



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117800832 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 02

(21) 申请号 202311528066.3

(22) 申请日 2023.11.16

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司

地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区  
迎春街20号

(72) 发明人 阎成友 尚俊龙 杜乃旭 张须苗

郝琦 宋明明

(51) Int. Cl.

C07C 51/41 (2006.01)

C07C 53/10 (2006.01)

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 51/42 (2006.01)

C07C 51/487 (2006.01)

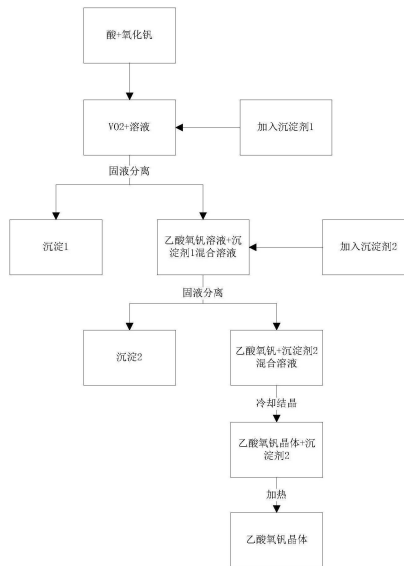
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种乙酸氧钒晶体的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种乙酸氧钒晶体的制备方法,包括以下步骤:步骤1、加酸溶解氧化钒获得 $VO^{2+}$ 溶液;步骤2、向 $VO^{2+}$ 溶液加入 $CH_3COOH$ 得到混合溶液;步骤3、向步骤2所述混合溶液中加入过量第一沉淀剂去除步骤1中的酸根离子,并进行固液分离得到粗品乙酸氧钒溶液;步骤4、向步骤3所述粗品乙酸氧钒溶液中加入过量第二沉淀剂去除第一沉淀剂引入的杂质离子,固液分离得到混合溶液;步骤5、将步骤4所述混合溶液加热浓缩、冷却结晶,得到混合物;步骤6、加热步骤5所述混合物使第二沉淀剂分解,得到乙酸氧钒晶体。该方法步骤简单、转化率高、产品纯度高,易于乙酸氧钒晶体的工业化生产。



1. 一种乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
步骤1、加酸溶解氧化钒获得 $\text{VO}^{2+}$ 溶液;  
步骤2、向 $\text{VO}^{2+}$ 溶液加入 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 得到混合溶液;  
步骤3、向步骤2所述混合溶液中加入过量第一沉淀剂去除步骤1中的酸根离子,并进行固液分离得到粗品乙酸氧钒溶液;  
步骤4、向步骤3所述粗品乙酸氧钒溶液中加入过量第二沉淀剂去除第一沉淀剂引入的杂质离子,固液分离得到混合溶液;  
步骤5、将步骤4所述混合溶液加热浓缩、冷却结晶,得到混合物;  
步骤6、加热步骤5所述混合物使第二沉淀剂分解,得到乙酸氧钒晶体。
2. 根据权利要求1所述乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤1所述氧化钒为 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{VO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_3$ 中的一种或多种。
3. 根据权利要求1所述乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤1所述酸为 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和柠檬酸中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤1所述 $\text{VO}^{2+}$ 溶液中V离子浓度为 $1 \sim 4\text{mol/L}$ ,游离酸 $\geq 0.25\text{mol/L}$ 。
5. 根据权利要求1所述乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤2中 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 按摩尔比 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{VO}^{2+}:2 \sim 4$ 加入。
6. 根据权利要求1所述乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤3中的第一沉淀剂为氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙、氯化钙、硝酸钡和硝酸银中的一种或多种;和/或,步骤4中第二沉淀剂为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和/或柠檬酸。
7. 根据权利要求1所述乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤3中第一沉淀剂加入量为 $0.1 \sim 1.0\text{mol/L}$ 。
8. 根据权利要求1所述乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤4中第二沉淀剂加入量为 $0.1 \sim 1.0\text{mol/L}$ 。
9. 根据权利要求1所述乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤5中加热温度为 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ ,浓缩后V离子浓度为 $2 \sim 8\text{mol/L}$ 。
10. 根据权利要求1所述乙酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤6中加热温度为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ,加热时间为 $0.5 \sim 5\text{h}$ 。

## 一种乙酸氧钒晶体的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及乙酸氧钒技术,尤其涉及一种乙酸氧钒晶体的制备方法。

### 背景技术

[0002] 化学工业中,钒的化合物主要应用于合金材料、催化剂、陶瓷着色剂、显影剂、干燥剂及储能电池等领域。乙酸氧钒( $\text{VO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )作为一种常见的有机钒化合物被广泛用作氧化催化剂、催化剂前驱体、医药中间体等。

[0003] 专利CN103159706A采用乙酸氧钒催化制备 $\gamma$ -丁内酯, $\gamma$ -丁内酯主要应用于工业的溶剂、稀释剂、固化剂等。

[0004] 专利CN108084012A采用乙酸氧钒催化制备己二酸,己二酸是最重要的脂肪族二元酸,被广泛用于化学品合成、医药和食品工业。

[0005] 现有文献资料鲜有介绍乙酸氧钒晶体的制备方法,本专利弥补乙酸氧钒晶体制备技术空白。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于,针对上述问题,提出一种乙酸氧钒晶体的制备方法,该方法步骤简单、转化率高、产品纯度高,易于乙酸氧钒晶体的工业化生产。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种乙酸氧钒晶体的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤1、加酸溶解氧化钒获得 $\text{VO}^{2+}$ 溶液;

[0009] 步骤2、向 $\text{VO}^{2+}$ 溶液加入 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 得到混合溶液( $\text{VO}^{2+}$ 和 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 混合溶液);

[0010] 步骤3、向步骤2所述混合溶液中加入过量第一沉淀剂去除步骤1中的酸根离子,并进行固液分离得到粗品乙酸氧钒溶液;

[0011] 步骤4、向步骤3所述粗品乙酸氧钒溶液中加入过量第二沉淀剂去除第一沉淀剂引入的杂质离子,固液分离得到混合溶液(乙酸氧钒和第二沉淀剂的混合溶液)。

[0012] 步骤5、将步骤4所述混合溶液加热浓缩、冷却结晶,得到混合物(乙酸氧钒晶体和第二沉淀剂的混合物)。

[0013] 步骤6、加热步骤5所述混合物使第二沉淀剂分解,得到乙酸氧钒晶体。

[0014] 进一步地,步骤1所述氧化钒为 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{VO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_3$ 中的一种或多种。

[0015] 进一步地,步骤1所述酸为 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和柠檬酸中的一种或多种。

[0016] 进一步地,步骤1所述 $\text{VO}^{2+}$ 溶液中V离子浓度为1~4mol/L,优选2~4mol/L,游离酸 $\geq 0.25\text{mol/L}$ ,优选0.25~1mol/L,过量的酸能保证钒的溶出率。

[0017] 进一步地,步骤2中 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 按摩尔比 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{VO}^{2+}=2\sim 4$ 加入,优选为2~2.5。

[0018] 进一步地,步骤3中的第一沉淀剂为氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙、氯化钙、硝酸钡和硝酸银中的一种或多种。

[0019] 进一步地,步骤3中第一沉淀剂加入量为0.1~1.0mol/L,优选为0.25~0.75mol/L。

L。

[0020] 进一步地,步骤4中第二沉淀剂为 $H_2C_2O_4$ 和/或柠檬酸。

[0021] 进一步地,步骤4中第二沉淀剂加入量为 $0.1 \sim 1.0 \text{mol/L}$ ,优选为 $0.25 \sim 0.75 \text{mol/L}$ 。

[0022] 进一步地,步骤5中加热温度为 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ ,优选 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ ,浓缩后V离子浓度为 $2 \sim 8 \text{mol/L}$ ,优选 $4 \sim 6 \text{mol/L}$ 。

[0023] 进一步地,步骤6中加热温度为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ,优选 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ ,加热时间为 $0.5 \sim 5 \text{h}$ ,优选 $0.5 \sim 2 \text{h}$ 。

[0024] 本发明的另一个目的还公开了一种乙酸氧钒晶体,采用上述方法制备而成。

[0025] 进一步地,所述乙酸氧钒晶体中V: $CH_3COO^-$ 摩尔比为1:2。

[0026] 本发明一种乙酸氧钒晶体的制备方法,与现有技术相比较具有以下优点:

[0027] 1) 本发明公开了一种乙酸氧钒晶体的制备技术,其主要制备原理包含:

[0028] 1.1) 采用第一沉淀剂(氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙、氯化钙、硝酸钡和硝酸银中的一种或多种)去除制备 $VO^{2+}$ 过程引入的酸根离子,得到粗品的乙酸氧钒;

[0029] 1.2) 采用一种加热可分解的第二沉淀剂( $H_2C_2O_4$ 和/或柠檬酸)去除第一沉淀剂引入的杂质金属离子;

[0030] 1.3) 将1.2)得到的乙酸氧钒溶液加热蒸发、冷却结晶,将乙酸氧钒和第二沉淀剂进行初步分离;

[0031] 1.4) 将1.3)得到的晶体进行加热,促使晶体夹带的第二沉淀剂彻底分解,得到乙酸氧钒晶体。

[0032] 2) 本发明采用沉淀、加热分解方法将原料中引入的酸根、沉淀剂与乙酸氧钒分离,降低了杂质引入,最大限度保证了产品的品质。

[0033] 3) 本发明所述方法步骤简单、科学、合理、且无污染,能实现乙酸氧钒晶体工业化生产。

## 附图说明

[0034] 图1为乙酸氧钒晶体工艺流程图;

[0035] 图2为实施例1乙酸氧钒晶体的XRD图。

## 具体实施方式

[0036] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例公开了一种乙酸氧钒晶体的方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0039] 步骤1、采用 $H_2SO_4$ 溶解 $VO_2$ ,得到1L的 $VOSO_4$ 溶液, $VOSO_4$ 溶液中V离子浓度为 $3.0 \text{mol/L}$ , $C(H_2SO_4)$ 为 $0.25 \text{mol/L}$ ,过量的 $H_2SO_4$ 能保证钒的溶出率;

[0040] 步骤2、向步骤1中的 $VOSO_4$ 溶液中加入冰醋酸 $CH_3COOH$  343ml,混合均匀;

[0041] 步骤3、向步骤2中 $VOSO_4$ 和 $CH_3COOH$ 的混合溶液中加入硝酸钡979g,过滤得到 $BaSO_4$ 固体和 $VO(CH_3COO)_2$ 溶液;

[0042] 步骤4、向 $VO(CH_3COO)_2$ 溶液中加入二水草酸126g,将溶液中富余的 $Ba^{2+}$ 转化成

BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>沉淀,并进行固液分离的得到混合溶液;

[0043] 步骤5、将步骤4混合溶液在100℃条件下加热浓缩至V离子浓度为4.2mol/L后室温冷却结晶,固液分离得到VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体;

[0044] 步骤6、将VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体在180℃条件下干燥0.75h,得到VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体;

[0045] 步骤6中VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体进行XRD测试,如图2。

[0046] 步骤6中VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体含量检测,如表1。

[0047] 表1.VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体测试结果

| V (%)  | CH <sub>3</sub> COO (%) | S (%)  | Ca (%) | K (%)  | Na (%) |
|--------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 26.89  | 72.11                   | 0.0126 | 0.0109 | 0.0032 | 0.0024 |
| Al (%) | Mo (%)                  | Mg (%) | Si (%) | Fe (%) | Ba (%) |
| 0.0046 | 0.0022                  | 0.0001 | 0.0009 | 0.0020 | 0.0001 |

[0049] 实施例2

[0050] 本实施例公开了一种乙酸氧钒晶体的方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0051] 步骤1、采用HCl溶解V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,配制1L正极VOCl<sub>2</sub>溶液,溶液中V离子浓度为3.6mol/L,C(Cl<sup>-</sup>)为7.7mol/L;

[0052] 步骤2、向步骤1中的VOCl<sub>2</sub>溶液中加入冰醋酸CH<sub>3</sub>COOH 411ml,混合均匀;

[0053] 步骤3、向步骤2中的VOCl<sub>2</sub>和CH<sub>3</sub>COOH的混合溶液中加入AgNO<sub>3</sub>782g,过滤得到AgCl固体和VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>溶液;

[0054] 步骤4、向VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>溶液中加入二水草酸32g,将溶液中富余的Ag<sup>+</sup>转化成Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>沉淀,并进行固液分离;

[0055] 步骤5、将步骤4VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>溶液在80℃条件下加热浓缩至4.6mol/L后室温冷却结晶,固液分离得到VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体;

[0056] 步骤6、将VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体在160℃条件下干燥1h,得到VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体。

[0057] 实施例3

[0058] 本实施例公开了一种乙酸氧钒晶体的方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0059] 步骤1、采用H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶解V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,配制1L正极VOC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液,VOC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液中V离子浓度为3.4mol/L,C(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)为3.8mol/L;

[0060] 步骤2、向步骤1中的VOC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液中加入冰醋酸389ml,混合均匀;

[0061] 步骤3、向步骤2中的VOSO<sub>4</sub>和CH<sub>3</sub>COOH的混合溶液中加入CaO 241g,过滤得到CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>固体和VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>溶液;

[0062] 步骤4、向VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>溶液中加入二水草酸63g,将溶液中富余的Ca<sup>2+</sup>转化成CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>沉淀,并进行固液分离;

[0063] 步骤5、将步骤4VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>溶液在70℃条件下加热浓缩至4.5mol/L后室温冷却结晶,固液分离得到VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体;

[0064] 步骤6、将VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体在170℃条件下干燥0.85h,得到高纯VO(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>晶体。

[0065] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术

方案的范围。

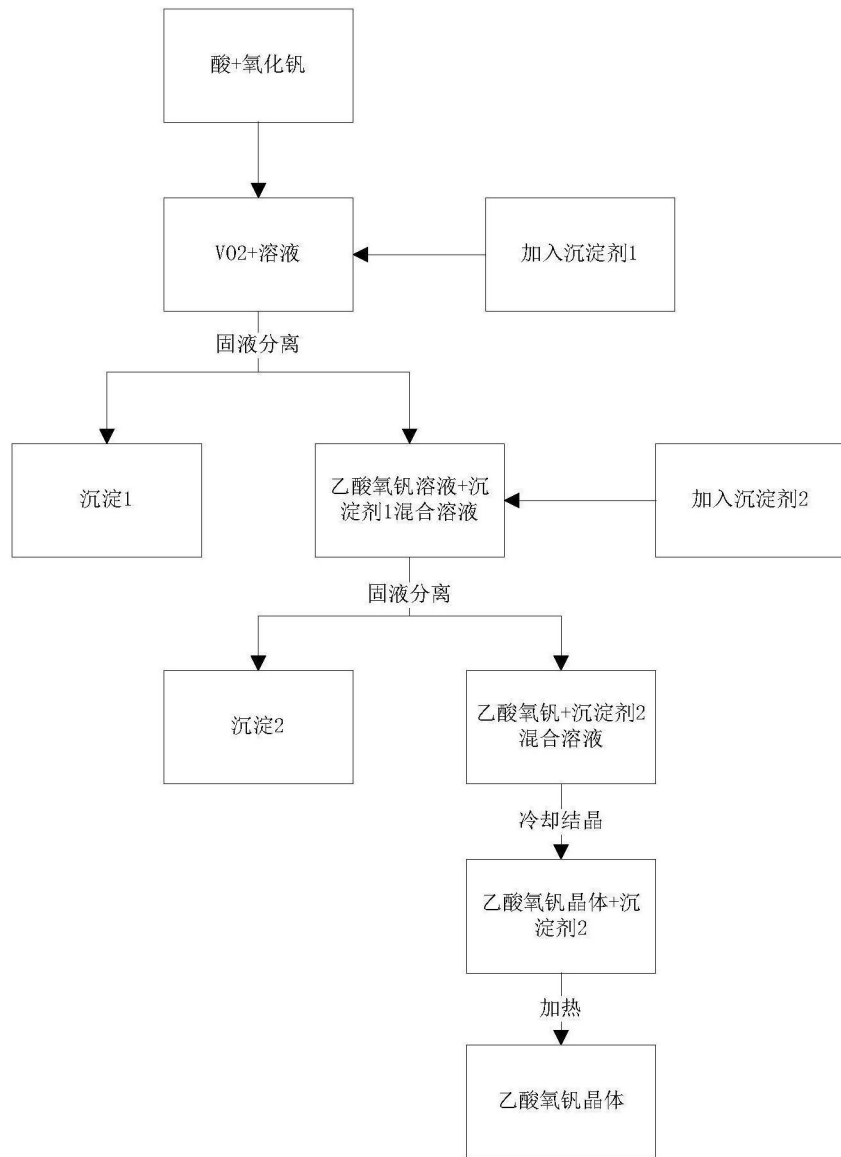


图1

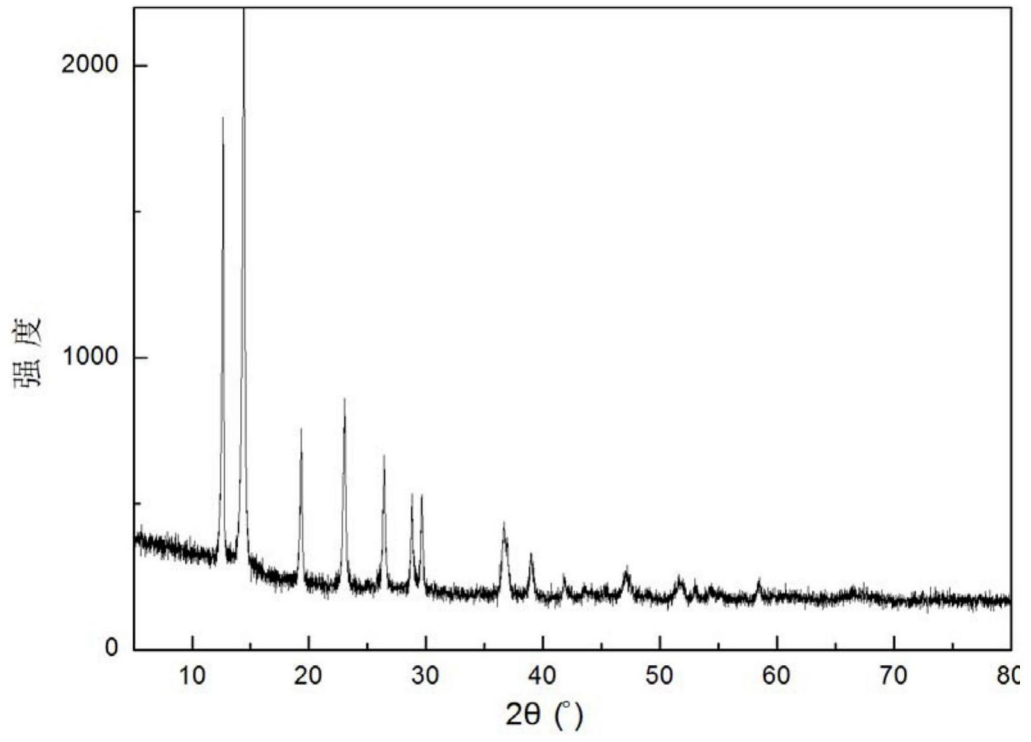


图2