

含纳米 V_2O_5 颗粒钒催化剂的制备

高家诚, 陈功明, 杨绍利, 徐楚韶, 王 勇

(重庆大学, 重庆 400044)

摘要: 介绍了1种制备纳米钒催化剂的新方法。用TEM, SEM, XRD, DSC等手段研究了纳米 V_2O_5 溶胶-凝胶, 以及活性组分 V_2O_5 颗粒在钒催化剂中的形貌、大小和分布等。试验结果表明, 随着水钒比的降低, 纳米 V_2O_5 颗粒的形状由针状、椭球状向球状变化; 制备纳米 V_2O_5 溶胶-凝胶适宜的熔化工艺参数为 $800^\circ\text{C}\sim 860^\circ\text{C}$, 15 min ~10 min。采用本工艺方法制备出了含粒径为 30 nm~60 nm 的纳米 V_2O_5 溶胶-凝胶和纳米钒催化剂。

关键词: 溶胶-凝胶; 纳米 V_2O_5 ; 钒催化剂

中图法分类号: TQ42

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2004)04-0439-03

早在1900年, E. de 埃恩就用 V_2O_5 作生产硫酸的催化剂^[1]。由于钒催化剂比铂催化剂的使用寿命长、催化活性大、价格便宜、稳定性好, 已广泛地用于生产尼龙、轻质油、橡胶、聚苯乙烯和聚氯乙烯等。在美国每年钒催化剂的用钒量就达 270 t~360 t, 硫酸工业占 35%、石油工业占 35%、其它工业占 30%。普通的钒催化剂是以硅酸或硅酸镁等为载体, 约含 7%的 V_2O_5 作为主要活性组分, 以硫酸钾盐为助催化剂^[2]。随着工业技术的发展, 研制低温节能、宽温区高活性的新型钒催化剂势在必行^[3,4]。

在钒催化剂中, 钒化合物是活性组分, 提高钒化合物的表面活性势必改善钒催化剂的使用活性。而纳米微粒的尺寸小、比表面积大, 其位于表面的原子比例大、表面能量高。如粒径 10 nm 时, 其比表面积为 $90\text{ m}^2/\text{g}$, 表面原子达 20%。由于表面原子数增多,

表面原子的键态和电子态差异、配位不足和高的表面能, 使这些表面原子具有高的活性^[5]。显然, 在催化剂的制备中, 若能减小活性组分的颗粒到纳米级, 则能显著提高其催化活性。尽管纳米级的催化剂目前还处于实验室阶段, 尚未见在工业上广泛应用, 但有人预计 21 世纪将是纳米微粒催化剂发展和应用的年代^[6]。本研究就纳米 V_2O_5 溶胶-凝胶及其纳米钒催化剂的制备进行了试验研究, 以探讨纳米钒催化剂的制备技术。

1 试验材料及方法

本试验采用攀钢生产的工业 V_2O_5 片状晶体来制备溶胶-凝胶^[7~10], 其质量标准见 GB3283-87。催化剂载体材料为山东硅藻土(30%)和吉林硅藻土(70%), 其化学分析结果如表 1 所示。

表 1 硅藻土的化学组成

Table 1 Composition of diatomite (w/%)

Area	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	C
Shandong	74.32	3.02	<0.5	0.947	<0.1	0.020	0.28	0.22	0.536	0.653
Jilin	81.28	4.18	<0.5	0.947	<0.1	0.009	0.60	0.20	0.931	0.213

将 V_2O_5 晶体放入 SX-10-13 电炉中熔化后, 迅速倒入蒸馏水中、搅拌均匀, 即得 V_2O_5 溶胶, 进而获得 V_2O_5 凝胶。用 ND-3 型数字式高温旋转粘度计测量其粘度随浓度、时间的变化; 用 STA449C 型综合热分析仪测试其热稳定性; 用 H-600 透射电子显微镜测量溶胶中 V_2O_5 颗粒的粒度、形状。然后, 采用混合法制备钒催化剂试样, 并进行组织、性能分析检测。

2 试验结果及讨论

工业 V_2O_5 水淬制备溶胶-凝胶的正交试验结果列入表 2 中。可以看出, 影响成胶的因素主要是熔化温度和水钒比(W/V), 当熔化温度在 700°C 时, V_2O_5 未能完全熔化, 无法获得溶胶-凝胶; 而熔化温度为 900°C 又略显偏高, 有少量挥发损失。在本试验条件下,

收到初稿日期: 2002-07-30; 收到修改稿日期: 2002-09-16

作者简介: 高家诚, 1947年生, 教授, 博导, 重庆大学材料科学与工程学院, 电话: 023-65103122, E-mail: gaojch@cqu.edu.cn

工业 V_2O_5 水淬制备溶胶-凝胶的最佳工艺参数为：水钒比 (W/V) 30 ml/g ~40 ml/g, 800°C, 15 min。进一

步优化重复试验发现, 工业 V_2O_5 水淬制备溶胶凝胶的工艺参数可放宽为：800°C~860°C, 15 min~10 min。

表 2 工业 V_2O_5 水淬制胶正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental results of preparing sols and gels from V_2O_5 crystal

No.	H ₂ O/ml	V ₂ O ₅ /g	T/°C	t/min	Melting situation	Gel situation	Scoring
1	500	10	700	5	Non-melting	Non-quenching	1+1=2
2	500	15	800	10	Melting	Quickly forming del	5+5=10
3	500	20	900	15	Melting & Vaporizing	Quickly forming del	4+5=9
4	600	10	800	15	Melting	Forming gel	5+4=9
5	600	15	900	5	Melting	Forming gel	5+4=9
6	600	20	700	10	Time-melting	Part forming gel	3+3=6
7	700	10	900	10	More vaporizing	Non-forming gel	3+2=5
8	700	15	700	15	Dark melting body	Non-forming gel	3+2=5
9	700	20	800	5	Melting	Forming gel	5+4=9
I	21	16	13	20			
II	24	24	28	21			
III	19	24	23	23			
R	5	8	15	3			

室温下溶胶-凝胶的粘度随水钒比和时间的变化如表 3、表 4。可以看出, 当 W/V 大于 50 ml/g 时, 溶胶的粘度几乎为零; 当 W/V 小于 50 ml/g 后, 溶胶的粘度则随着 W/V 减小而增大, 随时间的延长而增大; 但 10 d 后其粘度变化趋于平缓。这说明, 当 W/V 小于 40 ml/g 时, 可以形成凝胶。热分析发现, V_2O_5 凝胶在加热过程中除了水分挥发以外, 没有其它变化, 且在 150°C 以下水分挥发就基本结束, 即稳定性较好。

表 3 溶胶-凝胶的粘度随水钒比的变化

Table 3 Effect of W/V on viscosity of sols and gels

W/V/ ml·g ⁻¹	70	60	50	40	35	30	25
η /Pa.s (3 d)	0	0	1	5	10	23	30
η /Pa.s (10 d)	0	0	2	8	26	40	48

表 4 溶胶-凝胶的粘度随时间的变化

Table 4 Effect of time on viscosity of sols and gels

t/d	3	10	15	25	35	45
W/V=40	5	8	11	13	15	16
W/V=35	10	26	33	35	36	38
W/V=25	25	42	48	49	51	52

图 1 是溶胶中纳米 V_2O_5 的颗粒 TEM 照片。可以看出, 纳米 V_2O_5 颗粒为针状和球状, 颗粒尺寸约 20 nm ~60 nm。纳米 V_2O_5 颗粒的粒度和形状与 W/V 的关系如表 5 所示。从表 5 中可以看出, W/V 对纳米 V_2O_5 颗粒的粒度和形状有较大的影响。随着 W/V 的降低, V_2O_5 颗粒变小变圆; 当 W/V 小于 35 ml/g

时, 颗粒基本为 40 nm 的球。事实上, 水钒比、熔化温度和保温时间 3 个工艺参数对 V_2O_5 颗粒的影响实质上是一致的, 即 V_2O_5 熔体与蒸馏水之间的总热容量之差的大小的影响。当 W/V 较大时, 即总热容量之差较大, 急冷作用较强, 且总的形核率亦较低, 故易出现较大的不规则的针状颗粒; 反之, 当 W/V 较小时, 即总热容量之差较小, 冷却作用较弱, 且总的形核率较大, 故易出现较小的规则的球状颗粒。显然, 熔化温度提高和保温时间延长, 均使 V_2O_5 熔体的热容量增大, 与 W/V 的影响机理是一致的。

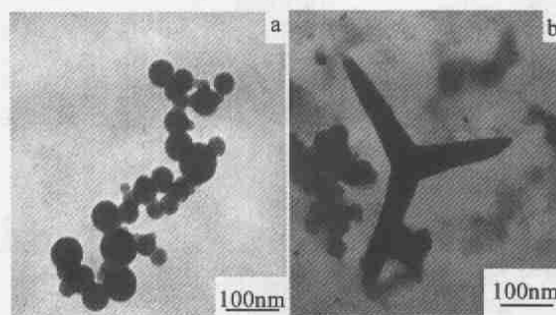


图 1 V_2O_5 颗粒的 TEM 照片

Fig.1 TEM micrographs of V_2O_5 particles

图 2 是用混合法制备的钒催化剂试样的 SEM 照片。从图 2 中可见, 白亮色小点活性组分纳米 V_2O_5 颗粒在硅藻土表面的分布是比较均匀的。但还有待于与浸渍法比较和进行催化性能等的试验^[11]。

表 5 水钒比对 V_2O_5 颗粒大小的形状的影响

Table 5 Effect of W/V on diameter and shape of V_2O_5 particle

W/V/ ml·g ⁻¹	20	25	35	45	50	55	70	120	130
D/nm	26	31	38	67	86	114	142	-	-
Shape	-	Spherical	Spherical	Near spherical	Near spherical	Near spherical	Near spherical	Acicular	Acicular

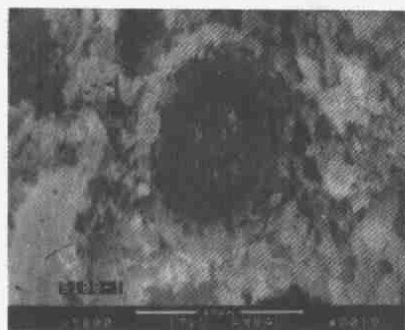


图 2 钒催化剂的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrograph of vanadium

3 结 论

1) 在本试验条件下, 工业 V_2O_5 水淬制备溶胶-凝胶的最佳工艺参数为: 水钒比 (W/V) 30 ml/g~40 ml/g, 熔化制度 800℃~860℃, 15 min~10 min。

2) W/V 对纳米 V_2O_5 颗粒的粒度和形状有较大的影响。随着 W/V 的降低, V_2O_5 颗粒变小变圆; 当 W/V 小于 35 ml/g 时, 颗粒尺寸基本为 40 nm 的球。

3) 用混合法制备的钒催化剂中, 白亮色小点活性组分纳米 V_2O_5 颗粒在硅藻土表面的分布是均匀的。

参考文献 References

[1] Huang Daoxin(黄道鑫). *Extracting Vanadium and Steel-mak-*

ing(提钒炼钢)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2000: 114~115

[2] Liu Weiqiao(刘维桥) *et al. Practical Researching Methods for Solid Catalyzer(固体催化剂实用研究方法)*[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2000: 205~215

[3] Chen Zhenxing(陈振兴) *et al. Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*[J], 2000, 21(4): 384~386

[4] Zhang Pei(张沛) *et al. A Vanadium Catalyzer for H_2SO_4 Production and Its Preparation(1 种硫酸生产用钒催化剂及制备方法)*[P]. *Patent China: CN1144189A*, 1997

[5] Zhang Pingyuan(张平原) *et al. Chemical Pusher and Polymer by Sol-Gel Method(化学推进剂与高分子材料)*[J], 2000, (1): 16~19

[6] Tong Maosong(童茂松) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2000, 31(3): 230~236

[7] Benmoussa M, Ibnouelghazi E. *Thin Solid Films*[J], 1995, 22(3): 265

[8] Naok U, Shigeharu K. *J Phys Chem*[J], 1994, 98(2): 2 129~2 133

[9] Luksich J. *J Sci Technol*[J], 1991, 9(3):542~546

[10] Hideki M. Structural Analysis of Molten V_2O_5 [J]. *J Chem Soc*, 1981, 77(4): 361~367

[11] Zhu Qinwei(朱沁伟) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2000, 4(6): 660~661

New Process of Preparation Vanadium Catalyst with Nanosized V_2O_5 Particles

Gao Jiacheng, Chen Gongming, Yang Shaoli, Xu Chushao, Wang Yong

(Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: A new process of preparing the vanadium catalyst with nanosized V_2O_5 particles was introduced. The inorganic sol-gel method was used to prepare the sols and gels with nanosized V_2O_5 particles. The morphology, size and distribution of the nanosized V_2O_5 particles in the sols-gels and vanadium catalyst were studied by TEM, SEM, XRD and DSC. The results show that as the decline of the W/V (the rate of water and vanadium), the morphology of the nanosized V_2O_5 particles varies from acicular-like shape to near-ellipse then to sphere. The better process to prepare the sols and gels with nanosized V_2O_5 particles is 800℃~860℃, 15 min~10 min. The sols-gels and catalyst with 30 nm~60 nm V_2O_5 particles have been obtained by this process.

Key words: sol-gel; nanosized V_2O_5 particles; vanadium catalyst

Biography: Gao Jiacheng, Professor, Supervisor of Ph.D Candidates, Dean of College of Material Science and Engineering, Chongqing 400044, P.R. China, Tel: 0086-23-65103122, E-mail: gaojch@cqu.edu.cn