

微波煅烧钒催化剂实验及性能研究

李东波^{1,2}, 彭金辉^{1,2}, 郭胜惠^{1,2}, 廖亚龙^{1,2}, 刘利军^{1,2}

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 非常规冶金省部共建教育部重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要:对微波煅烧硫酸工业用钒催化剂进行了研究。实验结果表明,采用多模微波在600℃下煅烧30 min,钒催化剂耐热后活性大于85.50%,径向抗压为119 N/cm,磨耗率为6.07%,堆密度为0.63 g/mL,各项指标均达国家标准。并利用X射线衍射仪、扫描电子显微镜对微波煅烧后钒催化剂产物进行分析表征。

关键词:微波;煅烧;钒催化剂

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0063-03

Study on microwave calcination test and catalyst properties of vanadium catalysts

LI Dong-bo^{1,2}, PENG Jin-hui^{1,2}, GUO Sheng-hui^{1,2}, LIAO Ya-long^{1,2}, LIU Li-jun^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy of Ministry of Education, Kunming 650093, China)

Abstract: Calcination of vanadium catalysts for sulphuric acid industry by multimode microwave is studied in this paper. The results show that when vanadium catalyst is calcinated by multimode microwave for 30 minutes at 600℃, the activity after heat-resistant of vanadium catalysts is greater than 85.5%, and the radial compression, abrasion rate and pile density are 119 N/cm, 6.07% and 0.63 g/mL, respectively. All indexes of vanadium catalyst can reach the national standards. The influences of multimode microwave calcination on microstructure of vanadium catalyst are characterized by XRD and SEM.

Key words: microwave; calcination; vanadium catalyst

目前全世界硫酸生产都使用复合型钒催化剂。钒催化剂的主要化学组分是V₂O₅(主催化剂)、K₂SO₄或Na₂SO₄(助催化剂)、SiO₂(载体,通常用硅藻土,或加入少量的铝、钙、镁的氧化物),通常称为钒-钾(钠)-硅体系催化。目前我国钒催化剂活性(二氧化硫转化率)、强度、磨耗等一系列指标与国外尚有很大差距,其影响因素甚多,郭振兵^[1]和唐小华^[2]均认为煅烧为一重要环节,其直接影响钒催化剂的寿命及活性。目前煅烧环节设备大多采用机械回转窑,热源采用传统的煤气燃烧或者高温电阻丝。因其能耗高,生产周期长,劳动环境差,产品质量低,所以生产煅烧工艺急需改进。

微波由于具有独特的热效应及非热效应,迅速成为国内外研究的热点,并广泛应用于材料制备、冶金、化工等方面^[3]。南京大学的孙德坤等^[4]和南京化工集团的施燕飞等^[5]相继报道了采用单模微波煅烧制备钒催化剂的实验。实验结果都表明,微波煅烧钒催化剂的催化活性、机械强度等指标都超过了采用传统法生产的催化剂。并指出采用多模微波煅烧钒催化剂,由于钒催化剂是多组分混合物质,各

组分的吸波性能不一,使得升温过程中各组分的膨胀系数悬殊过大,各组分温度不一,造成钒催化剂表面不光滑,色泽不均一,甚至有爆裂现象,但在实际应用过程中单模微波不易实现工业化应用。

笔者采用多模微波反应器,探讨了钒催化剂在多模微波场中煅烧实验,该研究为钒催化剂煅烧新工艺提供一定的实验基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验采用某化工催化剂厂干燥后的低温S107钒催化剂。

1.2 煅烧实验

实验采用昆明理工大学非常规冶金教育部重点实验室研制的多模腔微波煅烧反应器,在多模腔内壁加一层吸波材料SiC内衬,SiC材料具有强吸波性能,部分微波直接加热SiC材料,部分微波透过SiC材料直接作用于物料,利用SiC内衬辐射和透过的微波煅烧钒催化剂。称取500 g干燥后的柱状S107钒催化剂,置于SiC内衬的微波反应器中,调节微波

收稿日期:2010-12-01

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(50734007);国家大学生创新性实验计划资助项目(2008167401)

作者简介:李东波(1985-),男,硕士生;彭金辉(1964-),男,博士,教授,主要从事微波化学方面的研究,通讯联系人,0871-5138997, jhpeng@kmust.edu.cn.

辐射功率在一定温度下煅烧,然后取出物料在空气中冷却。

1.3 催化剂表征

活性测试、强度测试和磨耗测试均按照行业标准 HG 2086—2004;采用日本理学 D/Max 2200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析微波加热前后试样的物相组成,采用 Cu K α 靶 ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$);采用日本岛津公司 EPMA-8705 型扫描电子显微镜 (SEM) 对试样的形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 钒催化剂在微波场中的升温曲线的测定

取 500 g 实验用柱状钒催化剂,置于上述自行研制的微波反应器中加热,调节微波输出功率为 750 W。物料在微波场中的升温曲线如图 1 所示。

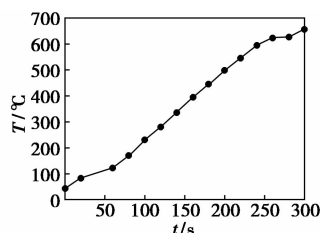


图 1 钒催化剂在微波场中时间与温度关系曲线 ($P = 750 \text{ W}$)

由图 1 可见,当微波输出功率为 750 W 时,钒催化剂的平均升温速率约 $130 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,在 3 min 内实验用钒催化剂的温度即可达 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,而且温度几乎呈直线上升,表明钒催化剂具有良好的微波吸收能力,完全可以采用微波煅烧钒催化剂半成品,与 Kenney^[6] 报道的 V_2O_5 具有良好的微波吸收性能一致。

2.2 微波煅烧钒催化剂的性能指标

为了准确表述多模微波煅烧后钒催化剂的指标,本实验中抽取在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 30 min 的 A 组和 B 组进行检测,并与在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h 的传统方法对比,如表 1 所示。

表 1 微波与传统煅烧钒催化剂性能比较

方法	活性(耐热后 SO ₂ 转化率)/%	径向抗压/ N·cm ⁻¹	磨耗率/ %	堆密度	w(V ₂ O ₅)/ %
A 组	85.75	110	5.5	0.64	7.92
B 组	85.75	117	5.8	0.62	7.99
传统	>83.00	>35	<10.0	<0.70	

催化剂的机械强度和磨耗率是钒催化剂产品的重要性能,直接影响催化剂的寿命。机械强度过低会使催化剂容易破碎和粉化,从而造成过筛次数增多,使用寿命缩短,同时引起床层压降升高,风机负荷增加,也会使反应气体流通不均匀。由表 1 可见,微波煅烧的钒催化剂,催化剂的各项指标均达到传统法指标(国家标准)。采用内衬为 SiC 材料的多模微波煅烧钒催化剂其机械强度增加近 3 倍,磨耗下降到传统法的 1/2 左右,机械强度越大,磨耗越小,催化剂实用寿命越长。

2.3 XRD 谱图分析

采用传统与微波煅烧后钒催化剂 XRD 谱图如图 2 所示。

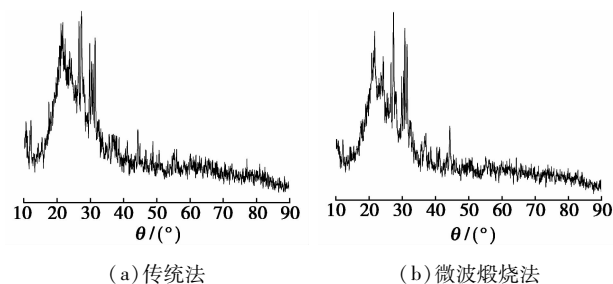


图 2 传统与微波煅烧后钒催化剂 XRD 谱图

由图 2 可见,传统与微波煅烧后钒催化剂晶相及其活性物在载体上的分布区域状态一致,表明在该功率及煅烧时间下微波煅烧没有损坏催化剂内部催化成分,且 28.024° 及 30.398° 催化剂活性组分峰值明显强于传统煅烧法,可见利用 SiC 内衬的多模微波反应器可制备出性能良好的钒催化剂。

(上接第 62 页)

具有反应时间短、催化剂易分离、可连续生产等优点,有较好的应用前景。但 Cu-Mn-O 催化苯甲醇制苯甲醛的机理有待进一步研究。

参考文献

[1] 徐润,马中义,扬成,等. Mn 助剂对 CuFeZrO₂ 低碳醇合成催化剂

的修饰作用[J]. 物理化学学报,2003,19(5):423-427.

[2] 李晓强. 锰氧化物对甲苯液相氧化反应的催化作用研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2006.

[3] 王虹,赵震,徐春明,等. LaBO₃ 钙钛矿型复合氧化物同时消除柴油机尾气炭颗粒和 NO[J]. 催化学报,2008,29(7):649-654.

[4] 卢哈锋,黄海凤,刘华彦,等. Cu-Mn-O 制备条件对其催化燃烧甲苯性能的影响[J]. 环境污染与防治,2008,30(5):26-28. ■

2.4 SEM 谱图分析

钒催化剂微波煅烧前后 SEM 谱图如图 3 所示。

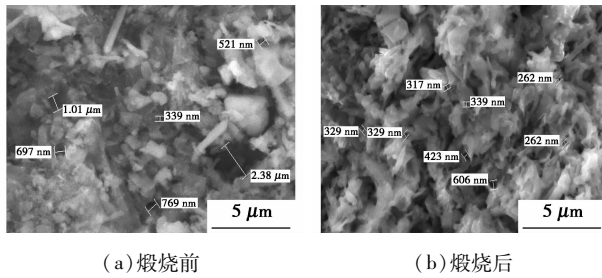


图 3 钒催化剂微波煅烧前后的 SEM 谱图

钒催化剂煅烧的一个主要指标就是造孔,由图 3(a)可见,半成品催化剂空隙不发达,且大量的孔隙被堵塞,活性成分在载体上分布不均一,图 3(b)中载体上大部分有机物挥发,微孔孔道疏通,孔容增大。当钒催化剂半成品被加热到大约 400℃,造孔剂 C、S 等生成 CO、SO₂ 等,造孔剂质量损失的同时放出大量热量,使得温度迅速上升,在此期间,钒催化剂形成较好的孔结构,其有机物的含量降低。大约在 500~600℃,催化剂中活性组分五氧化二钒和硫酸钾在载体 SiO₂ 上充分分散,使得活性组分在载体上均匀分布。

在工业使用条件下,钒催化剂的黏度很高,像胶水一样负载在硅藻土表面,实质上起催化作用的是熔融态的碱金属硫酸代钒酸盐(K₂O·2SO₃·V₂O₅)^[7]。

3 结语

①在内衬为 SiC 材料的多模腔微波煅烧反应器中,调节微波功率在 600℃下煅烧 30 min,可获得性能良好的钒催化剂。②多模腔微波煅烧钒催化剂半成品所得产品,其活性、径向抗压、磨耗率等指标均达到并超过国家标准,且缩短生产周期,是清洁生产的一项新型工艺。③XRD 和 SEM 分析表明,微波煅烧没有破坏产品的内在结构,微波煅烧工艺使产品形成较好的孔结构,催化组分在载体上充分分散,从而具有较高的活性。

参考文献

- [1] 郭振兵. 浅谈国内外钒催化剂的质量差异[J]. 硫酸工业, 2004, (2): 6-9.
- [2] 唐小华. 浅谈二氧化硫氧化制硫酸的钒系催化剂[J]. 甘肃科技, 2008, 24(5): 30-31.
- [3] Saskia A G. Microwave chemistry [J]. Chemical Society Reviews, 1997, 26: 233-238.
- [4] 孙德坤, 郑福萍, 姜维鸿, 等. 微波法煅烧硫酸工业钒催化剂[J]. 江苏化工, 2003, 31(3): 38-40.
- [5] 施燕飞, 石金莲. 钒催化剂生产过程中微波煅烧实验与性能研究[J]. 化学工业与工程技术, 2001, 21(4): 10-11.
- [6] Kenney C N. Oxidation reaction [J]. Catalysis Reviews, 1975, 11(2): 209-213.
- [7] Petrushina I M. Electrochemical promotion of sulfur dioxide catalytic oxidation [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(8): 3010-3010. ■

第十一届世界制药原料中国展

暨 2011 世界制药机械、包装设备与材料中国展将于 6 月隆重开幕

2011年6月21—23日,由中国医药保健品进出口商会和欧洲博闻展览咨询有限公司主办,上海博华国际展览有限公司协办的“第十一届世界制药原料中国展”暨“2011世界制药机械、包装设备与材料中国展”即将在上海浦东国际博览中心开幕。届时,千家展商、万名专业采购商将齐聚展会,展会汇集医药市场最前沿的信息,呈现一个全方位的一站式的制药工业贸易平台。

2010年,我国医药对外贸易整体上延续了2009年以来的增长势头,进出口额累计达601.97亿美元,同比增长24.57%,已恢复危机前的水平。2010年西药原料药总体量价齐升,主流市场均衡发展。预计2011年原料药出口将

由快速恢复性增长转向稳定增长,增长的动力来自于欧美市场份额的继续扩大和新兴市场的需求增长,增幅有望保持在20%左右。

行业的强劲恢复和稳定发展,给世界制药原料中国展提供了良好的发展契机。即将开幕的第十一届世界制药原料中国展预计展出面积达到75 000 m²,将有来自20多个国家和地区的1 500余家企业参展,包括众多的国内外知名医药企业如默克(Merck)、罗盖特(Roquette)、华药、石药、海正等。为了满足广大展商的参展需求,展会主办方增加了3个室外馆。(王静)