

VPO 催化剂的制备对物性的影响

曾 翎

(浙江科技学院生化系 杭州 310012)

摘 要 采用水相、有机相及球磨法等不同方法制备了 VPO 催化剂, 使用 BET、XRD 等对 VPO 催化剂的比表面积、晶相结构等物性进行了表征。研究发现水相法制备时, 比表面积较小, 晶相较复杂, 焙烧温度升高, 结晶度增加。有机相和球磨法制备时, 催化剂的比表面积较大, 晶相几乎为 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, 在超临界条件下干燥, 可使所有催化剂比表面积显著增大, 晶相更完善。

关键词 VPO 催化剂 制备方法 比表面积 晶相

Preparation of VPO Catalysts and their Physical Properties

Zeng Ling

(Department of Biochemical and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, 310012 China)

Abstract VPO catalysts were prepared by different methods. The effects these preparation methods on the phase composition and specific surface area of VPO catalysts were indicated by BET, XRD techniques. The results indicate that for water medium the VPO catalysts have lower specific surface area and complex crystal phase. The higher the temperature of calcination, the lower the surface area of catalysts with increasing crystallinity. While from organic medium and ball mill method, The VPO catalysts have larger specific surface area and an active phase $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Through the supercritical fluid drying (SCFD) process the specific surface area of catalyst were increased notably and the crystal phase became more perfect.

Key words VPO catalyst, Preparation methods, Specific surface area, Crystal phase

VPO 催化剂通常使用于丁烷氧化制顺酐反应。丁烷资源丰富、价格便宜, 以其作原料制顺酐是近年来国际上特别是发达国家新开发的合成工艺, 以改变较老的以苯为原料的工艺路线。不仅开发了资源的利用, 降低了生产成本, 更重要的是对环境保护起到了积极的作用^[1~3]。但与苯和碳四烯相比, 丁烷更难氧化, 反应条件比较苛刻, 顺酐收率也较低^[4]。所以开发高活性催化剂是关键所在。丁烷氧化制顺酐是连续脱氢及异构化过程。因此, 选择有关催化剂应具有较强的脱氢能力和异构化能力。迄今为止, 对于丁烷氧化, VPO 系催化剂是最佳催化剂^[5]。但 VPO 系催化剂是一类复杂的催化体系, 目前在催化剂中已检测到的物相有十几种。一般认为, 钒价态为+4 价的焦磷酸氧钒 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 是主要活性相^[6~8]。它的性能常与制备方法有很大关系。本文研究了几种制备方法对 VPO 催化剂的比表面和晶相的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 方法 1 以 NH_4VO_3 和 H_3PO_4 为原料, $\text{P/V}=1.2$ (原子比), HCl 为溶剂, 草酸为还原剂。在 70°C 左右水浴上水解, 得墨绿色胶状物, 于空气气氛 100°C 下干燥 4h, 得深绿色干凝胶。将此干凝胶在 400°C 下于 N_2 气氛中焙烧 6h, 该催化剂记作 A_1 ; 将此干凝胶在同样的条件 500°C 下焙烧, 得黄绿色的固体粉末, 该样品记作 A_2 。

1.1.2 方法 2 以 V_2O_5 和 H_3PO_4 为原料, 异丁醇为还原剂, 苯甲醇为溶剂, 异丁醇/苯甲醇=1:1(体积比), $\text{P/V}=1.2$ (原子比)。 V_2O_5 在异丁醇-苯甲醇混合液中回流 6h, 加入一定量的 H_3PO_4 , 继续回流 6h, 冷却, 过滤。于空气气氛 120°C 下干燥, 得浅兰色固体。将干燥后的样品在 400°C 下于 N_2 气氛中焙烧 6h, 得墨绿色固体, 记作 B_1 ; 在同样的条件 500°C 下焙烧的样品记作 B_2 。

1.1.3 方法 3 将方法 2 获得的催化剂前体(焙烧前的样品), 在室温下 N_2 气氛中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 400°C , 在该温度下焙烧 2h, 然后以环己烷为介质, 在玛瑙中球磨, 在反应气氛 ($\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2=1.5/17.2/81.3$) 中 400°C 条件下活化。实比为 8:1, 转速为 175r/min。球磨 5h 的催化剂记作 C_1 、球磨 10h 的催化剂记作 C_2 。

1.1.4 方法 4 将方法 2 制得的催化剂前体, 用无水乙醇处理 6 次。再加入适量的无水乙醇于高压釜中进行超临界流体干燥, 温度 260°C 左右, 压力在 7.5MPa 左右, 保持该条件 30min, N_2 气氛下降压、冷却, 得到墨绿色疏松粉末状固体。将该样品分别在 N_2 气氛和反应气氛 ($\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2=1.5/17.2/81.3$) 中 400°C 条件活化 6h, 所得催化剂样品分别记作 D_1 和 D_2 。

1.2 催化剂样品的表征

BET: 在 Micromeritics ASAP-2000 型比表面和孔径分布测定仪上进行。选用 20~40 目样品, 300°C 下抽脱至系统真空度达 0.4Pa 后, 用 N_2 气吸附测量。

XRD: 在日本理学 D/MAX-RB 衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, 石墨滤波片。X 射线电压 40kV, 电流 120mA, 步进 0.02° 。

2 结果与讨论

2.1 不同制备方法对催化剂比表面积的影响

几种制备方法所得催化剂的比表面积见表 1。

表 1 催化剂的 BET 比表面积

Tab.1 Specific surface area of the samples determined with BET

催化剂	制备方法	干燥条件	焙烧条件/ $^\circ\text{C}$	比表面积/ $(\text{m}^2\text{g}^{-1})$
A_1	水相	100°C , 0.1MPa	400	3.1
A_2	水相	100°C , 0.1MPa	500	2.4
B_1	有机相	100°C , 0.1MPa	400	19
B_2	有机相	100°C , 0.1MPa	500	17
C_1	球磨	100°C , 0.1MPa	400	30.0
C_2	球磨	100°C , 0.1Mpa	400	37.0
D_1	超临界	260°C , 7.5MPa	400	71.9
D_2	超临界	260°C , 7.5MPa	400	55.9

从表 1 催化剂 A 和 B 的比较可以看出, 在相同的条件下, 有机相制备方法比水相制备方法所得催化剂的比表面积大, 而增加焙烧温度, 两种方法制备的催化剂比表面积都有所下降。有人认为, 有机相制备的 VPO 催化剂其催化性能明显好于水相制备的催化剂可能的原因是因为催化剂比表面积增大的缘故^[9], 表明催化剂具有较大的比表面积可以提供更多的反应活性位。不过更主要的原因是两种制备方法所得催化剂的晶相有所不同。活化温度升高可能使细小催化剂粒子聚集, 晶相有所改变, 导致催化剂的结晶度提高, 比表面积有所下降。也可能有机相法制备的样品, 由于样品在干燥过程中脱水收缩而机械强度增大, 当骨架的强度足以抵抗毛细压力时, 孔结构最后确定下来, 故在较高温度下焙烧, 对比表面积的影响较小。

从表 1 中可看出将有机相制得的催化剂前体进行球磨制得的 C 类催化剂比有机相法制得的催化剂比表面积要大得多, 而且随着球磨的时间延长, 比表面积增大, 所以样品 C₂ 的比表面积大于 C₁, 但继续延长球磨时间对比表面积的增加已很有限。另外, 据文献报道^[10], 球磨催化剂可提高顺酐选择性和正丁烷的转化率。球磨对催化性能的促进作用是前体晶相发生滑移, 更多暴露出催化剂活性晶面。

超临界干燥法所制得的 D 类催化剂, 比表面积成倍的增大。在传统常规干燥过程中, 随溶剂的蒸发, 凝胶孔内气液共存, 形成弯月面。焙烧过程中由于表面张力的作用, 弯月面逐渐向凝胶体内退缩, 产生的毛细作用力竭力束缚骨架, 所以随着焙烧温度的升高, 必使微孔收缩塌陷, 比表面积和体积都会降低。若利用 SCFD 法, 使用无水乙醇作溶剂, 情况就不一样。乙醇在超临界条件下变成均一的流体, 表面张力和毛细压力消除, 阻止了凝胶的结构塌陷, 凝胶剂的骨架(三维网络结构)得到保留, 因而催化剂具有较大的比表面积和孔体积。目前, 超临界流体干燥已被广泛应用于微孔材料的制备中。活化气氛对催化剂也有影响。同样的条件, N₂ 气氛中活化的样品(D₁)比表面积比反应气氛中活化的样品(D₂)比表面积要大。这可能的原因是, 在反应气氛中同时存在着氧化还原类物种(氧气和丁烷), 它们在活化过程中会直接与样品表面发生作用, 从而影响催化剂的结构和粒子的大小, 使比表面积发生变化。

2.2 不同制备方法对催化剂的晶相的影响

用 XRD 对各样品的晶相进行了表征, 见图 1 和图 2。实验结果表明, 用水相法(方法 1)制得的催化剂样品, 其晶相比较复杂, 主要的晶相可能为 α -VOPO₄, 以及少量的 VO(PO₃)₂ 和 VPO₅ · 2H₂O 相。500°C 焙烧后, 一部分晶相转变为 β -VOPO₄。使用有机相(方法 2)制得的催化剂样品, 获得单一、活性好的晶相(VO)₂P₂O₇。增加焙烧温度, 样品的结晶度明显增强。球磨后的样品, 晶相仍然是(VO)₂P₂O₇, 但晶相的强度减弱, 半峰宽出现了明显的宽化现象。超临界干燥法制得催化剂的晶相主要是(VO)₂P₂O₇, 并含有少量的 α -VOPO₄。活化气氛对催化剂的晶相影响不大。据研究报道^[8], 用于正丁烷氧化制顺酐的催化剂, α -VOPO₄ 对正丁烷的转化率高, 但生成顺酐的选择性差; (VO)₂P₂O₇ 相的活性好, 选择性也高。也有人认为, 在(VO)₂P₂O₇ 相中含有少量的 VOPO₄ 可获得最佳收率^[9]。所以由方法 1 所制备的催化剂所得晶相对正丁烷氧化制顺酐的催化活性预计较低; 方法 2 和方法 3 所得催化剂, 可获得更好的活性相。超临界条件下干燥, 由于比表面积明显增大, 增大了活性中心, 其活性相更好, 使(VO)₂P₂O₇ 相中含有少量的 α -

VOPO₄ 相, 从对正丁烷氧化制顺酐这一角度看, 其晶相组成是比较理想的。

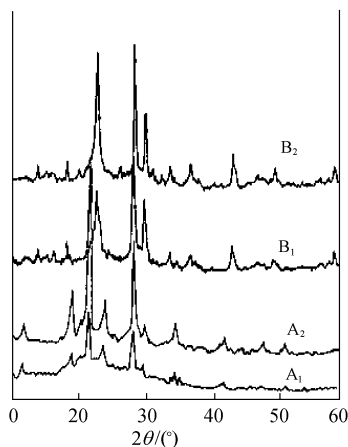


图 1 方法 1 和 2 制备 VPO 样品 XRD 衍射图

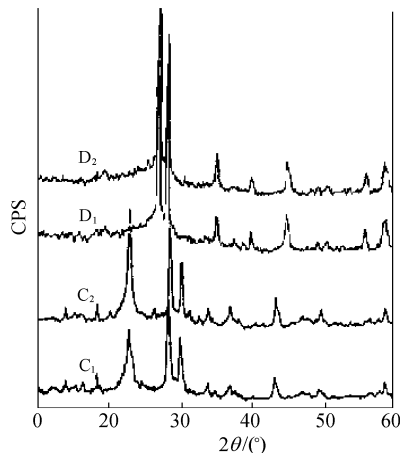


图 2 方法 3 和 4 制备 VPO 样品 XRD 衍射图

Fig.1 The XRD patterns of the VPO catalysts in the method A and B Fig.2 The XRD patterns of the VPO catalysts in the method C and D

综上所述, 制备方法和条件对 VPO 催化剂的比表面积和晶相有明显的影响。水相法条件下制备的样品, 晶体的比表面积比较小, 提高焙烧温度, 结晶度明显增加。对于有机相法制备的样品, 比表面积明显增大, 并有着较好的活性相。通过球磨后的样品, 比表面积继续增大。在超临界条件下干燥, 可使催化剂的比表面积成倍地提高, 晶相结构更趋于完善。这对丁烷氧化制顺酐催化剂的研究提供了有用的依据。

参考文献

- [1] K Wohlfahrt, H Hofann. *Chem. Ing. Tech.*, 1980, 52(10): 811~814.
- [2] B K V Hodnett. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 1985(27): 373~424.
- [3] Y Takita, K Tanaka, S Ichimaru et al. *J. Catal.*, 1991, 130(2): 347~353.
- [4] V A Zazhigalov. *Appl. Catal.*, 1993, 96(2): 135~150.
- [5] V V Gulians, J B Benziger et al. *Catal Today.*, 1996, 28(4): 275~295.
- [6] P Delichere, K E Bere, M V Abon. *Applied Catalysts A: General*, 1998, 172: 295~309.
- [7] G W Coulston, S R Bare, H H Kung et al. *Science*, 1997, 275: 191~193.
- [8] H Igarashi, K Tsuji, T Okuhara et al. *J. Phys. Chem.* 1993, 97(27): 7065~7071.
- [9] G J Hwtchings. *Appl. Catal.*, 1991, 72(1): 1.
- [10] 闵恩泽, 李成岳 等. *绿色石化技术的科学与工程基础*. 北京:中国石化出版社, 2002: 201~202.