

研究简报

二种或多种添加元素及机械球磨对钒磷氧化物的性能调变

陈熙 季伟捷* 邱金恒 陈懿

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

关键词: 多组份 添加元素 机械球磨 钒磷氧化物
分类号: O643

钒磷氧化物(VPO)是目前由正丁烷选择氧化制顺酐的最为有效的催化剂体系^[1,2]。这是极为复杂的一类催化剂体系,虽然对其进行过较多研究,但对反应活性位等问题尚未有很好的认识^[3,4]。VPO催化剂的一个重要特点是不同制备条件对催化剂的结构及反应性能有很大的影响,而其它元素的引入可以提高丁烷的转化率或马来酐的选择性,但对引入组份的确切作用尚不清楚^[5]。Hutchings等曾对不同种类的单一添加元素进行过系统的比较研究^[6],但对二组份及二组份以上添加组份的研究鲜有报道。在实用VPO催化剂中常含有二种以上的添加组份,因此了解多组份添加元素的作用,对理解该类催化剂的催化作用十分有益。本研究通过在水相介质中制备VPO前体并添加Zr、Mo、Zn三种重要元素,考察这些添加组份对物相组成、比表面积及催化性能的影响;通过非极性有机介质中的机械球磨,改变样品的粒子大小、表面状态等物理性质。另外还通过间隙的反应气/空气切换改变催化剂的表面状态,考察其催化性能的变化。

1 实验部分

1.1 样品的制备及活化

前体制备:以V₂O₅、浓HCl和85% H₃PO₄为原料在水相中反应完全后,与含有添加组份的水溶液混合(Zr、Mo、Zn三种元素的组合,其中每种添加元素与V元素的原子比为0.03:1),在80℃水浴下蒸发至粘稠胶状物,于120℃下烘干后,研磨。

球磨处理:将上述所得产物在N₂气氛中,由室温以2℃·min⁻¹的速率升至400℃焙烧2h后,按球料比8:1在10mL环己烷为介质的玛瑙罐中,以转速175转·min⁻¹球磨6h。

样品的活化:将球磨或未球磨的样品前体粉末在0.5MPa下压片,经粉碎后筛选20~40目颗粒,在反应气氛(1.5% n-C₄H₁₀/17.5% O₂/81% N₂)中由室温以2℃·min⁻¹的速率缓慢升至400℃,并在该温度下活化6h。所得样品的标记如下:未添加组份的样品记为VPO,添加Zr+Mo组份的记为VPOzm,添加Mo+Zn组份的记为VPOmz,而添加Zr+Mo+Zn的则记为VPOzmoz。球磨处理的样品在编号后加“-B”,如VPOzm的球磨样品记为VPOzm-B,以此类推。

1.2 样品的表征

用ASAP2000型吸附仪测定样品的比表面积(BET法),样品在300℃ He中恒温抽空处理约2~3h,至真空度为4×10⁻³mm Hg后开始测定。XRD物相分析在日本理学D/MAX-RB衍射仪上进行,Cu靶,石墨滤波片。X射线管电压40kV,电流60~120mA,步进0.02,2θ范围10°~60°。TPR测定在自组装的TPR仪上进行,还原气为H₂+N₂混合气,含H₂5%(v/v),流速20mL·min⁻¹,升温速率10℃·min⁻¹,还原温度范围为室温至700℃,并在700℃恒温直至还原峰出完。

1.3 样品的性能评价

反应性能评价是在微反固定床-在线色谱联用

收稿日期:2001-09-21,收修改稿日期:2002-01-14。

973国家重点基础研究发展规划项目(No. 2000048009)。

*通讯联系人。E-mail: jwjabede@public1.ptt.js.cn

第一作者:陈熙,男,25岁,硕士研究生;研究方向:催化化学。

装置上进行的。采用内径为 6mm 的直型石英管, 催化剂用量 0.5 克, 空速为 1200h^{-1} 。反应后的气体通过六通阀进入两台串联的 SC-6 和 GC122 型气相色谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 样品的比表面积与表面状态

由表 1 中数据可以看出, 添加 Zr + Mo 组份明显增大了催化剂的比表面积。与此相反, 添加 Mo + Zn 和 Zr + Mo + Zn 组份后样品的比表面积有所下降, 其中以后者更为明显。表明不同添加组份对催化剂的粒子大小和表面形貌有不同的影响, 从而使比表面积有所不同。球磨过程对纯 VPO 以及添加 Zr + Mo 组份的样品未有明显影响, 但增大了含 Mo + Zn 和 Zr + Mo + Zn 组份样品的比表面积。在 Zr + Mo 的基础上再添加 Zn 组份会明显降低样品的比表面积, 而且球磨过程对二者的影响也不同。表明不同添加组份之间以及它们与基体 VPO 之间的相互作用会随添加组份的组成而明显变化。部份样品的 XPS 结果表明在实验误差范围内添加元素和机械球磨并未明显改变表面原子的氧化态, 但机械球磨改变了表面 P/V 和 Zr/V 元素的相对浓度 (见表 1), 表明球磨后不仅样品的比表面积而且其表面组成也有所变化。

2.2 样品的晶相组成与结构

图 1~3 中示出了球磨前后样品的 XRD 图。由图中可以看出, 水相合成的未添加任何组分的 VPO 催化剂的晶相组成比较复杂, 除了含有 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相外^[7], 还含有较多量的 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{VOHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 物相。加入添加组分后, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相的相对含量增加, 而 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{VOHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 物相的相对量减少。添加 Zr + Mo 组分, $\text{VOHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 物相虽有减少但仍存在。添加 Mo + Zn 或 Zr + Mo + Zn 组分后, $\text{VOHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的物相减少。可见添加组分对样品的物相组成及其相对含量有很大的影响。从图中还可以发现, 球磨过程对样品的物相

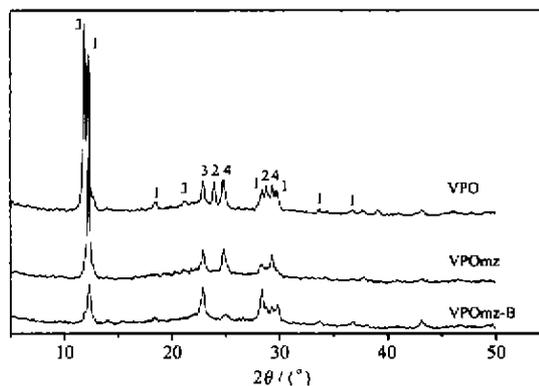


图 1 VPO, VPOmz 及 VPOmz-B 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the VPO, VPOmz and VPOmz-B samples

1: $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, 2: $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
3: $\text{VOHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4: unidentified
(the same below)

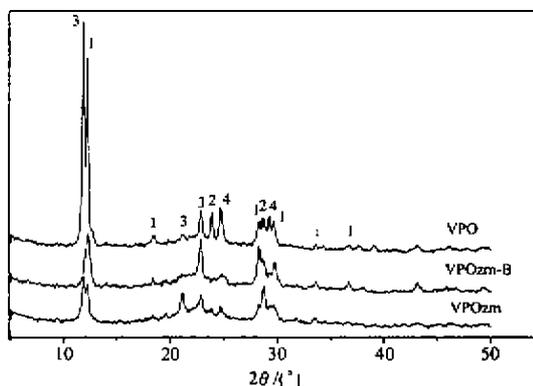


图 2 VPO, VPOzm 及 VPOzm-B 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the VPO, VPOzm and VPOzm-B samples

组成及相对含量的影响也较明显。总体上球磨过程减少了样品中 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{VOHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相的量, 物相晶面的暴露有所改变, 同时也促使样品中 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 物相的相对含量增加 (以添加 Mo + Zn 和 Zr + Mo + Zn 组分的球磨样品较明显)。另外, 在球磨样品中对应于 $2\theta = 28.3^\circ$ 左右的 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相的 (020) 晶面的衍射峰明显增强, 表明在球磨后该晶面的相对暴露显著增加了^[8]。在下面的催化反应性能的讨论中我们会看到, 球磨以后物相组成以及某些

表 1 VPO 催化剂的 BET 和部份 XPS 表征结果

Table 1 BET and Some XPS Results of the Modulated VPO Catalysts

samples	VPO	VPO-B	VPOzm	VPOzm-B	VPOmz	VPOmz-B	VPOzmz	VPOzmz-B
BET/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	12.2	12.6	19.9	20.3	10.9	12.6	8.5	12.4
P/V ratio (atomic)	—	—	1.3	1.5	1.2	1.8	1.5	4.0
Mo/V ratio	—	—	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.08
Zr/V ratio	—	—	0.07	0.13	—	—	0.07	0.65

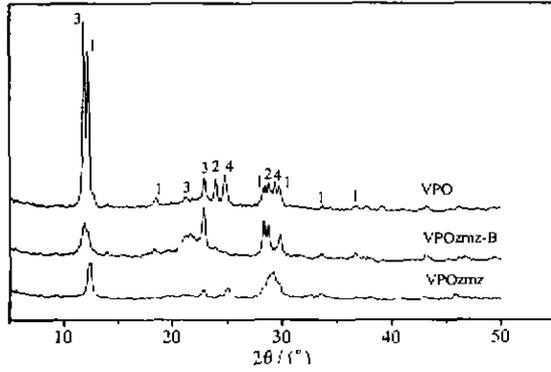


图3 VPO, VPOznmz 及 VPOznmz-B 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the VPO, VPOznmz and VPOznmz-B samples

晶面相对暴露的变化(也即形貌的变化),会对催化反应性能产生直接的影响。

2.3 催化反应性能

催化反应性能结果示于表 2, 3 中。对于未球磨的样品,在较低的反应温度下(385~400℃),添加的 Mo + Zn 组份表现出明显的助促效应,而添加 Zr + Mo 二组份及 Zr + Mo + Zn 三组份并未观察到助催化作用。球磨以后,无论是纯 VPO 还是加入添加组份的样品,其催化性能均有明显提高。此时,添加二

组份和三组份的样品其产率都高于纯 VPO 样品,显示球磨过程促进了添加组份的助促效应,其中以添加 Zr + Mo + Zn 三组份的样品在球磨前后的性能改变最为明显。看起来球磨过程明显提高了丁烷的转化率但顺酐的选择性也有所下降。在高的反应温度($\geq 425^\circ\text{C}$)下,含 Mo + Zn 组份的非球磨样品的催化性能有明显的衰落。总体上,无论球磨与否 Mo + Zn 二组份均显示出明显的正助促效应,球磨后 Zr + Mo + Zn 组合也显示出正助促效应。此外反应温度对助促效应也有重要影响,低温下的助促效果较好,400℃时影响最为明显。如上所述,对于不同的添加组份,球磨过程对样品的比表面积、晶相组成和形貌,以及表面状态有着明显不同的影响,从而直接关系到相应的催化反应性能。

为了进一步比较各样品的反应性能以及球磨过程的影响,在表 4 中给出了在不同反应温度下的比活性数据,即单位表面催化剂上单位时间里生成顺酐的速率。由于这一指标扣除了因催化剂比表面积不同的影响,因此对于了解添加组份和球磨的作用更为直接和客观。从表中可以看出,未球磨样品 Mo + Zn 组份的低温助促效应明显,而 Zr + Mo + Zn

表 2 球磨后催化剂的转化率及选择性与反应温度的关系

Table 2 Conversion and Selectivity with the Reaction Temperature on the Milled Samples

catalyst	VPO		VPOznm		VPOmz		VPOznmz	
	C	S	C	S	C	S	C	S
385℃	26.1	86.0	33.7	68.1	38.7	79.6	35.5	68.4
400℃	22.2	83.5	42.5	60.0	47.8	72.2	45.2	65.6
425℃	46.5	75.7	66.0	50.2	66.9	59.7	67.5	53.7
450℃	60.2	63.7	91.9	44.3	87.3	52.2	89.6	47.0

C: conversion and S: selectivity (the same below)

表 3 球磨前后催化剂的收率与反应温度的关系

Table 3 MA Yield on the Various Samples at Different Temperatures

catalyst	before milling				after milling			
	VPO	VPOznm	VPOmz	VPOznmz	VPO	VPOznm	VPOmz	VPOznmz
385℃	14.5	12.1	22.7	10.7	22.4	23.0	30.8	24.3
400℃	18.0	16.6	29.9	13.1	25.3	25.5	34.5	29.7
425℃	24.2	24.0	22.9	19.3	35.2	33.2	39.9	36.3
450℃	35.2	32.3	24.0	28.1	42.6	40.6	45.6	42.1

表 4 含有不同助剂的样品在不同温度下的比活性数据

Table 4 Specific Activities ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}$) on the Modulated and Pure VPO Samples before and after Milling at Different Reaction Temperatures

T/℃	VPO	VPO-B	VPOmz	VPOmz-B	VPOznmz	VPOznmz-B
385	18	24	30	36	18	30
400	24	30	42	42	24	36
425	30	42	30	48	36	42
450	42	48	30	54	48	48

的助促效应在较高温度下才更为显著。当反应温度 $\geq 425^\circ\text{C}$ 时, 未球磨样品 VPO_{zmz} 的比活性已经超过 VPO_{mz}。看起来在较低反应温度下 Zn 组份对 MA 的生成有益, 而在较高反应温度下 Zr 组份(与 Zn 共存时) 显示出一定的助促效应。球磨过程不同程度地提高了样品的比活性。对于含 Mo + Zn 组份的样品, 在 385 ~ 450 $^\circ\text{C}$ 的温度范围内球磨作用均很明显。

实验中还发现无论是球磨还是非球磨样品, 如果在反应过程中将催化剂切换到纯空气中处理一段时间再切换回反应气, 其催化性能均有一定程度的提高, 如图 4 所示。这意味着在纯空气中表面晶格氧的补充要比在反应气中来得及时, 因而有利于催化反应的进行^[9]。

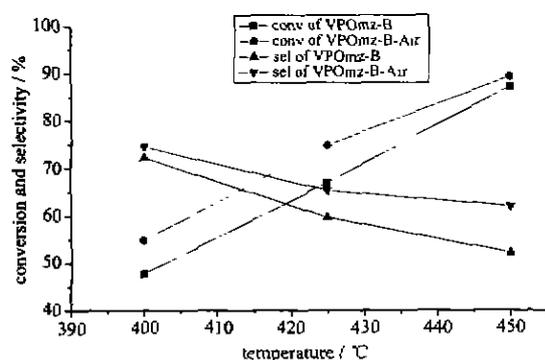


图 4 VPOmz-B 通空气前后转化率及选择性的变化

Fig. 4 Catalytic performances on the VPOmz-B before and after treating with air in the reaction

3 结论

不同添加组分和球磨过程决定了样品的比表面积和表面形貌, 添加组分和球磨过程使样品的物相组成变得相对简单, 并增加了 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相的含量。总体上 Mo + Zn 二组分显示出最佳的正助促效应, 而球磨过程能进一步增强这一助促效应。

参 考 文 献

- [1] Hodnett B. K. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1985**, *27*, 373.
- [2] Collier P. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, *172*, 1.
- [3] Haggin J. *C&EN*, **1995**, *73*, 21.
- [4] Busca G., Cavani F., Centi G., Trifira F. *J. Catal.*, **1986**, *99*, 400.
- [5] Contractor R. M., Bergna H. E., Horowitz H. S. et al *Catalysis 1987*, J. Ward W. (Ed.), Elsevier: Amsterdam, **1988**, p645.
- [6] Hutchings G. J. *Appl. Catal.*, **1991**, *72*, 1.
- [7] Gulians V. V., Benziger J. B., Sundaesan S. et al *Catal. Today*, **1996**, *28*, 275.
- [8] Delichere P., Bere K. E., Abon M. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, *172*, 295.
- [9] Ye D., Satsuma A., Hattori A. et al *Catal. Today*, **1993**, *16*, 113.

Modulation of Vanadium Phosphorous Oxide by Multi-Component Additives and Mechanical Milling

CHEN Xi JI Wei-Jie* QIU Jin-Heng CHEN Yi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Three important elements of Zr, Mo and Zn were introduced into the VPO precursor derived in the aqueous medium, and the effects of the introduced elements on the physico-chemical properties of the VPO base such as the surface area, phase composition and catalytic performance were studied accordingly. The modulated samples were also subject to further mechanical milling in order to change the surface state and particle size of the samples. It was found that both the combination of different additives and the mechanical milling would obviously affect surface area and morphology of the modulated samples. The added components and the mechanical milling reduced the complexity of the phase composition and increased the content of the $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ phase. The combination of Mo and Zn components showed the best positive promotion effect and the following milling process can enhance this effect further. It was also found that the catalytic performance could also be improved somewhat by treating the catalyst at regular intervals with the fresh air during the reaction.

Keywords: multi-component additives mechanical milling vanadium phosphorous oxide