

天然粘土基催化剂的制备及 HCl 氧化制氯性能

戴勇^{1,2}, 叶宏斌¹, 费兆阳¹, 陈献¹, 汤吉海¹, 崔咪芬¹, 乔旭^{1*}

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009;

2. 盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要: 分别以廉价易得的天然粘土为载体, 制得 CeCuK/高岭土、CeCuK/膨润土、CeCuK/活性白土催化剂, 并进行了 BET、XRD、Raman、H₂-TPR、ICP、SEM 等表征及 HCl 催化氧化性能研究。结果显示: CeCuK/活性白土具有较大的比表面积、孔容和平均孔径, 活性组分 CuO 晶粒在活性白土载体上分散较好; 在 3 种催化剂上 CuO 物种还原顺序为: CeCuK/活性白土 > CeCuK/膨润土 > CeCuK/高岭土; CeCuK/活性白土表现出较好的催化性能, 当反应温度为 430 ℃, HCl 的质量空速为 1.53 h⁻¹ 时, V(HCl): V(O₂) = 1:1, 催化剂上 HCl 的反应能力为 749 L · kg⁻¹ · h⁻¹。

关键词: 粘土基催化剂; 活性白土; 氯化氢; 催化氧化

中图分类号: O643

文献标志码: A

HCl 是有机氯产品生产过程中常见的一种副产物, 直接排放不仅对环境 and 人体健康造成严重危害, 而且造成氯资源的极大浪费^[1]。由副产 HCl 催化氧化法制备氯气, 是实现氯资源循环利用的绿色环保工艺, 具有广阔的应用及发展前景。HCl 氧化过程具有强腐蚀性, 因此制备耐腐蚀、且廉价的高性能催化剂, 已成为氯化氢催化氧化研究者关注的焦点。

目前已见报道的 HCl 氧化催化剂大多制备成本较高, 如 Cr₂O₃/CeO₂、RuO₂/TiO₂、RuO₂/SnO₂^[2-3]等, 限制了其大规模工业应用。我们经过多年的研究, 开发出 CeCuK 负载于 Y 分子筛的催化剂^[4-5], 并且经过 1 000 h 的稳定性实验, 活性几乎保持不变。为降低催化剂的制备成本, 寻找一种廉价易得的载体对该类催化剂的工业应用具有很大的意义。

在众多载体材料中, 天然粘土因具有比表面积大、离子交换性能和热稳定性好、价廉易得等优点, 已被广泛应用于催化领域^[6-8]。天然粘土矿物种类繁多, 其中包括蒙脱石粘土、高岭石粘土、海泡石粘土、凹凸棒石粘土等。这些粘土矿物经过无机酸处理得到的活性白土具有更好的吸附性和催化

性。我们选取了 3 种应用广泛的粘土, 包括高岭土、膨润土、活性白土, 制备出 CeCuK 负载于粘土的粘土基催化剂, 对其进行了表征并将其用于 HCl 催化氧化的性能研究。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

活性白土, 安吉中新活性白土有限公司; 高岭土, 国药集团化学试剂有限公司, 化学纯, CP; 膨润土, 上海试四赫维化工有限公司, 化学纯, CP; 硝酸铈, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸铜, AR, 上海新宝精细化工厂; 氯化钾, AR, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

采用湿混法制备粘土基催化剂: 称取一定量的硝酸铈、硝酸铜和氯化钾, 加入一定量的蒸馏水搅拌均匀, 并与一定量的粘土进行混合, 将混碾均匀的潮湿性粉末挤条成型, 在 120 ℃ 烘干 10 h, 在 550 ℃ 下煅烧 3 h, 剪切得到粒径为 3 mm 的 CeCuK/高岭土、CeCuK/膨润土、CeCuK/活性白土原颗粒催化剂, 各催化剂中 Ce、Cu、K 的质量含量均为 10%、10% 和 8.5%。

收稿日期: 2013-08-16; 修回日期: 2014-01-02。

基金项目: 1、国家科技支撑计划(2011BAE18B01); 2、江苏省基础研究计划(自然科学基金)重点项目(BK2010083); 3、江苏省科技支撑计划(BE2011830); 4、江苏省高校自然科学基金面上项目(13KJB530006); 5、中国博士后基金(2013M531340); 6、国家自然科学基金(21306089)。

作者简介: 戴勇(1975-), 男, 博士生, 主要研究方向为绿色化工。

* 通讯联系人, E-mail: qct@njut.edu.cn。

1.3 催化剂的表征

用 Optima2000DV 检测粘土的化学组成. 在日本贝尔公司 BELSORP II 型吸附仪上采用 N₂ 吸附法测定催化剂的比表面积, 样品在 200 ℃ 下真空预处理 3 h, 然后在液氮温度下进行吸附. 采用 Rigaku 公司 SmartLab 系列 X 射线衍射仪测定催化剂的物相结构, CuKα 射线, 镍单色器, 扫描范围 2θ=10°~80°, 扫描速率 20°/min, 工作电压和电流分别为 45 kV 和 200 mA. 样品的激光拉曼光谱 (LRS, Laser Raman Spectroscopy) 在 Confocal Renishaw 公司的 RM-1000 型表面增强激光拉曼光谱仪上进行测试, 扫描波长范围为 200 到 1 000 cm⁻¹, 分辨率为 2 cm⁻¹, 将在每个样品表面的 3 个不同位置重复扫描 3 次后的结果进行重合, 对照标准样品的 LRS 谱进行峰的指认. H₂-TPR 在美国 Micromeritics 公司 AutoChem II 2920 型程序升温吸附仪上进行, 催化剂用量为 50 mg, 在 200 ℃ 用 N₂ 预处理 1 h, 降至室温, 随后切换成 H₂-N₂ 混合气 (H₂ 体积分数 5%), 流量 30 mL/min, 以 10 ℃/min 程序升温至 500 ℃. 在 QUANTA-200 型环境扫描电镜上观察粘土催化剂的形貌.

1.4 催化剂活性研究

催化剂活性研究条件: 在固定床管式反应器中装入柱状粒径为 3 mm 催化剂 5 g, 反应温度 430±1 ℃, V(HCl):V(O₂)=1:1, 反应压力为常压. 反应产物经饱和碘化钾溶液吸收后, 用碘量法及酸碱滴定法测定生成的氯气与未反应的氯化氢, 计算出氯化氢的转化率.

$$X_{HCl} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3}}{C_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3} + C_{NaOH} V_{NaOH}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 ICP 分析

粘土是一类颗粒十分细小的层状结构的硅酸盐矿物, 化学成分中含有大量的 SiO₂、Al₂O₃ 和少量的 Fe₂O₃、MgO、TiO₂ 以及微量的 CaO、K₂O、Na₂O 等.

样品制备: 精确称取 0.1 g 粘土, 置于塑料烧杯中, 加入 HF 溶解, 蒸干后, 再加入 HCl 完全溶解后将其转入 100 mL 容量瓶中定容. 用 Optima2000DV 检测粘土的化学组成, 测试结果如表 1 所示.

表 1 粘土的化学成分
Table 1 Chemical composition of clay

Clay	Fe ₂ O ₃ /%	CaO/%	MgO/%	K ₂ O/%	Na ₂ O/%	TiO ₂ /%	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%
kaolin	1.83	1.04	0.33	0.89	5.89	1.39	68.55	20.08
bentonite	3.51	2.37	5.08	2.82	3.42	0.51	51.36	30.93
activated clay	2.33	1.23	2.03	1.04	4.23	0.24	61.48	27.42

表 1 是粘土各元素的质量百分数的分析结果, 从上表中看到这种粘土化学组成中, 除硅铝外, 其他金属元素的质量百分数一般不超过 10%. 上表中所列金属元素, 只有 Fe₂O₃ 对氯化氢反应有催化活性, 而膨润土中 Fe₂O₃ 的质量百分数最高, 也只有 3.51%, 因此可以认为这 3 种粘土中所含金属元素对催化剂活性评价结果无影响, 可能载体本身的性质会产生催化剂活性的差异.

2.2 BET 测试

催化剂活性的影响因素有活性组分在载体上面的分散程度, 载体自身的结构特征等. 催化剂的比表面积和孔径分布是描述催化剂的重要参数, 比表面积的大小直接决定反应的接触面积, 而孔结构会影

响气体和反应产物的扩散. 3 种粘土原土及其作为载体制备成催化剂前后的部分物理性质如表 2 所示.

高岭土颗粒细小, 比表面积和孔体积都比较小, 当负载活性组分后, 比表面积几乎不变, 但是平均孔径由 2.43 nm 增大到 11.34 nm, 这可能是活性组分堆积起来形成的孔, 使平均孔径变大, 这也是膨润土和活性白土的平均孔径变大的原因. 活性白土催化剂的平均孔径达到了 34.45 nm, 这为气体在催化剂表面进行扩散提供了有利场所, 有助于提高催化剂的催化能力. 同时活性白土具有最大的比表面积和孔容, 有利于活性组分分散到载体表面和进入孔道内部, 使得活性白土催化剂表现出相对较高的催化活性.

表 2 粘土原土及催化剂的部分物理性质
Table 2 Some physical property of natural clay and catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm	Averagecrystal size ^a /nm	
				CuO	CeO ₂
kaolin	6.9	0.033	2.43	—	—
bentonite	37.9	0.092	4.19	—	—
activated clay	164.1	0.237	3.71	—	—
CeCuK/kaolin	5.6	0.016	11.34	35.6	14.9
CeCuK/bentonite	6.2	0.028	18.32	32.3	13.5
CeCuK/ activated clay	13.3	0.072	34.45	29.7	12.8

a. The average crystal sizes of CuO and CeO₂ were calculated with Scherrer equation using 2θ at 35.5° and 28.5°.

2.3 XRD 表征

图 1 是 3 种粘土催化剂和 3 种粘土原土的 XRD 图谱。

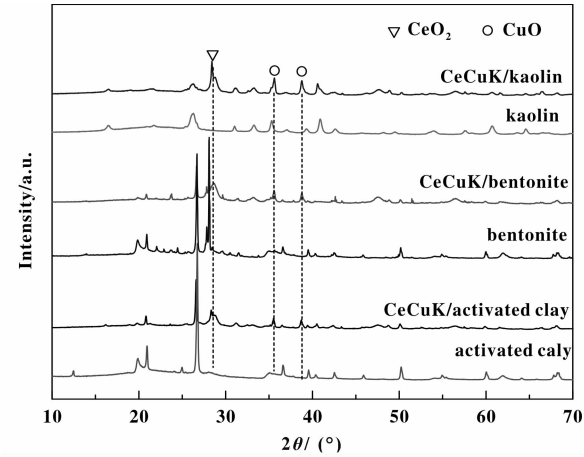


图 1 粘土催化剂及原土的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns for the catalysts and natural clay

从图中可以看出 3 种粘土基催化剂在 2θ = 35.5°和 38.7°处均出现晶相 CuO 的衍射峰，在 2θ=28.5°处出现 CeO₂ 的衍射峰，但是它们峰强度各不相同。这 3 种粘土基催化剂铜铈的负载量相同，出现这种情况是由于 CuO 和 CeO₂ 在 3 种粘土上的分散状态不同。分散的越好，金属氧化物以微晶形式存在，催化效果越好，相反则出现金属氧化物聚集成晶相，覆盖催化剂的部分活性中心，从而使催化剂活性下降、催化效果降低。从图中可以看到在活性白土载体上晶相 CuO 的衍射峰强度很微弱，说明分散较好，有助于提高活性白土催化剂的催化活性。在 3 种载体上都出现了晶相 CeO₂ 的衍射峰，说明负载后 CeO₂ 并没有改变晶型，但是，CeO₂ 的衍射峰较宽，说明结晶度不高。

高岭土负载活性组分后并没有改变高岭土的存在形式，膨润土和活性白土负载活性组分后，原土的衍射峰变得弥散或者消失，可能是部分 Cu 和 Ce 不均匀地进入膨润土层间，引起膨润土中蒙脱石片层结构的层电荷平衡遭到破坏，导致片层发生扭曲变形，引起晶面间距无序化，使晶面衍射峰强度减弱甚至弥散。

采用 Scherrer 公式，以 2θ=35.5°和 2θ=28.5°分别计算 CuO 和 CeO₂ 的平均晶粒尺寸，列于表 1。从表 1 中可以看出，3 种粘土基催化剂 CuO 的平均晶粒尺寸为 30 nm 左右，说明铜晶粒是以微小颗粒的形式存在，分散在载体表面。其中，活性白土催化剂中 CuO 的平均晶粒尺寸最小，为 29.7 nm。在 3 种载体上 CeO₂ 的平均晶粒尺寸只有 13 nm 左右，说明 CeO₂ 以比铜更小的颗粒分散在载体表面。

2.4 激光拉曼光谱

图 2 是 3 种粘土催化剂的激光拉曼光谱图，通

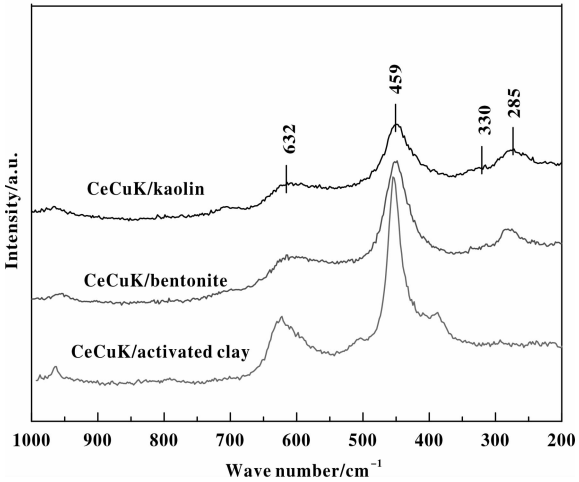


图 2 催化剂的 LRS 图谱
Fig. 2 LRS spectra for the catalysts

过表面增强激光拉曼光谱可以深入了解催化剂表面的物相结构，图中 Raman 信号反映的主要是样品表层的信息。

从图中可以看到催化剂在 285、330、632 cm^{-1} 处 3 个 Raman 谱峰，该谱峰归属为表层 CuO 的特征峰^[9]，而 459 cm^{-1} 处的峰归属表层 CeO_2 的特征峰。图中活性白土载体上 CuO 和 CeO_2 的散射峰强度最强，而膨润土和高岭土载体上相对较弱，表明在活性白土载体上分散的 CuO 和 CeO_2 最多，其他两种土上相对较少，LRS 表征结果和 XRD 的结果是一致的。

2.5 H₂-TPR

3 种粘土催化剂样品的 TPR 实验结果如图 3 所示。

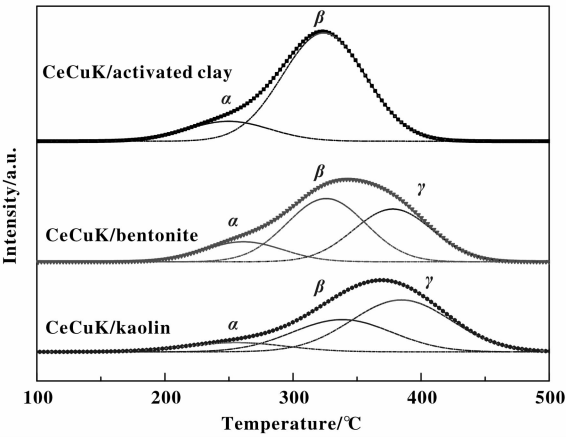


图 3 催化剂的 H₂-TPR 图
Fig. 3 H₂-TPR profiles for the catalysts

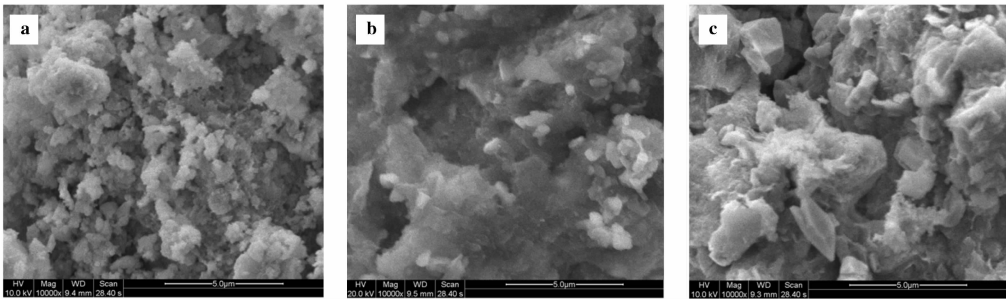


图 4 催化剂的 ESEM 图(a. CeCuK/高岭土、b. CeCuK/膨润土、c. CeCuK/活性白土)
Fig. 4 ESEM images for the catalysts(a. CeCuK/ kaolin, b. CeCuK/ bentonite, c. CeCuK/activated clay)

2.7 催化剂性能评价

在固定床反应器中装入粒径为 3 mm 的柱状催化剂 5 g，控制 $V(\text{HCl}) : V(\text{O}_2) = 1 : 1$ ，HCl 的质量时空速度 (WHSV) 为 1.53 h^{-1} ，对 CeCuK/高岭土、CeCuK/膨润土、CeCuK/活性白土这 3 种粘土

从图 3 中可以看出：因为 CeO_2 的还原温度在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上，故图谱中的还原峰主要是 CuO 物种的还原峰。何迈等^[10]通过原位 XRD 和 TPR 实验把图谱中低温微弱的还原峰(α 峰)归属于表面高度分散 CuO 的还原，高温的还原峰(β)归属于载体表面微晶相 CuO 的还原，更高温度的还原峰(γ)应该是体相 CuO 的还原。从图中可以看到，CeCuK/活性白土催化剂中 CuO 的仅出现了表面高分散 CuO 和载体表面微晶相 CuO 的还原峰，没有出现体相 CuO 的还原峰，这说明 CeCuK/活性白土催化剂中 CuO 具有更好的分散性和氧化还原性。CeCuK/高岭土催化剂的还原曲线中不仅有表面高分散 CuO 和载体表面微晶相 CuO 的还原峰，而且有一个较大的体相 CuO 的还原峰，与前边的 α 、 β 峰叠加，导致的结果就是整体的高岭土的峰位置向高温区移动。综上所述，在 3 种催化剂上 CuO 物种还原能力顺序为：CeCuK/活性白土 > CeCuK/膨润土>CeCuK/高岭土。CeCuK/活性白土还原能力强，说明此催化剂上 CuO 容易释放氧，所以理论上 CeCuK/活性白土的活性要优于另外两种粘土催化剂。

2.6 ESEM

图 4 是 3 种粘土催化剂的表面形貌，高岭土颗粒细小，比表面积和孔容很小，活性组分在高岭土载体表面聚集在一起，分散不好，膨润土催化剂表面片层结构堆积在一起形成壳层，与活性组分紧密的堆积在一起，而活性白土有较大的比表面积和孔道结构，可以使部分活性组分进入孔道中，分散较好。

基催化剂进行活性评价。不同床层温度下催化剂的活性评价结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出，CeCuK/活性白土活性略高，CeCuK/高岭土、CeCuK/膨润土活性略低，这是因为虽然催化剂所用载体均为粘土，但是每一种粘土

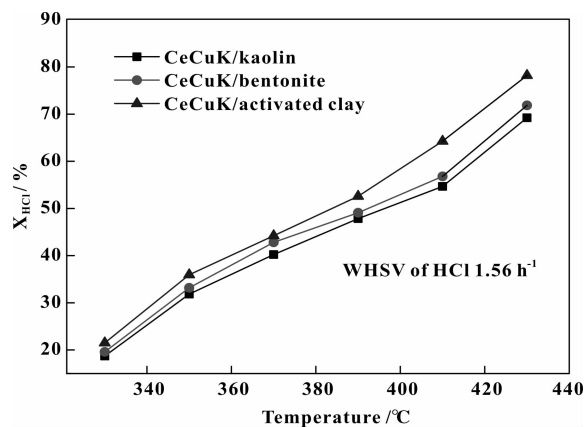


图 5 不同反应温度下催化剂的活性
Fig.5 Catalytic activity of the catalyst with different reaction temperature

的表面性质和孔道结构都不一样，所以导致催化剂的催化性能各不相同，实验结果与前边表征分析结果完全一致。当反应温度达到 430 ℃，HCl 的重量时空速度为 1.53 h⁻¹ 时，CeCuK/活性白土上 HCl 的转化率达到 78%，催化剂上 HCl 的反应能力为 749 L · kg⁻¹ · h⁻¹。

在反应温度为430℃的条件下，对CeCuK/活

性白土催化剂进行了短期寿命考察，具体结果如图 6 所示。由图 6 可以看出，在在 300 h 内氯化氢的转化率始终保持在 78% 左右，这表明 CeCuK/活性白土催化剂具有良好的催化稳定性。

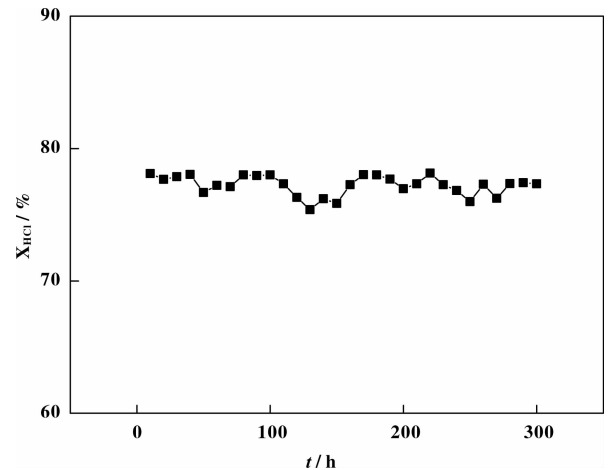


图 6 CeCuK/活性白土催化剂寿命考察
Fig.6 Stability test of CeCuK/activated clay catalyst

表 3 为 CeCuK/活性白土的性能与文献报道的各主要催化剂的活性比较，可以看出本催化剂的活性较好，同时本催化剂的成本有较大降低。

表 3 与文献报道催化剂的活性比较

Table 3 Comparison of catalyst activity with those reported in literature

Catalyst	V(HCl) : V(O ₂)	Reaction temperature/°C	Handling capacity/(L · kg ⁻¹ · h ⁻¹)
CeCuK/SiO ₂ ^[11]	1 : 1	400	392
Cr/CeO ₂ ^[12]	1.3 : 1	380	400
CeCuK/Y-Type olite ^[5]	1.5 : 1	430	717
CeCuK/activated clay	1 : 1	430	749

3 结论

3.1 我们使用价廉易得的粘土作为 HCl 氧化催化剂载体，制备了 CeCuK/高岭土、CeCuK/膨润土、CeCuK/活性白土催化剂。

3.2 用 ICP、BET、XRD、Raman、H₂-TPR、ES-EM 手段对催化剂进行了表征，结果表明：CeCuK/活性白土具有较大的比表面积、孔容和平均孔径，分别可以达到 13.3 m² · g⁻¹、0.07 cm³ · g⁻¹ 和 34.45 nm，活性组分 CuO 晶粒在活性白土载体上分散较好，在 3 种催化剂上 CuO 物种还原能力顺序为：CeCuK/活性白土 > CeCuK/膨润土>CeCuK/高岭土。

3.3 在活性实验中，CeCuK/活性白土活性较好，与表征分析结果一致，当反应温度达到 430 ℃，HCl 的质量时空速度为 1.53 h⁻¹ 时，CeCuK/活性白土上 HCl 的反应能力为 749 L · kg⁻¹ · h⁻¹，在活性不低于文献的情况下显著降低了催化剂成本。

参考文献：

[1] Wu Yu-long(吴玉龙), Wei Fei(魏 飞), Han Ming-han (韩明汉), et al. Research progress of recycling chlorine from hydrogen chloride(回收利用副产氯化氢制氯气的研究进展)[J]. The Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报), 2004, 4(3): 269-275.

[2] Amrute P A, Mondelli C, Moser M, et al. Performance, structure, and mechanism of CeO₂ in HCl oxidation to Cl₂

- [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, (286): 287-297.
- [3] Kiyoura T, Kogure Y, Nagayama T, Kanaya K. US[P]. 4822589, assigned to Mitsui Toatsu Chemicals, 1989.
- [4] Chen Xian(陈献), Qiao Xu(乔旭), Tang Ji-hai(汤吉海), *et al.* Preparation and catalytic performance of rare earth composite molecular sieve catalyst 稀土-Cu-K/Y 分子筛催化剂的制备与性能研究[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*(高校化学工程学报), 2008, **22**(1): 118-121.
- [5] Chen Xian(陈献), L(u) Gao-ming(吕高明), Tang Ji-hai(汤吉海), *et al.* Research on preparation of nano complex Ce-Cu-K catalyst loaded in the Y-type zeolite and its performance(负载于 Y 分子筛的纳米 Ce-Cu-K 催化剂制备及其性能研究)[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*(高校化学工程学报), 2011, **25**(1): 109-113.
- [6] Zhou Chun-hui(周春晖), Luo Xi-ping(罗锡平), Ge Zhong-hua(葛忠华), *et al.* Preparation of acid-treated clay-supported ZnCl_2 and Its catalytic properties for benzylation of benzene by benzyl chloride(酸化粘土负载 ZnCl_2 催化剂的制备及其对苯苄基化反应的催化性能)[J]. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2003, **24**(8): 579-584.
- [7] Zhang Yan, Zhen Li, Sun Wei, *et al.* Co-doped attapulgite catalyzed solvent-free oxidation of cyclohexane using molecular oxygen[J]. *Catalysis Letters*, 2009, **129**(1/2): 222-227.
- [8] Fan Li-ping(范利萍), Chen Min(陈敏), Shao Jie(邵杰), *et al.* Preparation and characterization of Zr pillared montmorillonite supported Ce and Cu-Ce catalysts (Zr 柱撑蒙脱土上负载稀土铈及铜铈催化剂的制备与表征)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报), 2007, **23**(4): 748-752.
- [9] Xu J F, Ji W, Shen Z X, *et al.* Raman spectra of CuO nanocrystals[J]. *J Raman Spectroscopy*, 1999, **30**: 413-415.
- [10] He Mai(何迈), Fang Ping(方萍), Luo Meng-fei(罗孟飞), *et al.* CuO transport and thermal solid-solid interaction in $\text{CuO/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts ($\text{CuO/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 CuO 高温迁移和固相反应的研究)[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报), 2005, **23**(6): 675-678.
- [11] Ahn B S, Moon D J, Park K Y, *et al.* Cerous chloride-chromic oxide catalyst for producing chlorine, methods for producing the same and a method for producing chlorine US[P]. 5716592, 1998.
- [12] Yang Cheng-wu(杨成武), Cao Shuo(曹烁), Zuo Yi-zan(左宜赞), *et al.* Regeneration of a copper based catalyst for sustainable Cl_2 production by HCl oxidation(氯化氢催化氧化制氯气催化剂的失活与再生)[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报), 2012, **12**(2): 349-352.

Preparing Natural Clay-Based Catalysts for HCl Catalytic Oxidation to Recycle Chlorine

DAI Yong^{1,2}, YE Hong-bin¹, FEI Zhao-yang¹, CHEN Xian¹, TANG Ji-hai¹, CUI Mi-fen¹, QIAO Xu¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

Abstract: Using cheap and available natural clays (activated clay, bentonite and colin) as supports, CeCuK/activated clay, CeCuK/bentonite and CeCuK/colin catalysts for HCl oxidation were prepared, respectively, and characterized by technologies of BET, XRD, Raman, H_2 -TPR, ICP and ESEM. Their corresponding catalytic oxidation performances were studied. The experimental results showed that CeCuK/activated clay catalyst had the maximum values of surface area, pore volume and pore diameter, and active component CuO was most dispersed on the support of activated clay. The reducing sequence of catalysts was as follows: CeCuK/activated clay > CeCuK/bentonite > CeCuK/colin. Under conditions of bed temperature 430°C and HCl weight space-time speed 1.53 h^{-1} , $V(\text{HCl}) : V(\text{O}_2) = 1 : 1$, the reaction capability of HCl on catalyst CeCuK/activated clay reached $749\text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Key words: clay-based catalyst; activated clay; hydrogen chloride; catalytic oxidation