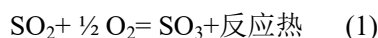


利用原位表征技术深入研究硫酸催化机理

托普索公司

托普索公司的 K.Christensen, F.Cavalca, P.Beato 以及 S.Helveg 利用先进的原位表征技术研究纳米级催化剂的反应机理，在促进工业硫酸催化剂的生产方面取得了最新的成果。

催化剂的主要作用是在自身不被消耗的前提下提升化学反应速率。同样基于这一原理的钒基硫酸催化剂在硫酸工业的 SO_2 催化氧化过程中已经拥有超过 50 年的应用历史。



一般来说，催化剂是一个动态变化的系统，它的化学组成和纳米结构的特征取决于反应气的组成、温度和压力。因此，在硫酸装置的 SO_2 转化器中，各床装填的催化剂的特性和结构也是有所区别的。即使是同一种型号的催化剂，装填在不同床层中，其特性也会发生变化。这一点可以在装置停车检修时得到验证：随着停车程序的不同，催化剂的颜色也会有些差异。此外，如果进气组成、装置负荷、床层温度发生变化，催化剂也会发生相应的变化以适应当前工况。因反应温度的不同，这个过程从几分钟到几天不等。

托普索作为专业的催化剂制造商，一直以来都致力于对工业催化机理的研究，并着力开发出性能更优良的催化剂来改善硫酸工业的生产效率。本文中，托普索展示了最新的原位表征技术应用于实验室和硫酸装置时所取得的研究成果，有助于我们对催化剂在实际反应中的特性有更多的了解。

1 背景

工业用硫酸催化剂是将 V_2O_5 溶解于碱金属焦硫酸盐后负载于惰性硅载体上。载体的原料通常是硅藻土，催化剂一般含 2-5wt% 的钒，每摩尔钒配比 2-5 摩尔碱金属作为助剂，一般是钾、钠或者铯。催化剂的外形主要有柱型，环型和菊型。

硫酸催化剂是液相负载型（SLP）催化剂， SO_2 的氧化反应是在由活性组分构成的载体内表面液膜中发生的。碱金属助剂的作用是生成低熔点的焦硫酸盐，从而溶解钒氧化物。

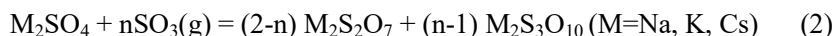


图 1 托普索公司雏菊型催化剂

在操作条件下，SO₂是以碱金属焦硫酸盐的形式存在的，但如果将催化剂用热空气处理足够长的时间后，催化剂的重量会减轻 10%，这是由于 SO₂/SO₃ 逐渐从碱金属硫酸盐 M₂SO₄ 中解吸出来。1948 年 Topsoe 和 Nielsen 共同证实了硫酸催化剂中熔融物的催化活性，他们在柱状反应器中装填拉西环催化剂，助剂为溶解了 14wt%V₂O₅ 的钾焦硫酸盐，并以此为基础得到了很高的 SO₃ 生成率。尽管此后科学家进行了诸多基于催化化学和反应机理的研究，但是 SO₂ 催化氧化的核心机理仍然有很多细节尚未解释清楚。

多年以来，业界认为硫酸催化机理包括四价钒的消耗和重新氧化为五价钒两个过程。然而 1968-1973 年 Boreskov 和同事通过瞬态动力学研究发现实验数据与之前假设的氧化还原机理并不相符。例如 SO₂ 的氧化速率远高于四价钒的消耗速率。随后人们经过很多研究发现，包含了五价钒的一系列反应是决定性的反应机理。

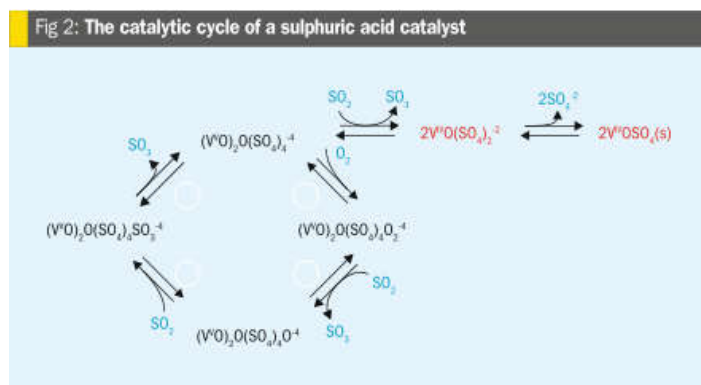


图 2 硫酸催化剂的催化氧化反应机理

然而，四价钒对催化剂的活性同样起到了重要作用，这是因为在活性组分的熔融态当中四价钒和五价钒存在着平衡反应。在温度较低，SO₂ 分压较大时，四价钒会逐渐增多。当温度低于 500℃ 时，一部分五价钒会逐渐冷凝为四价钒，若温度继续降低，这种冷凝作用会使催化剂逐渐丧失反应活性。当温度降至 300-350℃ 时，催化剂完全失活。这个过程并不是永久性的，而是可以视为催化剂随气相组分和温度不同而发生的动态可逆变化。

要理解催化剂在熔融态下的复杂反应机理是一项非常有挑战性的工作，这就对催化剂的表征技术提出了更高的要求。然而，催化剂在实际反应中是动态变化的，这就增加了表征的难度。早期的原位表征技术主要是在常规温度、空气或者工艺气体或者真空条件下进行测量的，这有可能导致错误的结论。因此，我们迫切需要更先进的原位表征技术。如今，我们已经引入了全新的科学手段，在后面的篇幅中将展示托普索公司的最新研究成果。

2 活性相动力学

催化剂熔融物占催化剂总重的 20-40%，而且在操作温度下具有很大的流动性。而在低温时，活性组分是以固态的钒氧化物和硫酸盐的形式存在于载体的内表面上，因此在低温条件下并不能

揭示催化剂的反应机理。图 3 中的柱状骨架是由硅藻土为原料制成的载体。

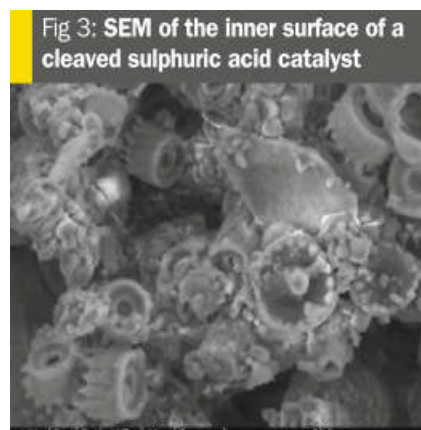


图 3 电镜扫描下的催化剂内部结构

当加热并通入 $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_3$ 混合气体时，硫酸盐与 SO_3 反应生成焦硫酸盐。这个反应促成了活性组分的熔融及其在载体上的重新分布。由于毛细管作用，液相主要还是分布于载体的孔隙中。图 4 显示了这种重新分布的过程。在这个实验当中，多孔的载体预先将其中的一端在适当含量的 V、K 和 Na 的溶液中浸渍 30 秒，然后依次放入反应器中。

将催化剂放在 400°C 的空气中煅烧 15 分钟，肉眼检查后用 SEM 和 EDX 检测，结果显示其中一端含有 V、K 和 Na，而另一端没有这些组分（图 4a）。随后，在玻璃管反应器中通入 10% SO_2 和 10% O_2 的混合气，在 500°C 下反应 3 天。经过这一步处理后，通过实际观察和 EDX 检测发现，活性组分能够移动到另一端，同时发现催化剂的活性提升了 50%。（图 4b）。

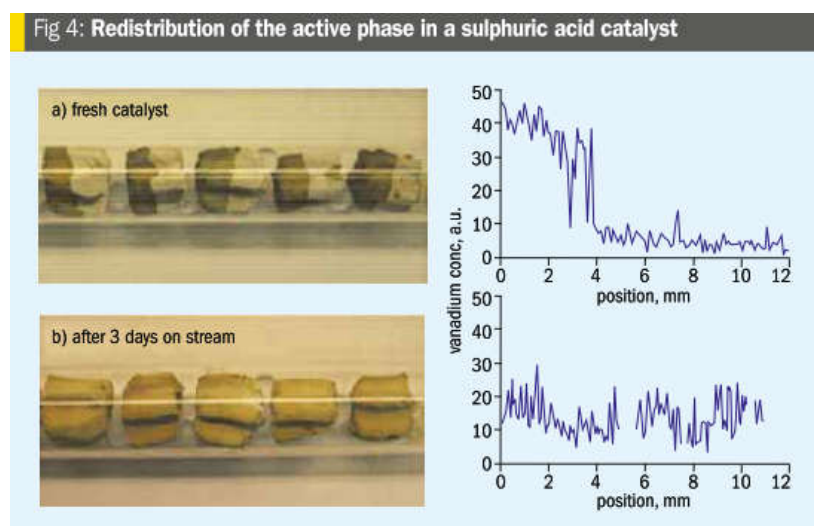


图 4 催化剂活性组分的再分布

2.1 原位透射电镜（TEM）

上述实验明确证实了硫酸催化剂中活性组分的迁移。为了进一步直接观察反应当中的催化剂并获取熔体动态分布的最直接数据。我们引入了包括透射电镜（TEM）在内的最新的原位表征

技术，以便直接观察到硫酸催化剂与 SO_2/O_2 混合气在 600°C 下的反应，并得到高分辨率的图像。这种方法使我们能对诸如模拟转化器开车等过程产生前所未有的了解。

由于微米和纳米级的工业催化剂在性能上有很大区别，因此在初步的研究中我们将采取一种行之有效的方法。将直径为 100nm 的二氧化硅小球浸渍在由钒氧化物和碱金属焦硫酸盐组成的混合溶液中。混合溶液的组成为钒含量 $4.2\text{wt}\%$ ，摩尔比 $\text{K}/\text{V}=3.5$ ， $\text{Cs}/\text{V}=0.4$ 。将新鲜催化剂的样品在真空下用 Philips CM300 透射电镜 (TEM) (大约 10^{-9}bar) 观察，用 TIETZ F-114 电荷耦合装置 (CCD) 捕捉图像。在 TEM 捕捉图像时采用 GIF 技术，电子能量损失光谱 (EELS) 和能量过滤透射电镜 (EFTEM)。图 5 显示了 TEM 和 EFTEM 的检测结果，从图中可以看出新鲜催化剂的活性相分布很集中 (图 5 红色圈中的部位)。扫描透射电子显微镜 (STEM) 图像和 EELS 检测显示 (图 6) 钒可能分布于硅球之间的接触部位 (从 20 \AA 到 150 \AA)。这些技术的联合运用证实能够在纳米尺度上标示出钒氧化物的相态。

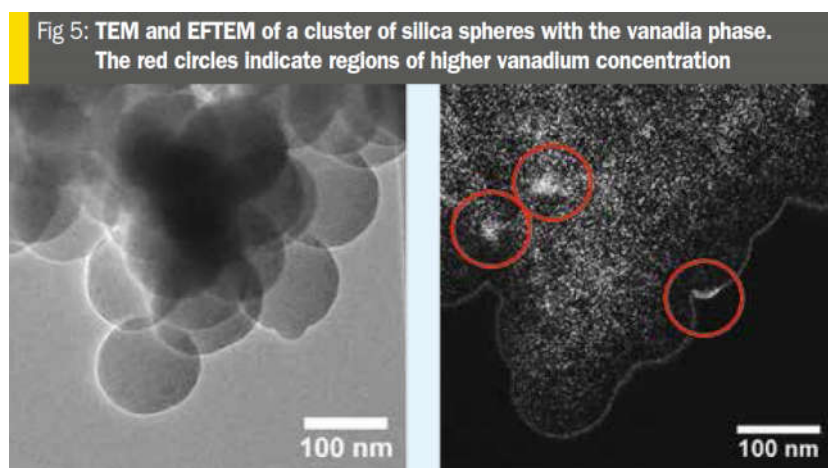


图 5 TEM 和 EFTEM 下含钒活性相硅球的捕捉图像，右图红色圆圈表明此处钒含量较高。

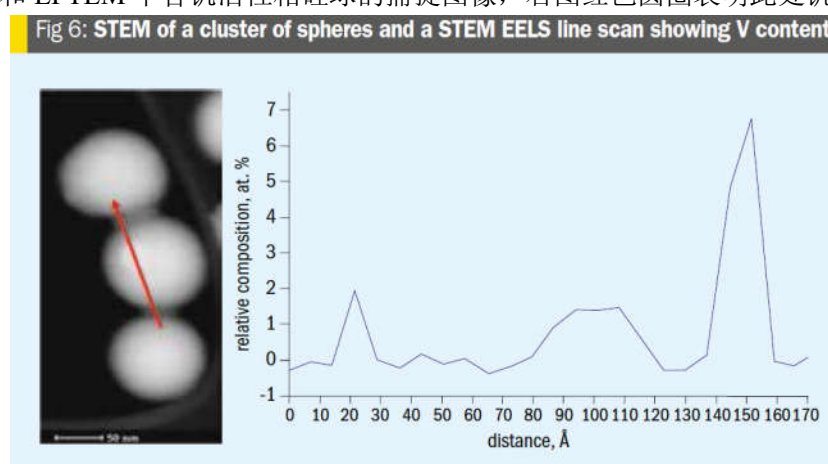


图 6 STEM 显示的球体及 STEM EELS 获取的钒含量

鉴于 TEM 通常是在环境温度以及低气压下 (约 10^{-9}bar) 测量的，CM300 型 TEM 通常会装配一个真空泵系统以使催化剂样品能与反应气在 mbar 级的压力、 600°C 下进行反应，同时能够进

行原子级的监测。要注意，这台显微镜是一台通用设备，为了避免交叉污染以及硫对显微镜内部器件的腐蚀，最好只用于含硫气体反应的监测，例如加氢脱硫和硫酸催化剂等。

最近的研究中，实验人员将一些粉碎后的催化剂样品装在微电子机械系统（MEMS）加热器上置于电镜下，先检查初始的真空密封性，然后通入 50%SO₂ 和 50%O₂ 的混合气，总压为 10mbar。尽管这个压力和工业级反应器的实际操作压力 1.1-1.4bar 相比还是偏低，但是这一压差已经比之前用显微镜直接观察相比缩小了很多。事实上，5mbar 的 SO₂ 分压下，已经足够使催化剂处于焦硫酸盐形态。通过其他外部有效手段检测发现，这一过程中电子束对测量的影响可以忽略不计。

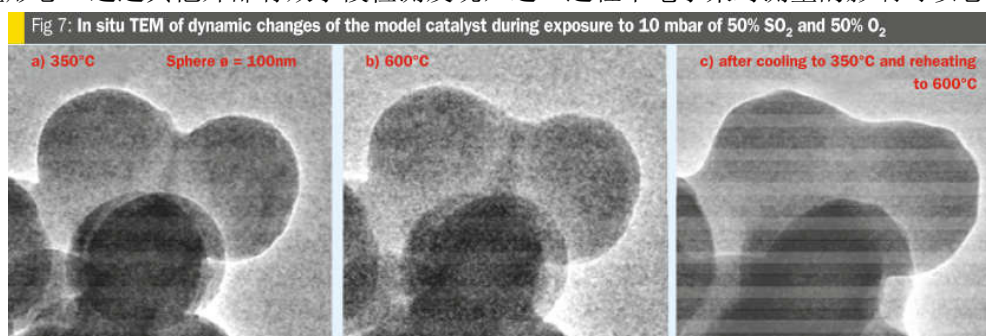


图 7 将催化剂样品通以 10mbar，含 50%SO₂ 和 50%O₂ 烟气，TEM 获取的催化剂动态变化。

图 7 是将催化剂初次升温时观察到的一些图片。当温度升至 350°C 时，TEM 图像显示催化剂的纳米结构和初始基本保持一致(图 7a)。继续升温后催化剂的纳米结构发生明显的动态改变。图 7b 显示，当温度升至 600°C 时，催化剂发生了熔体的变化，这种现象与工业催化时一床底部硫酸催化剂的实际工作状态是一致的。本次实验在将催化剂冷却至 350°C 并二次升温至 600°C 时观察到了一些更为显著的变化。实验过程中连续采集的诸多图像就如电影般地显示了催化剂液相重新分布的状况，为我们提供了前所未有的生动画面。通过这种实时动态的监测手段，能够得到硫酸催化剂的液相特性以及熔体的动态分布。此外，我们还可以将这些结果与原位拉曼得到的反应物组成和催化活性数据结合起来，得到更深刻的结论。

2.2 液相负载以及防尘

由催化剂活性组分动态研究中得到的一条结论是：催化剂置于反应条件时，经过一定时间后，熔融态的活性组分会根据载体-活性组分-反应气在当前温度和气相组成下的最小自由能而发生动态分布。上述特性可以通过观察硅颗粒的接触点活性组分的累积而反映出来。在稳态下，这种分布取决于含硅载体的纳米结构特性，例如润湿性、表面张力以及载体形态。设计催化剂时还应该考虑液相负载型催化剂的活性组分负载量。图 8 显示了负载量发生变化时，在 10%SO₂，10%O₂，500°C 下所测得的催化剂活性。低负载量时，催化剂活性随着负载量增加而增大（负载量主要指钒含量）。但是当负载量超过一定数值时，催化活性反而会降低。这是因为负载量过大时，气相组分在催化剂孔隙中的分布以及液相活性组分的分布均受到限制。因此，在任何给定的活性组成以及操作条件下，存在着一个最优的负载量，由此也可看出，钒的含量并不是越高越好。

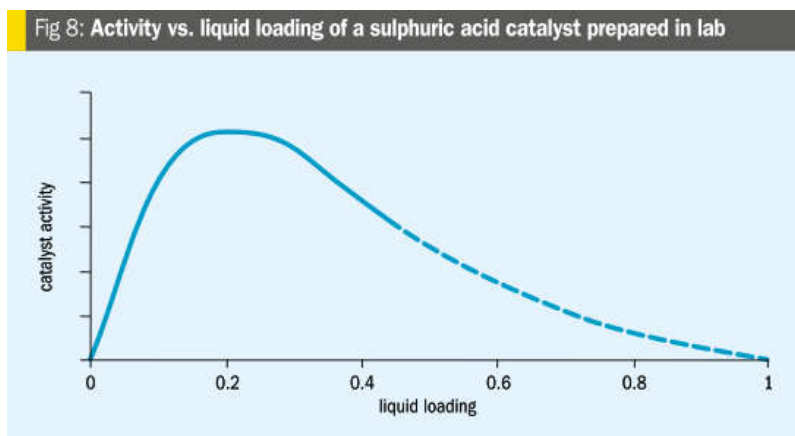


图 8 液相负载量与催化剂活性之间的变化关系

由于毛细管作用，催化剂的熔融态活性组分通常都分布在催化剂的微孔中；但是当催化剂被灰尘覆盖时，尤其是某些表面积较大的灰尘微粒，活性组分会移动到灰尘微粒的孔隙中从而造成钒和碱金属的流失，刚开始时也许活性不会显著降低，但是随着灰尘量的增多，活性组分逐渐流失，最终使催化剂活性显著降低，不得不更换。（图 9）

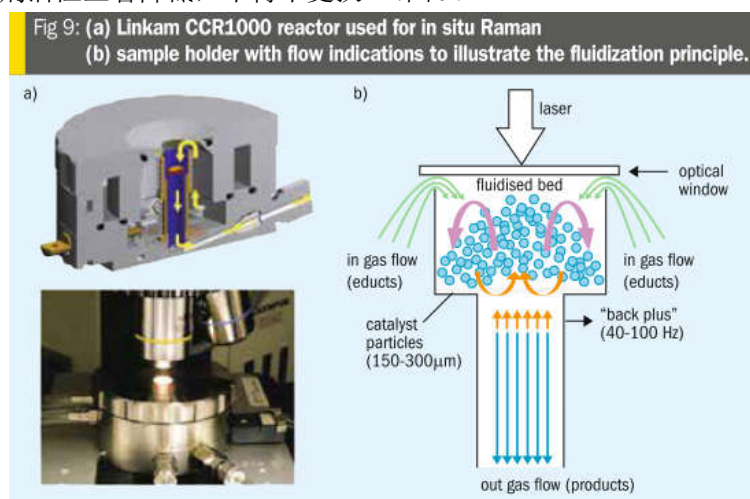


图 9 a 用于原位表征技术的 Linkam CCR1000 反应器 b 流化床催化反应器示意图

在操作条件下，由于活性组分融化形成熔体催化剂会具备一定的粘性。在工业生产时，灰尘会在 SO_2 转化器一床顶部 10-15cm 的催化剂中逐渐黏附累积。依据灰尘的含量，粒径分布，孔隙率以及催化剂本身缺陷的不同，最终都会导致床层压降随着时间而增加，从而需要停车对催化剂进行筛分处理。延长催化剂筛分周期的一个办法是在一床催化剂顶部装填 10-15cm 高度的 25mm 大菊型 VK38。这种 VK38 的尺寸和孔隙率更大，使得灰尘能够进入催化剂床层较深处，而不是仅仅聚集在床层顶部。随着熔体被灰尘逐渐消耗，催化剂的粘性会逐渐降低，因此经过几次筛分后应该对顶部的防尘催化剂进行更换。

3 催化剂的化学组成和颜色

因钒的五价氧化物的存在，通常情况下硫酸催化剂为黄色、金色或桔黄色。如果钒转变为四

价，催化剂会变为绿色，灰绿色或者是灰蓝色。当催化剂置于不同烟气中时，其颜色也会相应变化。因此，催化剂的颜色不能作为判断它在反应器中活性的依据。催化剂的组成会随着反应气的组成和温度而发生变化，图 2 中可以看到此时四价和五价钒存在着平衡反应，反应器中的催化剂颜色会随之而发生改变。

3.1 原位拉曼

为了研究硫酸催化剂在实际反应中的化学变化，采用一种先进的原位拉曼光谱进行检测，不仅能得到催化剂的化学组成也能直观地看到催化剂的实际状况。激光拉曼光谱仪能测得振动光谱，从而反映样品中的化学键。原位拉曼光谱能够实时检测反应时催化剂结构发生的分子级变化。避免激光诱导加热效应对拉曼光谱尤为重要，这种效应甚至可能导致样品的热降解。为了解决这一问题，我们采用一种新技术，将样品放置于一种小的流化床反应器中并严格控制温度在设定的范围内。（图 9）

为模拟转化器开车的环境，拉曼反应器内安装 150-300um 的滤网，上置粉碎后的 VK38 催化剂。

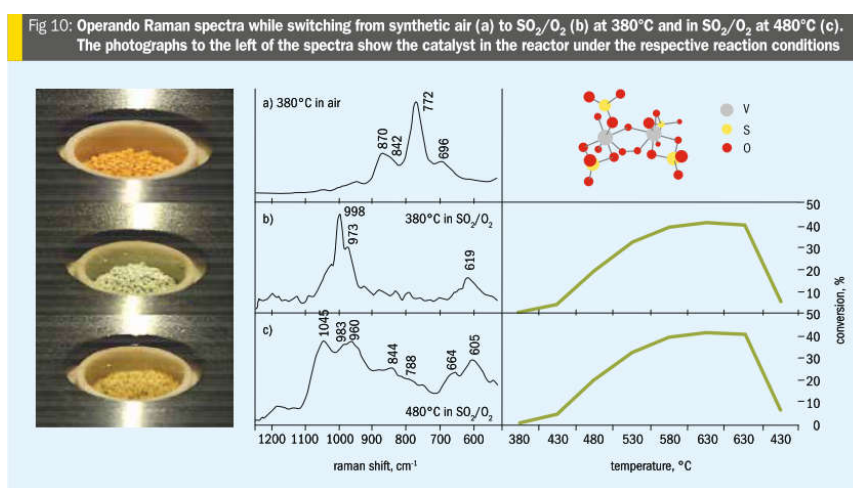


图 10 操作烟气条件下的催化剂颜色的变化

首先，将该流化床反应器在 1atm 下加热至 380°C。此时催化剂呈黄色或桔黄色，图 10a 是对应的拉曼谱图，显示了五价钒的二聚物的特征峰，其反应式在图 2 中可以看到。图 10a 中，860 和 770 cm^{-1} 的两个峰是 V-O-S 和 V-O-V 的特征峰，同时也是催化剂活性的特征。图中没有出现氧钒基的特征峰 ($\sim 1040\text{cm}^{-1}$) 显示了催化剂在此条件下的延展聚合特性。

然后，将反应进气切换至 380°C 的 10%SO₂、10%O₂ 和氮气的混合气，此时对应的谱图是图 10b，催化剂逐渐变为绿色。拉曼谱图显示催化剂的组成变化，钒酸盐聚合物逐渐变为结构规整的 (VO)₃(SO₄)₅⁴⁺ 离子，这一反应使得钒从五价变为四价。此时红外检测到 SO₂ 转化率是非常低的。随着温度升至 480°C，可以观察到转化率显著增加，而催化剂的颜色也逐步由绿色变为黄土色。图 10c 对应这一过程。对应的拉曼谱图中，1043 cm^{-1} 处有五价钒的特征峰，940 和 985 cm^{-1} 之间

排列有较宽的两个峰，665 和 605 cm^{-1} 处也有两个峰，这是 SO_4 配体在不同的钒的含氧硫酸盐的特征。

仔细分析这一图谱，我们可以推断出 VK38 在 480 $^{\circ}\text{C}$ 下的活性组分和钒的含氧硫酸盐的单体和二聚体密切相关。

3.2 工业硫酸催化剂的颜色

以上研究操作条件下催化剂的组成和颜色与反应温度、反应气组成密切相关。催化剂初始时都含五价钒，所以颜色为黄色或桔黄色。当催化剂被装入反应器并在低温下通入较高分压的 SO_2 时，钒逐渐变为四价，催化剂颜色也会相应地变为蓝绿色。在转化器停车时，随着停车程序和吹扫气体的不同，催化剂的颜色也会有所区别，此外催化剂在储藏中的颜色也可能会有所不同。转化器正常反应时，一床顶部的催化剂应为绿色，如果在停车时催化剂尚在高温的情况下通入空气，钒会被氧化为五价，催化剂就会变为黄色。图 11 显示了在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下通入空气反应 24 小时之后，工业用硫酸催化剂是如何由绿色变为黄色。

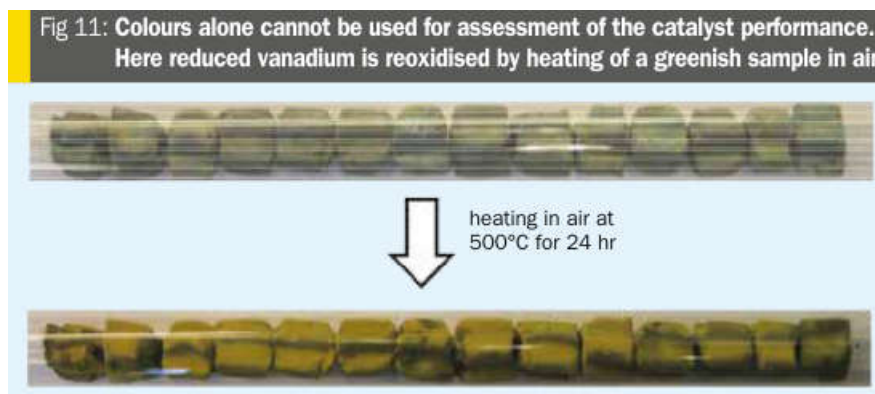


图 11 500 $^{\circ}\text{C}$ 下通入空气反应 24 小时之后，工业用硫酸催化剂颜色的变化。

3.3 优化催化剂设计

催化反应速率受到很多因素的制约：外扩散，热传递，内扩散以及本征反应速率。对于低温下的硫酸催化反应而言，主要的限制因素是本征反应速率。而本征反应速率又取决于起催化作用的熔体化学物质、它在载体上的分布，以及反应气在熔融物中的溶解和传输速度。诸如上面提到的最新原位表征技术能帮助我们得到很有价值的关于本征反应速率决定机理的检测数据，同时也有助于托普索公司开发更先进高效的工业催化剂。

例如将硫酸催化剂中的钾盐钠盐用含铯硫酸盐替代，就开发出了铯促进型催化剂 VK59 和 VK69。这一改进显著增强了催化剂在较低反应温度下的活性，允许更低的进气温度，也有助于减少 SO_2 的排放量。此外，通过研究发现了工业硫酸催化剂中一个限制反应速率的因素：反应气在活性组分间的传递。为此托普索采用最新的 LEAP5TM 技术开发出了 VK-701 催化剂，提高五价钒的含量从而影响本征反应机理，改变载体的表面特性，优化高 SO_3 含量时的活性组成，这些手段极大地提升了催化剂的活性。

4 结论

催化剂是随着所处的操作环境而变化的动态系统。因此原位表征技术对于检测在特定温度、压力和进气组成下催化剂的真实反映数据是非常必要的。硫酸催化剂是液相负载型催化剂，所以这一点对于硫酸催化剂来讲尤为重要。为了检测催化剂在反应时的真实情况，托普索引入了拉曼光谱、高分辨率电子扫描显微镜等最新的原位表征技术，能够检测到最高 600°C 下催化剂与 $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_3$ 混合气的反应状况。这为硫酸催化剂的研究提供了非常宝贵的资料。

原位 TEM 与实验级结果相结合可以看到 SO_3 是如何从活性中心解吸的。通过高分辨率的 TEM 图像可以得到催化剂动态变化的情况，最终的润湿特性以及熔融组分的分布。原位拉曼则有助于我们观察模拟反应器开车时催化剂的颜色与催化剂化学组成和 SO_2 转化率的关系。实验显示了 380°C 下通入 SO_2/O_2 时催化剂里的钒从五价变为四价。温度升至 480°C 时，钒重新被氧化为五价。实验得到的谱图证实工业用 VK38 催化剂在 480°C 下的活性组分取决于钒氧硫酸盐的单体和多聚物的动态平衡。

本文中的实验证实了硫酸催化剂中熔融态活性组分的分布，互相之间的反应，物理状态和整体组成均对活性有不同程度的影响。通过原位表征获得的数据对于解释工业催化剂的宏观现象例如催化剂的颜色，氧化状态，活性组分的传递，由灰尘引起的活性衰减，压降的增加以及反应活性等同样有重要意义。