

## 活性镁铝尖晶石载体的研制

殷晏国, 许智芳, 张新峰

(山东铝业股份有限公司 研究院, 山东 淄博255065)

**摘要:** 由于镁铝尖晶石载体具有较高的晶格破坏温度, 在低温变换催化反应中, 表现出很好的耐温活性, 为此, 用优化筛选的方法, 对活性镁铝尖晶石载体的合成进行了实验。将固体氯化镁溶解于氧化铝浓度 50 g/L、初温 50 °C 的铝酸钠溶液中, 制得粉体, 之后成型。XRD 结果显示为镁铝尖晶石, 且峰型完整, 是较可行的产业化方案。

**关键词:** 镁铝尖晶石; 载体; 孔容; 比表面积

中图分类号: TQ426.65; TQ132.2; TQ133.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620 (2007) 03-0038-02

## Preparation of Activated Mg-Al Spinel Catalyst Carrier

YIN Yan-guo, XU Zhi-fang, ZHANG Xin-feng

(The Research Institute of Shandong Aluminum Co., Ltd., Zibo 255065, China)

**Abstract:** Mg-Al spinel has high temperature of breakage crystal lattice and in low temperature transformation catalytic reaction has good temperature resistant activity. Then the preparation of activated Mg-Al spinel catalyst carrier was tested using the methods of optimization and filtration. The solid  $MgC_{12} \cdot 6H_2O$  was dissolved into  $NaAlO_2$  solution which  $Al_2O_3$  concentration was 50 g/L and elementary temperature was 50 °C. The power was shaped and baked. XRD result showed that Mg-Al spinel was gained and full crystal. The method is practical chemical plan.

**Key words:** magnesia-alumina spinel; catalyst carrier; pore volume; specific surface area

## 1 前言

镁铝尖晶石复合氧化物已成为重要的催化材料<sup>[1]</sup>, 同时具有酸性和碱性两种活性中心, 性质稳定, 不易烧结。镁铝尖晶石属立方晶系, 其单位晶胞由 32 个立方密堆集的氧离子和 16 个在八面体空隙中的铝离子以及 8 个在四面体空隙中镁离子组成, 其结构是: 镁铝尖晶石的饱和结构使其比  $\gamma-Al_2O_3$  具有较高的热稳定性, 其晶胞结构在高温下保持不变, 晶格破坏温度为 2 135 °C。低温焙烧制成的活性镁铝尖晶石, 作为催化剂载体使用, 具有耐温活性高, 使用周期长的优点, 深受催化剂行业的青睐<sup>[2]</sup>。在低温变换催化反应中, 由于存在 100 kg 以上的反应压力, 使得活性氧化铝载体容易粉化, 使催化剂降低或者失去催化活性, 因此低温变换催化剂载体的更新换代势在必行。

## 2 实验部分

## 2.1 实验原料

低硅大孔拟薄水: 孔容 0.526 mL/g, 比表面积 260 m<sup>2</sup>/g; 干胶粉: 孔容 0.35 mL/g, 比表面积 280 m<sup>2</sup>/g; 工业硝酸: 百分比浓度 65%; 工业级固体氯化镁; 工业硝酸镁。

## 2.2 实验方法

1) 将低硅大孔拟薄水铝石和干胶粉混合, 工业硝酸镁按化学计量溶于一定浓度的硝酸溶液中, 将上述 3

种物料一起充分捏合，挤条成型，活化焙烧。2) 低硅大孔拟薄水铝石与硝酸镁水溶液一起中和制成凝胶，烘干后，用胶溶溶液挤条成型，活化焙烧。3) 铝酸钠溶液与一定浓度的硝酸镁溶液中和制得粉体，之后成型、焙烧。4) 将固体氯化镁溶解于铝酸钠溶液中制得粉体，之后成型、焙烧。

### 3 结果与讨论

1) 取低硅大孔拟薄水铝石，按化学计量与硝酸镁溶液混合搅拌30 min制成凝胶，将凝胶烘干，制得粉体，成型，然后在700 °C焙烧3 h，制得载体的物化指标见表1。

表1 方法1得到的载体的物化指标

| 孔容/(mL · g <sup>-1</sup> ) | 比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ) | 强度/(N · 颗 <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|--|---------------------------|
| 0.253                      | 171.2                                    | 120.0                     |
| 0.264                      | 173.4                                    | 126.3                     |
| 0.252                      | 170.3                                    | 118.2                     |

载体经X射线衍射仪检测，镁铝尖晶石峰值较高且尖锐，说明此工艺制得的载体晶型较完整。

2) 由于硝酸镁是强酸弱碱盐，其水溶液和铝酸钠溶液中和可生成拟薄水铝石与MgO粉体混凝物，经700 °C焙烧，可制得镁铝尖晶石粉体[3]。由于此中和是共沉淀法，生成的凝胶难以过滤，且焙烧后晶型不够完整。

3) 以低硅大孔拟薄水铝石为骨料，再加入一定比例的干胶粉，按化学计量将MgNO<sub>3</sub>溶于胶溶溶液中，之后成型，700 °C焙烧3 h，载体的物化指标见表2。

表2 方法3得到的载体的物化指标

| 孔容/(mL · g <sup>-1</sup> ) | 比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ) | 强度/(N · 颗 <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|--|---------------------------|
| 0.45                       | 117.3                                    | 253.6                     |
| 0.46                       | 120.1                                    | 240.5                     |
| 0.44                       | 116.2                                    | 230.2                     |

采用浸入法，镁盐溶液可浸入到拟薄水铝石粉体中，与混合凝胶法相比，较少破坏粉体的孔径，粉体在成型后孔容、比表面很少被破坏，符合低温变换催化剂载体的物化指标要求。

综合上述3种实验方法，从载体的物化指标及原料的来源考虑，采用第3种实验方法可以制得晶型比较完整的镁铝尖晶石载体，该载体在400~700 °C焙烧后，经X射线衍射仪测试，虽都为尖晶石相，但峰的强度及宽度有明显的区别。随温度的升高，尖晶石的晶型越加完整。

4) 将氯化镁固体按化学计量在搅拌下溶解于氧化铝浓度为50 g/L的铝酸钠溶液中，由于是慢慢溶解，氯化镁分子与铝酸钠分子能充分接触，制出的粒子较粗，表面活性不高，因而料浆易于过滤和洗涤，烘干后不易团聚，得到的粉体物化指标好（见表3）。

表3 粉体的物化指标

| 溶液初温/°C | 粉体孔容/(mL · g <sup>-1</sup> ) | 粉体比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ) |
|---------|------------------------------|--|
| 30      | 0.27                         | 80   |
| 40      | 0.27                         | 79   |
| 50      | 0.28                         | 78   |

考虑到工业流程中铝酸钠溶液温度在80 °C左右，经过冲稀后温度可在60 °C上下，不需要进行额外处理，故仅选择60 °C以下作为实验的温度条件。将上述粉体加入10%的干胶粉成型后，再活化焙烧。

#### 4 焙烧温度对晶型的影响

用3中4) 的实验步骤制备的粉体与10%拟薄水铝石干胶粉捏合成型，在不同的温度下焙烧得到载体的物化指标如表4所示。

表4 焙烧温度对晶型的影响

| 温度/°C | 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 孔容/(mL·g <sup>-1</sup> ) | X射线检测 |
|-------|---|--------------------------|-------|
| 500   | 216.6                                   | 0.462 3                  | 晶型不完整 |
| 700   | 194.0                                   | 0.458 4                  | 晶型不完整 |
| 800   | 151.5                                   | 0.455 0                  | 晶型不完整 |
| 900   | 148.5                                   | 0.372 3                  | 晶型完整  |
| 1000  | 68.8                                    | 0.314 1                  | 晶型完整  |

由表4可以看出，随着温度的升高，MgO 分子与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分子之间移动加强，更容易形成尖晶石结构。由于温度的升高，物料粒子间发生凝结，比表面积和孔容都有一定程度的下降。作为低温变换催化剂载体有合适的孔容和比表面积要求。因此，焙烧的温度要适当。

#### 5 结 论

- 5.1 以低硅大孔拟薄水铝石为骨料，加入干胶粉，按化学计量将硝酸镁盐溶解于胶溶溶液中，捏合、成型、活化焙烧可获得晶型完整、活性高的镁铝尖晶石载体。
- 5.2 将镁盐溶解于氧化铝含量50 g/L的铝酸钠溶液中制得凝胶粉，再加入10%的干胶粉，用胶溶溶液捏合成型，烘干、焙烧制得耐热稳定性好的镁铝尖晶石载体，是可工业化的好方案。
- 5.3 无论是将镁盐溶于铝酸钠溶液中制得粉体之后成型或者把镁盐溶液混于胶溶溶液中将干粉成型焙烧制得的载体，其镁铝尖晶石的晶型含量无法用X射线衍射仪进行定量分析，必须经用户合成催化剂后进行实验评价。这是X射线衍射仪程序设定中的不足。

#### 参考文献：

- [1] 郭海珠, 余森. 实用耐火原料手册[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2000: 321-323.
- [2] 张彤. 低温变换催化剂硫化过程中的几个问题[J]. 化工设计通讯, 1995, 21(3):18-22.
- [3] 刘希尧, 王淑菊, 郭利聪. 氧化铝基表面镁铝尖晶石的研究[J]. 催化学报, 1994, 15(1):1-7.