

# 负载型杂多酸钒催化剂浅析

开封市三丰催化剂有限责任公司 耿雨 张智勇 杜保强

**【摘要】** 本研究主要对用于硫酸生产的固体负载杂多酸钒催化剂主要成份、杂多酸与载体的相互作用等问题进行初步探索，针对现有硫酸催化剂的生产工艺作出改进，提高催化剂的活性以及选择更适宜的物化性质（孔容积、孔径分布、比表面、强度、颗粒度和形状等）。

**【关键词】** 硫酸催化剂 杂多酸 催化剂选择活性

我国钒催化剂品种有中温型、低温型、宽温区型，也有特种耐砷型，外形有条形、环形和异形等。生产工艺有混碾工艺和后期浸渍处理，尽管很多厂家进行了许多改良，但品种基本在这些范畴内，并没有实质性的突破。未从本质上解决催化剂存在的问题，本研究是从催化剂生产原料硅藻土的研究入手，探索杂多酸催化成份在多孔二氧化硅上的分布状态，从而解决硫酸催化剂具体微观组分热稳定性，改善其相应物化性能。

## 1. 二氧化硅载体

目前世界上所有的硫酸生产用钒催化剂载体的有效成份均为硅藻土所含的无定型  $\text{SiO}_2$ ，它决定了催化剂的最初强度，理论上认为无定型  $\text{SiO}_2$  不参与反应，但从实际应用情况判断无定型  $\text{SiO}_2$  直接影响有效催化剂成份、 $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  的传递（微观反应的扩散过程）。通常在  $320\text{-}610^\circ\text{C}$  下，催化剂的活性组分在二氧化硅载体表面形成了很薄的液膜（ $100\text{-}1000 \text{ \AA}$ ）， $\text{SO}_2$  穿过液膜时与一个独立的钒位表面氧化成  $\text{SO}_3$  时造成了 V-O-M 键的变化（M 为 K 或 P 或 Cs 或 Mn 或 Li 或 Ti 等），由于 M 氧化物具有多变性， $\text{SO}_2$  在多变的负载钒催化剂上的催化活性也呈现多变性，这就需要稳定的  $\text{SiO}_2$  载体来提高硫酸催化剂的稳定性。

### 1.1 载体塑性

硅藻土孔隙中所含的是由吸附水和结合水组成，其中结合水是在双电层范围内的被土颗粒吸引在其周围的水，它分为强结合水和弱结合水；吸附水是处于土颗粒引力范围之外的水，它分为重力水和毛细水，自由水在硫酸催化剂中需  $110^\circ\text{C}$  干燥 1.5h 才能逸出，而结合水需在  $450^\circ\text{C}$  下连续焙烧 1.5 小时。

硅藻土随着含水量的不同会出现不同的变化（如图 1-1），此种特性可用塑性指数  $I_p$  来表示。

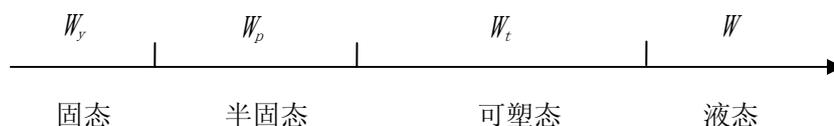


图 1-1 硅藻土的界限含水量

$I_p$  指液限 ( $W_l$ ) 与塑限 ( $W_p$ ) 的差值, 硫酸催化剂的生产原则需要塑性范围较广的二氧化硅载体, 同时还需要有适当载体的液性指数 ( $I_l$ ), 他们的关系式可表示为:

$$I_p = W_l - W_p$$

$$I_l = \frac{W - W_p}{I_p}$$

式中:  $W$  天然含水量, %;  $W_l$  土的液限, %;  $W_p$  土的塑性, %;  $I_l$  液性指数 (粘土的软硬程度)

### 1.2 载体粘度

二氧化硅载体 (硅藻土) 在一定塑性和软硬度下形成可挤出特定形状的催化剂, 在此状态下载体具有一定的流变性质。从流变学的观点看, 载体的粘度和流动性与其内部结构有关。为区别于普通均一液体, 常用表观粘度表示:

$$\eta = \eta_0(1 + KC)$$

式中  $\eta_0$  是纯水的粘度,  $C$  是粘土的体积浓度,  $K$  是与颗粒形状有关的系数。

在实际生产中, 往往需要制得含水量少而具有一定塑性和流动性的物料。为了缩短湿物料混合时间和增加坯体的塑性及强度。需要在物料颗粒形状、大小和硅藻土硅藻含量进行直接测定。除此以外, 硅藻土的电解质是另一个重要因素。微波实验证明: 适量电解质的加入可以降低硅藻土的粘度, 从而增加在一定压力下的流动性, 有助于后期成型。其原理可能是: 适量电解质的加入有助于土颗粒表面双电层结构的形成, 使  $\zeta$  电位 ( $\zeta$  电位较高, 使硅藻土粒子间能保持一定距离, 削弱和抵消了范德华引力从而提硅藻土的稳定性) 升高, 增加颗粒间的排斥力; 而过量的电解质将使较多的反离子进入紧密吸附层, 从而降低  $\zeta$  电位, 减小颗粒间的排斥力。在某种程度可以认为: 能影响泥浆  $\zeta$  电位的因素也都会影响二氧化硅载体粘度。在催化剂生产工艺上要求各种原料配比应具有合适塑性、流动性和良好的稳定性。

### 1.3 载体助剂

由于现有硫酸催化剂生产工艺基本是以天然矿物为主要载体, 其主要成份以氧化物的形式统计表, 如  $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MgO$  等, 但是真实杂质要远比氧化物复杂的多, 如蒙脱石 ( $Al_2(OH)_2\{Si_4O_{10}\}.mH_2O$ ) 等物质。这也就降低了载体的质量, 在现实生产工艺中为了增加载体的稳定性, 一般用下面流程对载体中杂质进行去除 (图 1-2):

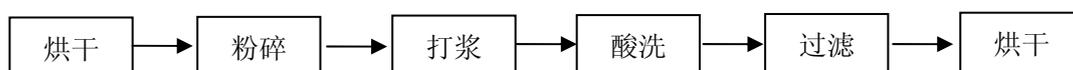


图 1-2 硅藻土载体原土处理工艺步骤

经过以上处理的原土在单纯生产时出现催化剂活性不理想和设备损耗较大,这就迫使在生产中加入一定量的柠檬酸或是酒石酸组成的复合助挤剂来较好的控制挤出速度,与此同时也明显的改善了载体的强度和孔结构;而提高催化剂活性则加入适量的  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Cs^+$  等离子来降低 V-O-M 键的活化能。

对载体增加助剂的同时可以减少用水量,改善物料在一定压强下的流动性,使其在低水分下粘度适当便于成型;助挤剂可以缩短混合物料,提高生产效率;减少物料用水量,可以降低干燥热耗,减少干燥时间,提高成品率。同时加入适当的金属离子会和粘土泥浆中的絮凝离子  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等进行交换,生成不溶性或溶解度极小的盐类,将  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  原来吸附的水膜释放出成吸附水;水化度大的  $Na^+$ 、 $K^+$  等离子使扩散层增大、水化膜加厚。此外,加入助剂后会使泥浆变成酸性,用来溶解有机粘合剂和湿润坯料颗粒,在颗粒之间形成液态间层,提高坯料的可塑性。

## 2.钒催化剂杂多酸

### 2.1 钒催化剂杂多酸

杂多酸 (Polyoxometalates, 简称为 POMs ) 是由杂原子 (如 P、Si、Fe、Co 等) 和多原子 (如 Mo、W、V、Nb、Ta 等) 按一定的结构通过氧原子配位桥联组成的一类含氧多酸,具有很高的催化活性,它不但具有酸性,而且具有氧化还原性,是一种多功能的新型催化剂,杂多酸稳定性好,可作均相及非均相反应,甚至可作相转移催化剂,对环境无污染,是最有前途的绿色催化剂。已确定的有 5 种: Keggin 结构, Dawson 结构, Anderson 结构, Waugh 结构和 Silverton 结构。目前研究主要集中在 Keggin 结构,而对其他结构的研究很少。

钒催化剂杂多酸是  $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$ 、柠檬酸等无机含氧酸与钒离子溶液缩合而成的多元酸的胶状混合物 (俗称焦硫酸物或硫代硫酸物),是含氧桥的多酸配位化合物。此杂多酸化合物有杂多阴离子,阳离子(质子,金属阳离子,有机阳离子)及水或有机分子组成。估计此 POMs 有确定的结构,杂多阴离子称为一级结构。而通过在钒催化剂中添加  $H_3PW_{12}O_{40}$  研究表明其结构如下图 (图 2-1):

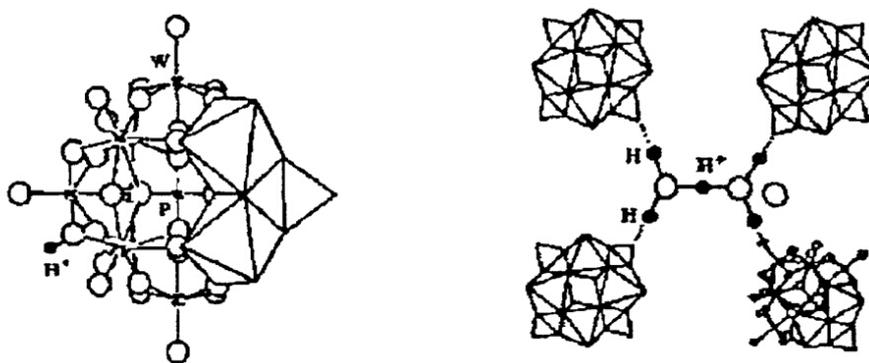


图 2-1 杂多酸结构示意图

$V_2O_5$ 属于规斜方晶系统(如图2-2),  $V-O_5$ 是三方两锥形, 通过红外吸收研究表明此结构具有双键性,  $V=O$ 伸缩撼动与 $V_2O_5$ 伸缩撼动范围基本一致, 特别是 $V_2O_5$ 变为气态时质谱分析有 $V_4O_{10}$ 外还有 $V_4O_8$ 、 $V_6O_{12}$ 等。而 $P_4O_{10}$ 与 $V_4O_{10}$ 具有同样的性质, 这时就会出现具有双键性的 $V-O$ 分子中的氧原子容易脱出, 造成氧具有极强的反应活性。这种研究结果也能从一定程度上反应出加磷元素作为硫酸催化剂助剂能增强活性的部分原理, 由此是否可以认为在杂多酸中添加的磷元素和钒元素共同起到提高活性的作用。

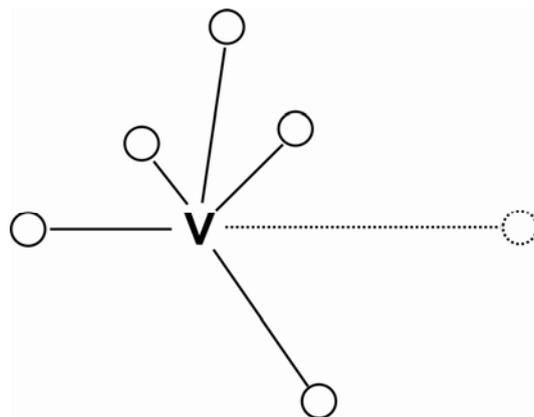


图 2-2  $V_2O_5$ 晶体结构

## 2.2 硫酸催化剂助剂

硫酸催化剂一般用  $K$ 、 $Na$ 、 $Cs$ 、 $W$ 、 $Mo$  等二元体系来做助剂, 特别是清蒲等人的研究出的 $V_2O_5-K_2SO_4$ 杂多酸系统相图(图2-3)指出在 $440^\circ C$ 时存在着共晶点; 随后B o r e s k o w和清山等人研究得同与清蒲等研究一致的共晶点温度(图2-4),

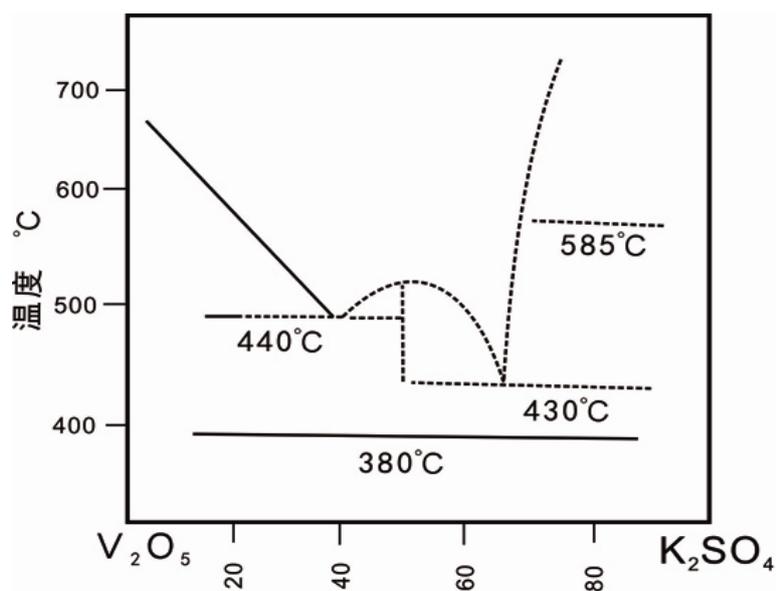


图 2-3  $V_2O_5-K_2SO_4$ 系统相图

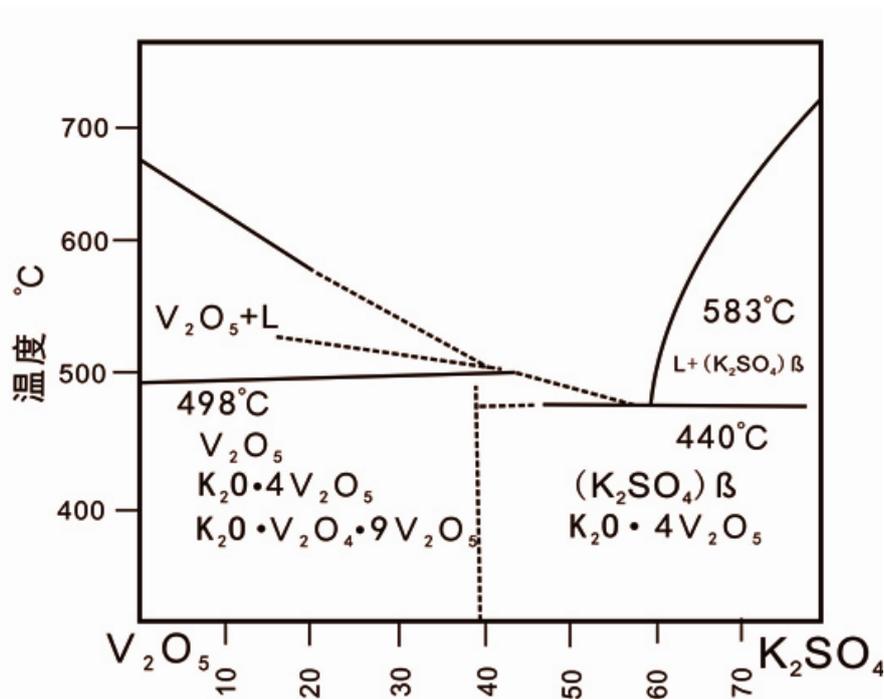
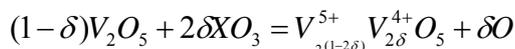


图 2-4  $V_2O_5-K_2SO_4$  系统相图

但是具体固相混合组分不同，具体可用下式表示：



这一现象可解释二氧化硅负载杂多酸在熔融状态下有效活性组分会发生可逆反应，而  $SO_3$  的导电性更加剧了这个反应的速率。另外， $V_2O_5-P_2O_5$  系统和  $V_2O_5-WO_3$  系统都表现了与  $V_2O_5-K_2SO_4$  系统相似的或相近的性质。利用 Hammet 指示剂吸附在固体杂多化合物表面上所呈现的颜色，测定表面的酸强度。结果表明  $H_3PW_{12}O_{40}$  负载于  $SiO_2$  上后，酸强度有一定程度的降低，但随着负载量的提高，催化剂的酸强度有所提高。

### 3. 硫酸杂多酸催化剂性能检测

#### 3.1 IR 检测

二氧化硅负载型杂多酸在  $700 - 1045\text{ cm}^{-1}$  有吸收峰，分别出现在  $900$ 、 $1000$ 、 $1100\text{ cm}^{-1}$  附近，说明杂多酸的  $V_2O_5$  组分结构未不变。

#### 3.2 XRD 检测

催化剂样品的 X 射线衍射结果表明没有出现  $H_3PW_{12}O_{40}$  晶相的特征衍射峰，说明  $H_3PW_{12}O_{40}$  均匀地分布在载体  $SiO_2$  上没有形成  $H_3PW_{12}O_{40}$  晶相。

其它有效组分也表现出和  $H_3PW_{12}O_{40}$  相近的性质。

#### 3.3 物化性能检测

表 3-1 二氧化硅负载杂多酸钒催化剂物化性能检测

检测项目	样品 A	样品 B	样品 C
孔容积 ml/g	0.38	0.40	0.39
比表面积 m <sup>2</sup> /g	0.70	0.76	0.73
密度 g/ml	2.38	2.35	2.40
孔半径 Å	6000 - 16000	6500 - 18000	6000 - 15000

### 3.4 催化性能检测

检测采用 H G / T 2089-2004, 流程如下 (图 3-1):

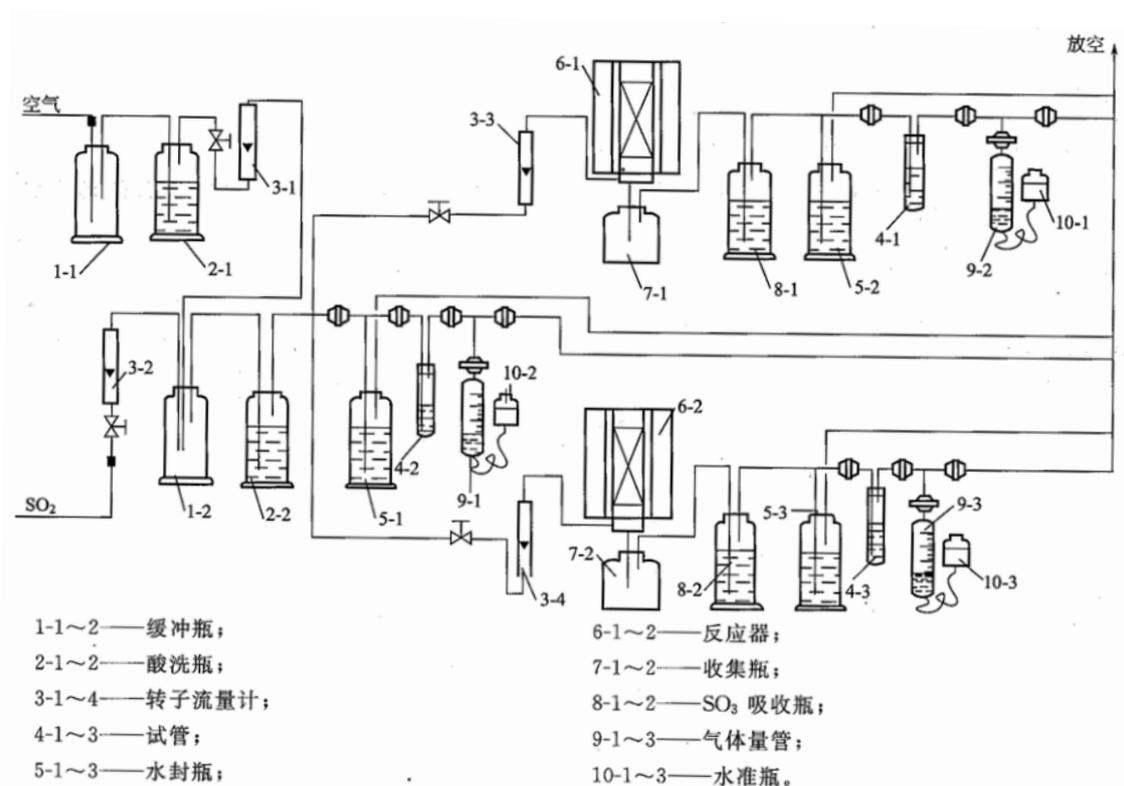


图 3-1 硫酸催化剂催化性能检测装置

3.4.1 选择具有代表性的试验样进行检测, 在不同温度下进行催化活性 (SO<sub>2</sub> 转化率) 测定, 结果见表 3-2

从表 3-2 可以看出: 对不同组分的催化剂, 其活性存在一定的差异; 就同一种型号的催化剂而言, 当温度在 380-520℃ 这一温度点, 活性达到最大值; 而在 520-600℃ 时, 其活性随温度升高逐渐降低。

表 3-2 不同温度下测定催化剂活性 (%)

催化剂 标本	测定温度/°C					
	380	410	485	520	580	600
样品 A	-	12.4	86.6	87.6	80.5	-
样品 B	14.9	35.6	76.0	79.8	-	74.7
样品 C	18.0	44.2	80.2	83.5	75.4	-

注：检测条件为催化剂装填量 30ml，原催化剂粒度活性  $\Phi 5.0\text{mm} \times (6.0-6.5)\text{mm}$ ，空速  $3600\text{h}^{-1}$ ，原料气  $\phi(\text{SO}_2) = (10 \pm 0.1)\%$

### 3.4.2 氧硫比对催化剂活性的影响

分别选取样品 A 和样品 B 两种不同组分的催化剂各两组样品进行试验，结果见表 3-3

表 3-3 不同氧硫比时测定催化剂活性

$n(\text{O}_2/\text{SO}_2)/1$	$\Phi(\text{SO}_2)/1$	S101 活性 (%计)	S108 活性 (%计)
		平均	平均
1.0	8.5%	17.50	22.60
1.8	8.5%	38.70	41.95

注：1.测定温度 S101 为  $420^\circ\text{C}$ 、S108 为  $420^\circ\text{C}$ ，空速  $3600\text{h}^{-1}$ ，装填量 30ml，原料气  $\phi(\text{SO}_2) = (10 \pm 0.1)\%$

2.原催化剂粒度  $\Phi 5.0\text{mm} \times (6.0-6.5)\text{mm}$

表 3-4 不同空速下测定的催化剂活性

催化剂型号	空速/ $\text{h}^{-1}$	
	1800	3600
S108	44.6%	27.0%
S101	56.9%	36.7%
S101-2H	64.0%	45.3%

注：1.测定温度为  $400^\circ\text{C}$ ，催化剂装填量 30ml，原料气  $\phi(\text{SO}_2) = (10 \pm 0.1)\%$

2.原催化剂粒度  $\Phi 5.0\text{mm} \times (6.0-6.5)\text{mm}$

从表 3-3 可以看出：氧硫比的变化对催化剂活性影响显著，随着氧硫比的增大，催化剂活性

随之增高

### 3.4.3 空速对催化剂活性的影响

实验室里,对几种不同型号的二氧化硫氧化制硫酸催化剂进行不同空速下的活性测定,结果见表 3-4

从表 3-4 中三个不同空速的检测结果可看出,空速较低时活性较高。

## 4 结束语

负载型杂多酸催化剂在制备时要求载体具有一定的特性,如塑性、粘度等,这就要对原始载体进行一定的处理才能使用,也有利于增加催化剂的使用寿命。

杂多酸的形成组分直接关系到催化剂催化性能,选择适当的催化剂助十分必要,如  $K^+$ 、 $H_3PO_4$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}$  等。另外,在实际生产中,应该空速、氧硫比等对催化剂性能也有直接的影响。

### [参考文献]

- [1] Partheniades E. Erosion and Deposition of Cohesive Mateyials[A]. HW Shen River Mechanics [C]. 1971. 95
- [2] Nowinska K, Waldemar K. Immobilisation of heteropoly anions in Si—MCM—41 channels by means of chemical bonding to aminosilane groups. Appl. Catal. A. 2000, 203: 91
- [3] Katsoulis D E, Pope M T. New chemistry of heteropolyanions in anhydrous nonpolar solvents coordinative unsaturation of surface atoms polyanion oxygene carries. J. Am. Chern. Soe. 1984, 106: 2737-2738.
- [4] 尾崎萃, 田丸谦二, 田部浩三等. 催化剂手册[M]. 化学工业出版社, 1982. 368-370.
- [5] William G. Davenport and Matthew J. King. Sulfuric Acid Manufacture [M]. Elsevier. 2013, 92-101
- [6] 刘志刚, 刘耀芳, 刘植昌. 活化温度对  $SiW_{12}$  杂多酸酸量和酸强度的影响[J]. 天然气与石油, 2002, 20(4): 45-47
- [7] 周立群, 柳士忠, 孙聚堂. 纳米复合杂多酸  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  催化剂的制备、表征及其应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(10): 1217-1220
- [8] I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev, "Homogeneous Catalysts Based on Heteropoly Acids (Review)", Applied Catalysis. 5(1983) 135.
- [9] 王国良, 李树本. 杂多酸及其负载型催化剂的研究进展[J]. 炼油设计, 2002, 32(9): 46-51
- [10] 南京化学工业公司催化剂厂. 钒催化剂[M]. 1980. 77-94