚艳玲, 等. YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备及其负载的单钯密偶催化剂的催化性能[J]. 无机化学学报, 2009, 25(5): 838-843.  
Song W C, Shi Z H, Yao Y L, et al. Preparation of YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and catalytic performance of supported single palladium close coupled catalysts[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(5): 838-843.
- [17] 许友明, 沈本贤, 何金海, 等. 用 PASCA 及 NH<sub>3</sub>-TPD 法表征 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面酸度[J]. 分析测试学报, 2006, 25(1): 41-44.  
Xu Y M, Shen B X, He J H, et al. Study of surface acidity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support by PASCA and NH<sub>3</sub>-TPD[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2006, 25(1): 41-44.
- [18] 闫翔云, 季洪海, 程福礼, 等. 焙烧温度对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微观结构和表面酸性的影响[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(11): 41-45.  
Yan X Y, Ji H H, Cheng F L, et al. Effect of calcinations temperature on the microstructure and surface acidity of alumina[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2011, 42(11): 41-45.

## Effects of Dispersant on the Property of Activated Alumina

MAO Xiaobo, LIU Zhimin, ZENG Shaohua, ZHANG Liuming, LIAO Delin, WU Qihui

(China Coal Technology Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400039, China)

**Abstract:** Three La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials were prepared by coprecipitation methods which respectively used starch, polyethylene glycol (PEG) and blank as the dispersants. The materials were characterized by low temperature N<sub>2</sub>-adsorption/desorption (Brunauer-Emmet-Teller BET method), X-ray diffraction (XRD), and NH<sub>3</sub>-temperature programmed description (NH<sub>3</sub>-TPD). The results indicated that addition of dispersant could effectively promote the thermal stabilities and textural properties of La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, and improve the acid content and acid strength on the surface of the La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials. Among the three La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, using PEG as the dispersant to prepare the material had the largest surface area of 115.9 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> after calcined at 1 050 °C for 10 h, and its pore volume was 0.37 mL · g<sup>-1</sup>. XRD results showed that the addition of PEG could effectively inhibit the crystal transformation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperature. After calcined at 950 °C, three La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials above were used respectively as the carriers to prepare palladium-only (the content of Pd being 0.83 wt %) automobile exhaust purification catalysts by impregnation method. Catalytic activity test results showed that adding the dispersants to prepare materials could improve catalytic activity. Especially, using PEG as the dispersant to prepare materials facilitated to offer the fresh and aging catalysts with lower light-off temperature and complete conversion temperature.

**Key words:** La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; dispersant; property; polyethyleneglycol; Pd catalysts