

Bi_2O_3 / 白炭黑催化脱除尾氯中氢气的研究

赵 斌, 张 彤, 薛建伟*, 李福祥

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要:以白炭黑为载体、五水硝酸铋为前驱体,采用等体积浸渍法制备 Bi_2O_3 /白炭黑催化剂。通过固定床反应器考察了催化剂在不同反应温度、焙烧温度和不同 Bi_2O_3 负载量的条件下脱除尾氯中氢气的性能。通过 XRD、SEM、EDS 和 BET 对反应前后的催化剂进行表征,结果表明, Bi_2O_3 负载量为 3%、550℃ 下焙烧的 Bi_2O_3 /白炭黑催化剂在 50℃ 时催化效果最好,平均氢气转化率为 97.8%。

关键词: Bi_2O_3 /白炭黑;催化;脱氢;尾氯;低温

中图分类号: 150.99

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0200-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.040

Removal of hydrogen from tail chlorine catalyzed by Bi_2O_3 /silica

ZHAO Bin, ZHANG Tong, XUE Jian-wei*, LI Fu-xiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: With silica as the carrier and bismuth nitrate pentahydrate as the precursor, Bi_2O_3 /silica catalyst is prepared by an equal volume impregnation method. The performance of the catalyst in removing hydrogen from tail chlorine is studied in a fixed bed reactor under different reaction temperature, calcination temperature and different Bi_2O_3 loading amounts. The catalyst before and after the reaction is characterized by means of XRD, SEM, EDS and BET. Experimental results show that Bi_2O_3 /silica catalyst that loads 3% of Bi_2O_3 and is calcined at 550℃ has the best catalytic effect at 50℃, leading to 97.8% of average hydrogen conversion rate.

Key words: Bi_2O_3 /silica; catalysis; dehydrogenation; tail chlorine; low temperature

氯气在压缩和液化过程中产生一部分未压缩的含氯不凝尾气,工业上称之为尾氯,其中混有部分氮气、氧气和氢气,当氢气的体积分数高达 4% 时易引起爆炸^[1-2],尾氯将无法继续液化并应用于下游的耗氯工艺产品中,因此寻求合适、节能、安全的方法脱除尾氯中的氢气势在必行。

学者^[3-5]用 Pt/Pd 催化剂催化脱氢,但贵金属价格昂贵,应用并不广泛。随后, Liu 等^[6]制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱氢率达到 84.11%。Lu 等^[7]设计的 Au-Ag/ Al_2O_3 催化剂在 100℃ 反应条件下脱氢率达 94.58%。Xue 等^[8]将 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Co}_3\text{O}_4$ 负载在 Al_2O_3 表面以催化脱氢,在反应温度为 150℃、焙烧温度为 400℃ 条件下, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂脱氢率为 96%,但反应需高温下进行,无疑增加了生产成本。Zhang 等^[9]发现负载量为 1% 的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZSM}-5$ 催化剂脱氢寿命最长,虽然催化剂的稳定性得到提高,但 Co_3O_4 的毒性影响了人们的健康。最近 Ishchenko 和 Ting 等^[10-11]发现,氧化铋作为活性组分具有优异的加氢性能,此类催化剂不仅促进加氢反应,而且选择

白炭黑作载体很大程度提高催化剂的耐酸性^[12-14]。

笔者以 Bi_2O_3 /白炭黑为催化剂催化脱除尾氯中的氢气,并对脱氢最佳条件进行了探究。

1 材料试剂与仪器

白炭黑,山西河曲化工厂生产;氧化铋,阿拉丁试剂生产;五水硝酸铋,麦克林试剂生产。

Miniflex II 型 XRD 光谱仪, Rigaku 公司生产; JSM-6300 型扫描电镜 (SEM), Nicocet 公司生产; NOVA2000e 型 EDS 能谱仪、氮吸附仪,美国高通生产;通过 GC 气相色谱 (GC-900) 进行定性定量分析并计算脱氢率。

2 实验部分

计算白炭黑的饱和吸水率并制备 Bi_2O_3 负载量分别为 0.5%、1%、2%、3%、4%、5% 硝酸铋水溶液^[15],用滴管吸取与饱和吸水率一致的体积,将其添加到 1 g 白炭黑中制备负载型 Bi_2O_3 /白炭黑催化剂。室温静置 24 h, 120℃ 下干燥 12 h,焙烧处理 4 h,装样品袋备用。

收稿日期:2021-09-11;修回日期:2022-06-27

作者简介:赵斌(1996-),男,硕士研究生,研究方向为精细有机化学品合成,867662232@qq.com;薛建伟(1962-),男,博士,副教授,研究方向为精细有机化学品合成及工业催化,通讯联系人,xuejianwei@yeah.net。

根据工业尾氯的比例配制反应气后接入反应管道,检查管路的密闭性;打开氮气阀吹扫管道,清除管道内的空气、水分和灰尘;称取 0.5 g 催化剂放入固定床反应器,评价其催化脱氢的性能。每 20 min 取样 1 次,用气相色谱仪分析样品中的氢含量并计算氢转化率。

3 结果与分析

3.1 反应温度的影响

反应温度对 Bi_2O_3 /白炭黑催化剂尾氯脱氢的影响如图 1 所示。

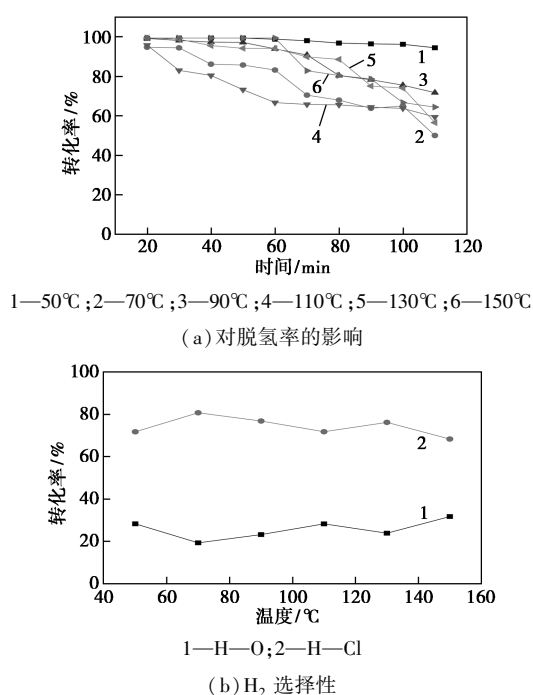


图 1 反应温度对 Bi_2O_3 /白炭黑催化剂尾氯脱氢的影响

由图 1(a) 中可以看出,随着反应时间的延长, H_2 的转化率呈下降趋势,原因是催化剂受到氯气、盐酸及副产物的腐蚀。催化剂在 50°C 时下降趋势最平缓, H_2 转化率达 97.8%。结合图 1(b) 中的反应选择性可以看出,氢氯反应的选择性很低,这意味着氯化氢的生成速率低、含量少,对催化剂的腐蚀被削弱,因此在 50°C 时能表现出较好的催化性能。

3.2 催化剂焙烧温度的影响

不同焙烧温度下的催化剂催化脱氢性能如图 2 所示。

由图 2(a) 中可以看出,催化剂保持良好且稳定的脱氢性能,反应 90 min 后,氢气转化率缓慢下降,

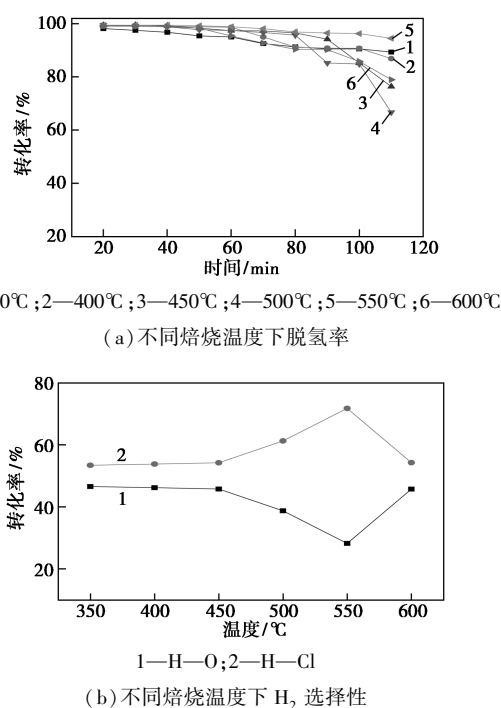


图 2 不同焙烧温度下的催化剂催化脱氢性能

焙烧温度为 550°C 时 H_2 转化率最高。由图 2(b) 中可以看出,氢-氧反应的选择性总是低于氢-氯反应选择性;在焙烧温度为 550°C 时,氢-氯反应达到峰值。综合分析,550°C 为 Bi_2O_3 /白炭黑催化脱氢反应的最佳焙烧温度。

3.3 Bi_2O_3 负载量的影响

负载量对催化尾氯中氢气的影响如图 3 所示。

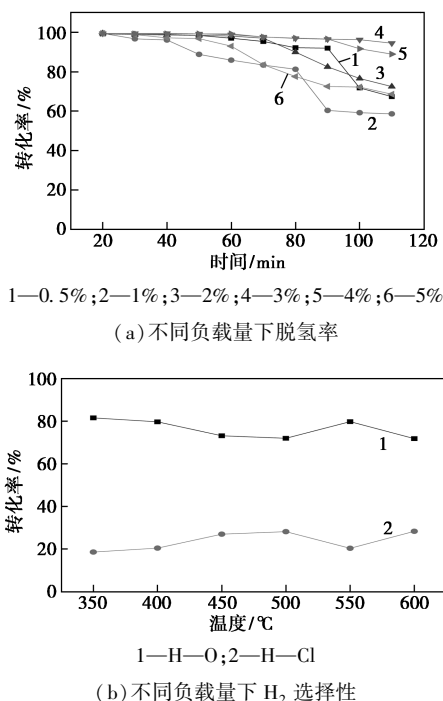


图 3 负载量对催化尾氯中氢气的影响

由图 3(a)中可以看出,随着氧化铋活性成分的增加,氢转化率先升高后降低。当 Bi_2O_3 负载量为 3% 时, Bi_2O_3 /白炭黑催化效率最高,催化性能稳定。随着 Bi_2O_3 负载量的增加,催化活性组分增加,从而促进了催化脱氢;当 Bi_2O_3 负载量大于 3% 时,过量的 Bi_2O_3 占据了白炭黑的孔道,对催化脱氢反应产生不利影响。由图 3(b)中可以看出,当 Bi_2O_3 质量分数为 3% 时, $\text{H}-\text{Cl}$ 反应的选择性最低,因此,氧化铋负载量为 3% 时催化效果最好。

3.4 XRD 分析

3% Bi_2O_3 负载的 Bi_2O_3 /白炭黑催化剂在 550℃ 焙烧后的 XRD 谱图如图 4 所示。

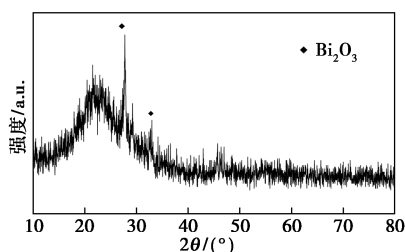
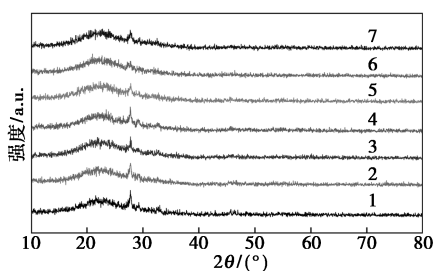


图 4 Bi_2O_3 /白炭黑反应前的 XRD 谱图

由图 4 中可以看出,催化剂在 20~25° 范围内主要呈现非晶质衍射波段,馒头峰为无定型二氧化硅,说明载体经负载处理后仍保持白炭黑的骨架结构,晶型没被破坏,在 27.973、33.01° 和 46.96° 处出现明显的晶体特征衍射峰,与氧化铋的 (201)、(220)、(400) 晶面特征衍射峰一致。

催化剂在不同反应温度下催化反应后的 XRD 谱图如图 5 所示。



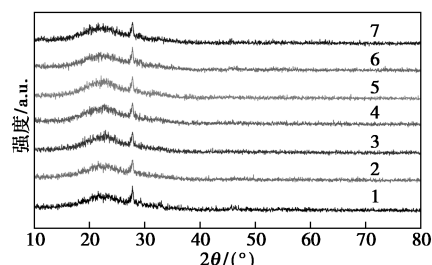
1— Bi_2O_3 /白炭黑; 2—50℃; 3—70℃; 4—90℃;
5—110℃; 6—130℃; 7—150℃

图 5 Bi_2O_3 /白炭黑不同反应温度下反应后的 XRD 谱图

由图 5 中可以看出,白炭黑的非尖锐衍射峰和氧化铋的结晶衍射峰在 27.94° 和 33.01°, BiOCl 的微弱特征衍射峰出现在 25.96° 和 33.56°。光谱中氧化铋衍射峰的强度随着反应温度的升高而逐渐降

低:一方面是因为高温使催化剂表面的活性成分氧化铋团聚;另一方面盐酸和氯气腐蚀催化剂。因此,升高温度不会促进催化脱氢反应。

催化剂在不同焙烧温度下的 XRD 谱图如图 6 所示。

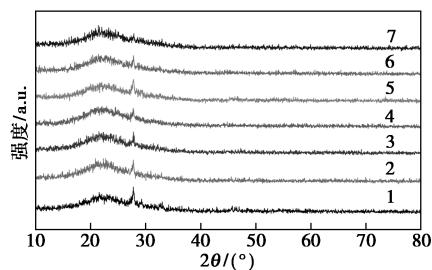


1— Bi_2O_3 /白炭黑; 2—350℃; 3—400℃; 4—450℃;
5—500℃; 6—550℃; 7—600℃

图 6 Bi_2O_3 /白炭黑不同焙烧温度下的 XRD 谱图

由图 6 中可以看出,随着催化剂焙烧温度的升高,其特征峰强度略有增加,超过 550℃ 时开始下降。结果表明,550℃ 处理的催化剂的催化性能最好。

Bi_2O_3 /白炭黑催化剂在不同 Bi_2O_3 负载量下的 XRD 谱图如图 7 所示。



1— Bi_2O_3 /白炭黑; 2—0.5%; 3—1%; 4—2%;
5—3%; 6—4%; 7—5%

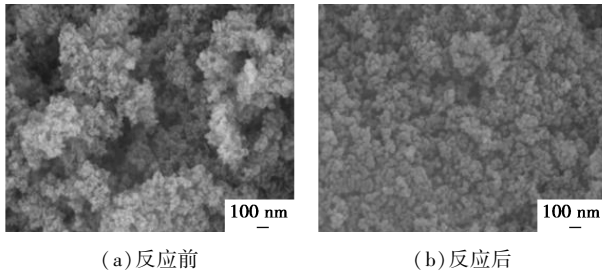
图 7 Bi_2O_3 /白炭黑不同负载量下的 XRD 谱图

由图 7 中可以看出,样品参与催化反应后,无定形白炭黑的衍射峰强度有所增加,而 Bi_2O_3 在 27.94° 处的特征衍射峰强度比反应之前弱。当 Bi_2O_3 的负载量为 3% 时峰值强度最强,过量时强度降低,说明过量的 Bi_2O_3 会堵塞载体的孔隙,对催化脱氢反应产生不利影响。这与实验中氢转化率的降低是一致的。

3.5 SEM 分析

反应前后 Bi_2O_3 /白炭黑的 SEM 图如图 8 所示。

该催化剂是将 3% 的活性成分氧化铋负载在载体上,经 550℃ 焙烧处理后,在 50℃ 反应温度下进行催化反应。由图 8 可知,催化剂为球形颗粒堆积形

图8 Bi_2O_3 /白炭黑反应前后的 SEM 图

成的多孔结构且孔径不同, 粒径小, 颗粒均匀, 呈现蓬松的无定形态和空间网络结构, 有研究表明, 白炭黑在制备过程中会形成具有丰富羟基和硅氧键的链状结构, 通过氢键的作用可聚集成疏松的多孔结构, 通过氮吸附表征手段可得到证实。催化反应后样品的形貌变化不大, 分布较为均匀分散。

3.6 EDS 分析

催化反应前后催化剂的元素分析结果如表 1 所示。

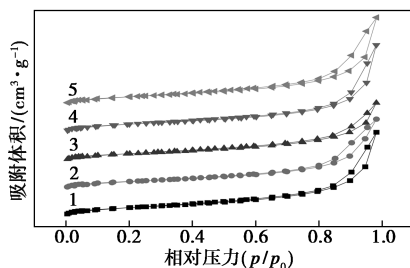
表 1 Bi_2O_3 /白炭黑反应后的元素分析

元素	C	O	Na	Al	Si	Bi
反应前质量分数/%	13.56	48.72	0.41	0.24	33.85	3.23
反应前原子质量分数/%	20.82	56.17	0.33	0.16	22.23	0.28
反应后质量分数/%	11.65	49.54	0.24	0.32	34.79	3.46
反应后原子质量分数/%	18.15	57.94	0.19	0.22	23.18	0.31

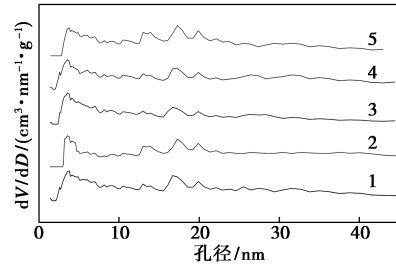
从表 1 中可以看出, 反应前后催化剂表面存在大量的硅和氧, 表明主要成分为白炭黑, 钠和铝是白炭黑中所含的元素。检测到 3.2% 的铋元素, 说明经前期处理, Bi_2O_3 成功分散并附着在载体上, 无其他杂质元素出现。催化反应后, 铋的质量分数略有增加。这是由于氧化铋被氯气腐蚀生成 BiOCl , 由于质量分数极低而未被检测到。

3.7 氮吸附分析

不同负载量下 Bi_2O_3 /白炭黑的 N_2 吸脱附等温线及孔径分布如图 9 所示, 其孔结构参数如表 2 所示。



(a) 氮吸脱附曲线



(b) 孔径分布图

1—白炭黑; 2—3%负载量(反应前); 3—3%负载量(反应前); 4—2%负载量(反应前); 5—4%负载量(反应前)

图 9 不同负载量下 Bi_2O_3 /白炭黑的 N_2 吸脱附等温线及孔径分布表 2 Bi_2O_3 /白炭黑在不同负载量下的孔结构参数

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
1	187.007	0.501	11.351
2	175.250	0.510	12.514
3	170.346	0.508	12.076
4	172.167	0.504	11.864
5	171.613	0.502	12.010

由图 9(a) 中可以看出, 所有曲线均为 IV 型, 并具有 H_3 型磁滞回线, 这是多孔材料的特征。负载载体后, 等温线没有明显变化, 氧化铋的负载不会引起白炭黑多孔结构的任何坍塌。

从图 9(b) 中可以看出, 孔径约为 3.5~27 nm, 是典型的多孔结构, 与 SEM 形貌表征图像一致。由表 2 中可以看出, 白炭黑的比表面积、孔容和孔径均因负载处理而发生变化。与白炭黑相比, Bi_2O_3 /白炭黑催化剂的比表面积有所降低, 表明活性成分已成功进入白炭黑的孔隙并粘附在表面。负载型催化剂孔径的增大是由于活性组分进入小孔, 而大孔暴露在外, 也可能是由于催化剂在焙烧过程中出现脱硅现象, 导致孔径变大。催化剂孔径随着负载量的增加先增大后减小。原因是低负载会改变载体孔道内的静电场, 使孔径增大, 进一步增加负荷量会堵塞孔道而缩小孔道。对比反应前后催化剂 2 和 3, 反应后孔径明显减小是由于活性成分在反应过程中被腐蚀脱落, 部分成为副产物堵塞毛孔。

4 结论

制备一系列 Bi_2O_3 /白炭黑催化剂, 考察了反应温度、焙烧温度和活性组分的负载量对负载型催化

剂的脱氢性能的影响。实验结果表明, Bi_2O_3 /白炭黑催化剂催化尾氯脱氢的最佳条件为: Bi_2O_3 的负载量为 3%、焙烧温度为 550℃、反应温度为 50℃, 此时, 平均氢转化率可达 97.8%, 且在 Bi_2O_3 /白炭黑催化过程中, 氢-氧反应的选择性总是低于氢-氯反应的选择性。

参考文献

- [1] Pugh D, Bosauder P, Parnell M. Hazardous area classifications using computational fluid dynamic modelling[J]. *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 2017, 70(2): 116-123.
- [2] Peantong S, Tangjitsicharoen S. A study of using hydrogen gas for steam boiler in chlor-alkali manufacturing[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 215: 012018.
- [3] Wang H H, Lu T T, Li Y N, *et al.* Study on low-temperature catalytic dehydrogenation reaction of tail chlorine by Pd/ Al_2O_3 [J]. *Journal of Chemistry*, 2016, 5: 1-6.
- [4] Klausde B, Brigitte L. Removal of chlorine from hydrogen gas mixtures by conversion in the presence of platinum or palladium catalysts: WO1994003394A1[P]. 1992-08-04.
- [5] Pieters W J M, Wenger F. Removal of low concentrations of hydrogen from chlorine gas: US4224239A[P]. 1980-09-23.
- [6] Liu X, Xue L, Chen X Q, *et al.* Iron oxide and Fe_2O_3 / Al_2O_3 used to catalyze removing hydrogen from tail chlorine at low temperature [J]. *Quim. Nova*, 2019, 42: 319-328.
- [7] 路亭亭, 刘茜, 李玉娜, 等. 负载型金-银双金属催化剂低温催化尾氯脱氢性能[J]. *太原理工大学学报*, 2016, 49(2): 224-227.
- [8] 薛玲, 张彤, 赵斌, 等. Fe_2O_3 - Co_3O_4 / Al_2O_3 催化剂催化含氯尾气脱氢性能研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(10): 2432-2436.
- [9] Zhang T, Xue L, Xue J W, *et al.* Cobaltic oxide catalysts for catalytically removing hydrogen from tail chlorine[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2020, 67(1): 336-347.
- [10] Ishchenko E V, Gulyaev R V, Kardash T Y, *et al.* Effect of Bi on catalytic performance and stability of MoVTeNbO catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 534: 58-69.
- [11] Ting S W, Cheng S A, Tsang K Y, *et al.* Low activation energy dehydrogenation of aqueous formic acid on platinum-ruthenium-bismuth oxide at near ambient temperature and pressure[J]. *Chemical Communications*, 2009, 47: 7333-7335.
- [12] Witońska I, Królak A, Karski S. Bi modified Pd/support (SiO_2 , Al_2O_3) catalysts for hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol [J]. *Journal of Molecular Catalysis: A, Chemical*, 2010, 331(1-2): 21-28.
- [13] Rolly G S, Sermiagin A, Meyerstein D, *et al.* Silica support affects the catalytic hydrogen evolution by silver[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 30: 3054-3058.
- [14] Kim M Y, Kyriakidou E A, Choi J S, *et al.* Enhancing low-temperature activity and durability of Pd-based diesel oxidation catalysts using ZrO_2 supports [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, 187: 181-194.
- [15] Parida K M, Pradhan A C. Fe/meso- Al_2O_3 : An efficient photo-Fenton catalyst for the adsorptive degradation of phenol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(18): 8310-8318. ■

赢创扩大在台湾 ACEMATT® 消光粉产能

赢创涂料添加剂业务线计划扩大在中国台湾的 ACEMATT® 沉淀法消光粉产能。建设工程预计在 2023 年下半年完成。

赢创涂料添加剂业务线全球工业涂料和运输涂料市场负责人 Maximilian Morin 表示:“此次扩产体现了我们对不断增长的亚洲市场的承诺。赢创在全球多个生产基地生产同等高品质的产品, 以此提升我们作为涂料行业全球合作伙伴的市场地位。在当前物流挑战不断加剧的背景下, 此项投资将进一步提高全球产品供应能力, 从而更好地服务全球范围内的客户及合作

伙伴。”

中国台湾生产的 ACEMATT® 消光粉与目前德国波恩生产的产品特性完全一致。

ACEMATT® 产品类型多样, 能帮助配方工程师实现消光效率与涂料性能的理想平衡, 并且易于在生产过程中添加。此外, ACEMATT® 还可帮助配方工程师精准把控消光程度, 展现出深度哑光到中高光泽的各种效果。ACEMATT® 消光粉在工业与运输涂料领域有着广泛应用, 可用于纺织涂层、塑料漆、皮革涂饰剂、罐听和卷材涂料等。

(杨惠堂)