

超临界流体干燥对 VPO 催化剂 比表面和晶相的影响

曾 翎

(浙江科技学院 生化系, 浙江 杭州 310012)

摘 要: 以 V_2O_5 、浓 H_3PO_4 为原料, 浓 HCl 和柠檬酸作还原剂, 加入一定含量不同金属离子作助剂, 采用超临界流体干燥法制备了 VPO 催化剂, 并在不同气氛下进行活化. 应用 BET、XRD 表征手段, 考察了各 VPO 催化剂粒子的比表面积、晶相结构. 实验表明: 采用超临界流体干燥法可使催化剂的比表面积显著增加, 助剂的种类和量不同、活化气氛不同、对催化剂比表面积的影响也不同, 助剂的种类对催化剂的晶相结构也有一定的影响.

关键词: 超临界流体干燥; VPO 催化剂; 比表面积; 晶相

中图分类号: O643.36; O6-33

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2002)03-0004-04

VPO 类复合氧化物常用于丁烷(丁烯)氧化制顺酐反应的催化剂. 它的物性和结构常与制备方法有很大关系. 迄今为止, 虽然对 VPO 催化剂制备研究较多^[1-4], 但尚未有人使用超临界流体干燥法(SCFD)于 VPO 体系的制备. 由于 SCFD 法目前已被广泛用于微孔材料的制备, 且是制备超微粒子的有效方法. 故本文采用超临界流体干燥法于 VPO 超微粒子的制备, 并且考察了该微粒的比表面积, 粒子大小及晶相结构, 对于了解 VPO 类化合物提供了新的认识.

1 实验部分

1.1 样品的制备

按一定量的 V_2O_5 放入三颈烧瓶中, 加入一定量的浓 HCl , 回流 1.5 h. 按 $P/V = 1.2$ (原子比) 的量, 将浓 H_3PO_4 加入回流液中, 再回流 1.5 h, 冷却至室温. 按一定比例加入柠檬酸溶液于回流液中, 并将其放入 70 °C 水浴中蒸发. 该凝胶用无水乙醇进行交换处理后置于高压釜中, 并加入适量的无水乙醇作介质, 升温升压进行超临界流体干燥. 再分别置于 N_2 气或反应气氛 (1.5% n-C₄H₁₀ 与 17.0% O₂/N₂, 体积比) 中 400 °C 下活化 6 h. 所得样品分别记作 A₁ 和 A₂.

加助剂样品的制备: 分别以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $ZnAC \cdot 2H_2O$ 为助剂原料, 按一定比例在水浴蒸发前加入到上述回流液中, 超临界流体干燥, N_2 气或反应气氛中活化. 分别得催化剂 B₁、B₂、C₁、C₂、D₁、D₂.

1.2 催化剂的表征

BET 比表面积的测定: 在 Micromeritics ASAP-2000 型比表面和孔径分布测定仪上进行. 选用

收稿日期: 2001-03-21

作者简介: 曾 翎 (1957-), 女, 江西吉安市泰和人, 浙江科技学院生化系教授, 主要从事化工催化领域的研究.

20~40 目样品, 300 °C 下抽空到系统真空度达 0.4 Pa 后, 用 N_2 气吸附测量.

XRD 物相分析: 在日本理学 D/MAX-RB 衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, 石墨滤波片. X 射线管电压 40 kV, 电流 120 mA, 步进 0.02°, 2θ 范围 10~60°.

2 结果与讨论

2.1 超临界流体干燥及活化条件对比表面积的影响

使用 BET 测定各样品的比表面积, 数据见表 1. 从表 1 中可知, 超临界流体干燥对样品的比表面积的影响相当显著. 我们曾经以同样的制备方法制备样品, 但在常规条件下干燥 (120 °C, 0.1 MPa 空气气氛下干燥 4 h), 所得催化剂的比表面积很小 ($< 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[5], 而超临界条件下干燥所得样品的比表面积可达 $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 比常规干燥处理所得样品的比表面积大数倍之多. 这是因为常规条件下干燥时, 随着水溶剂的蒸发, 凝胶孔内气液共存, 形成弯月面. 在高温活化后, 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, 将使微孔收缩塌陷, 比表面积降低. 而利用超临界条件下干燥, 无水乙醇介质在超临界条件下变为均一流体, 表面张力和毛细压力大为减小, 防止了凝胶的结构塌陷, 凝胶的骨架 (三维网络结构) 基本得到保留, 因而样品具有较大的比表面积.

表 1 催化剂的 BET 比表面积

催化剂	原子比	干燥条件 (MPa)	活化条件	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
A ₁	V : P = 1 : 1.2	260 °C, 7.8	N_2 , 400 °C, 6 h	71.9
A ₂	V : P = 1 : 1.2	260 °C, 7.8	n-butane (1.5%) O_2/N_2 (17.0%), 400 °C, 6 h	55.9
B ₁	V : P : Zr : Mo : Zn = 1 : 1.2 : 0.08 : 0.04 : 0.04	262 °C, 7.6	N_2 , 400 °C, 6 h	54.5
B ₂	V : P : Zr : Mo : Zn = 1 : 1.2 : 0.08 : 0.04 : 0.04	262 °C, 7.6	n-butane (1.5%) O_2/N_2 (17.0%), 400 °C, 6 h	41.2
C ₁	V : P : Zr : Mo = 1 : 1.2 : 0.06 : 0.03	260 °C, 7.8	N_2 , 400 °C, 6 h	175.6
C ₂	V : P : Zr : Mo = 1 : 1.2 : 0.06 : 0.03	260 °C, 7.8	n-butane (1.5%) O_2/N_2 (17.0%), 400 °C, 6 h	66.5
D ₁	V : P : Zr : Mo : Zn = 1 : 1.2 : 0.03 : 0.03 : 0.03	265 °C, 7.5	N_2 , 400 °C, 6 h	10.1
D ₂	V : P : Zr : Mo : Zn = 1 : 1.2 : 0.03 : 0.03 : 0.03	265 °C, 7.5	n-butane (1.5%) O_2/N_2 (17.0%), 400 °C, 6 h	21.5

助剂加入对催化剂的比表面有影响. 不同种类, 不同含量的助剂对样品比表面积的影响不同. 在相同的超临界干燥和活化条件下, 对于只含有 Zr^{2+} 、 Mo^{2+} 两种助剂离子的 C 类样品, 经超临界流体干燥和活化后, 比表面积都显著增大, 尤其是在 N_2 气氛中活化的样品 C₁, 表面积可达 $175.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 迄今为止, 有关 VPO 类化合物的报道中, 尚未见有如此高比表面积的 VPO 体系. 该样品若在反应气氛下活化, 则比表面积约为 $67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 由于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, 因而直接影响到样品的结构、粒子大小, 甚至物相组成, 从而使样品的比表面积表现出很大的差别. 而含有 Zr^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Zn^{2+} 三种复合助剂离子样品的比表面积有所下降, 尤其是 D 类样品, 其比表面积下降较多, 可能原因是 Zn^{2+} 的加入改变了凝胶的结构和作用力, 使网络结构变得不稳定, 导致最终样品的比表面积减少.

2.2 样品的晶相组成

用 XRD 对各样品进行了系统的相组成分析,其结果分别示于图 1、图 2.图 1 为经历 N_2 气氛活化后样品的 XRD 衍射图,图 2 为经反应气氛活化后样品的 XRD 衍射图.通过比较可以发现,不同的气氛活化后,样品的物相组成基本相同.无助剂的样品(A 类)大致上呈非晶状态.添加 Zr^{2+} 、 Mo^{2+} 两种助剂的 C 类样品,也是非晶相状态.说明这种复合助剂的加入只增大催化剂的网络空间,不改变催化剂的物相状态.而对于添加 Zr^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Zn^{2+} 三种助剂的样品却出现了明显晶相.通过仔细比较 d 值和 2θ 值,发现其主要的物相与文献报道^[2,3]的有关 VPO 催化剂及各类前体的物相均不能很好吻合.可能是 Zn^{2+} 离子的加入改变了催化剂的无序状态,形成以金属离子为中心的晶体结构.对此物相目前尚不能给出确切的指认.

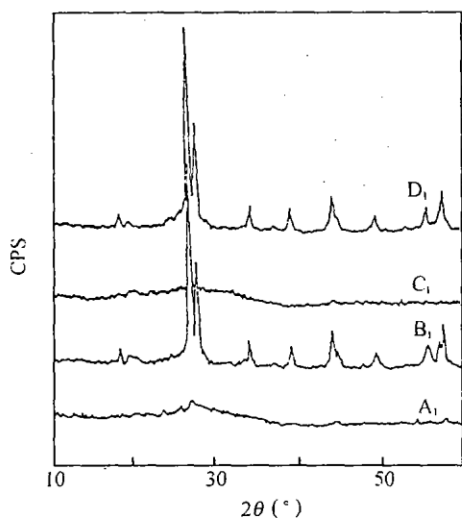


图 1 VPO 超微粒子在 N_2 中活化 6 h 后的 XRD 衍射图

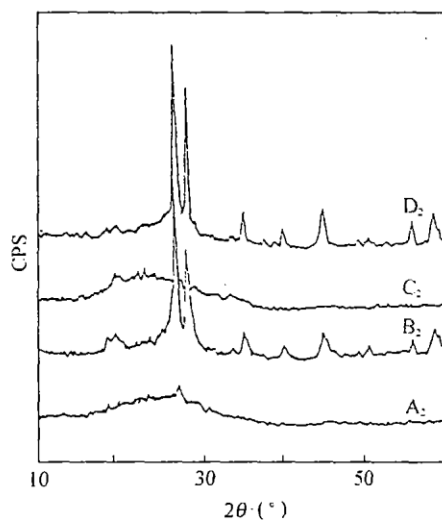


图 2 VPO 超微粒子在反应气氛活化 6 h 后的 XRD 衍射图

由此说明,助剂的加入若使催化剂比表面积明显增大时,对催化剂物相状态并无明显的影响;若使催化剂比表面积减少时,则对催化剂物相有明显的影响,样品可能会以某种不同常规的晶相形成存在.

综上所述,在 VPO 复合氧化物的制备中,采用超临界流体干燥可使样品的比表面积显著增大,粒子的颗粒大小明显变小,并达到超微粒子的尺度.助剂的加入,活化的气氛对催化剂的比表面积有影响,且依助剂离子的种类、含量及活化的气氛不同,影响程度也不同.加入一定配比的 Zr^{2+} 和 Mo^{2+} 助剂,且在 N_2 中活化,样品的比表面积可达 $176 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.经超临界干燥,催化剂的晶相结构可能是非晶状态也可能是一种未知的新物相.

参考文献:

- [1] Coulston G W, Bare S R, Kung H H C, et al. The kinetic significance of V^{5+} in n-butane oxidation catalyzed by vanadium phosphates[J]. Science, 1997, 275: 191.
- [2] Gulians VV, Benziger JB, et al. The effect of the phase composition of model VPO catalysts for partial oxidation of n-butane[J]. Catal Today, 1996, 28: 275.
- [3] Igarashi H, Tsuji K, Okuhara T, et al. Effects of consecutive oxidation on the production of maleic-anhydride in butane oxidation over 4 kinds of well-characterized vanadyl pyrophosphates[J]. J. phys. chem., 1993, 97: 7065.
- [4] Zazhigalov V A, Haber J, Stoch J. Properties of cobalt-promoted $(VO)_2P_2O_7$ in the oxidation of butane[J]. Appl Catal,

1993, 96: 135.

[5] 曾 翎, 季伟捷, 丘金恒, 等. 制备化学对钒磷氧催化剂物性的影响[J]. 南京大学出版, 1999, 35(4): 478.

Effects of drying on surface area and phase composition of VPO Catalysts

ZENG Ling

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

Abstract: VPO catalysts and promoted VPO catalysts were prepared by the supercritical fluid drying. BET, XRD, and XPS techniques were used to investigate the surface area, the phase composition of the samples. The results indicated that the obtained VPO catalysts had the larger surface area after supercritical fluid drying and activation. The kind and amount of promoter used and the activation atmosphere had the effects on the physical properties of the VPO catalysts. The surface area of catalyst increased with Zr^{2+} and Mo^{2+} promoters, and surface area of $175.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ can be obtained by activating in the nitrogen at 673 K for 6 h. An unidentified crystalline phase can be obtained with Zr^{2+} , Mo^{2+} , Zn^{2+} promoters.

Key words: supercritical fluid drying; VPO catalysts; surface area; phase