

乙炔氢氯化多元铜基催化剂的制备及应用

陈方永, 邹明军, 罗思宇, 陈俊达, 高歌*
(新疆大学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:以 CuCl_2 为活性组分、非贵金属 SnCl_4 和 BiCl_3 为助剂, 采用等体积浸渍法制备多元铜基催化剂。结果表明, 在反应温度 150°C 、 $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.10$ 、乙炔空速为 315 h^{-1} 的条件下, $10\% \text{ CuCl}_2$ - $5\% \text{ SnCl}_4$ - $1\% \text{ BiCl}_3/\text{AC}$ 三元催化剂的初始活性达到 50%; 乙炔氢氯化反应 9.5 h 后, 催化活性依然超过相同条件下的汞催化剂。BET、 H_2 -TPR 和 XPS 表征分析结果表明, 乙炔氢氯化反应发生在催化剂微孔内; Sn 助剂提高了催化剂的抗还原性, 稳定了 Cu 活性组分的价态, 从而改善了铜基催化剂的初始活性。

关键词:乙炔氢氯化; 固定床; 催化剂; 活性炭载体; 助剂

中图分类号: TQ426.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)07-0136-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.026

Preparation and application of multi-component Cu-based catalysts for acetylene hydrochlorination

CHEN Fang-yong, ZOU Ming-jun, LUO Si-yu, CHEN Jun-da, GAO Ge*

(School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Multi-component Cu-based catalysts are prepared via incipient impregnation method with CuCl_2 as active component, with SnCl_4 and BiCl_3 as additives. It is shown that the initial activity of $10\% \text{ CuCl}_2$ - $5\% \text{ SnCl}_4$ - $1\% \text{ BiCl}_3/\text{AC}$ catalyst reaches 50% for acetylene hydrochlorination when reaction temperature is at 150°C , $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.10$ and acetylene space velocity is 315 h^{-1} . After 9.5 h of acetylene hydrochlorination reaction, the catalytic activity of the catalyst still exceeds that of mercury catalyst under the same conditions. The results by BET, H_2 -TPR and XPS characterization show that acetylene hydrochlorination reaction takes place in the micropores of the catalyst, and Sn promoter improves the reduction resistance of the catalyst and stabilizes the valence state of Cu active component, thus improving the initial activity of the Cu-based catalyst.

Key words: acetylene hydrochlorination; fixed bed; catalyst; activated carbon support; additives

聚氯乙烯 (PVC) 是以氯乙烯单体 (VCM) 聚合而成。限于我国存在“富煤贫油少气”的能源构架, 以煤炭为原料的电石乙炔法成本低廉、工艺简单^[1], 工业中使用的 HgCl_2/AC 催化剂的催化效率高, 但 HgCl_2 易升华流失, 不仅影响下游产品质量, 还污染环境, 伴随《水保公约》生效及《石化绿色工艺名录》发布, 乙炔法生产氯乙烯受到环保等部门重视, 因此, 寻找可替代的环保催化剂刻不容缓^[2-3]。

目前, 无汞催化剂研究主要分为两方面: 一方面是金属催化剂, 包括贵金属催化剂 (如 Au ^[4-6]、 Ru ^[7]、 Pd ^[8] 等) 和非贵金属催化剂 (如 Cu ^[9-11]、 Bi ^[12-13]、 Sn ^[14-15] 等), 贵金属催化剂性能优异, 但成本昂贵, 限制其广泛使用; 非贵金属催化剂价格低廉、环境友好, 但催化活性不足; 另一方面是非金属催化剂, 如纳米复合材料 $\text{SiC}@ \text{N}-\text{C}$ ^[16]、掺氮石墨烯^[17]、多孔氮化硼^[18]、掺氮碳材料^[19-20] 等, 该类催

剂成本低、无污染, 但活性较低或催化条件较苛刻。

Hutchings 课题组^[21]评价了多种金属氯化物的催化活性, 将乙炔氢氯化的初始活性与金属的标准电极电势密切联系, 并对金催化剂进行了全面而细致的研究, 促进了金催化剂工业化。非贵金属中 Cu 的电极电势较高, 催化性能较优。内蒙古大学胡瑞生教授^[22]制备了 Sn、Zn 复合催化剂, 在优化后的催化条件下, 乙炔转化率最高达到 67.7%。新疆天业集团^[23]研发了一种 CuBi/SiO_2 无汞催化剂, 工业条件下乙炔转化率达 90%, 但几小时后催化剂失活。张健等^[24]以活性炭为载体, 非贵金属 Cu、Bi 为助剂, 制备了负载型 SnCl_4 催化剂, 在反应温度为 170°C 、乙炔空速为 60 h^{-1} 的反应条件下, 乙炔转化率最高达 94%, 稳定性距离工业应用仍有差距。为了延长非贵金属催化剂的使用寿命, 笔者以酸性

收稿日期: 2022-08-22; 修回日期: 2023-05-18

基金项目: 新疆中泰化学股份有限公司横向项目 (21GL1210-316); 自治区自然科学基金 (2015211C254)

作者简介: 陈方永 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业催化, 1173647363@qq.com; 高歌 (1968-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, hlgaoge@126.com。

椰壳活性炭为催化剂载体、非贵金属 Cu 为主要活性组分,采用等体积浸渍法制备多元催化剂,并优化了催化剂配方,并对失活催化剂再生进行了研究。

1 实验材料与方法

1.1 材料与仪器

主要实验材料如表 1 所示。

表 1 主要实验材料与仪器

名称	质量分数/%	生产厂家
氯化氢	99.99	北京马尔蒂科技有限公司
乙炔	99.99	乌鲁木齐金山下化工产品有限公司
活性炭	—	上海金湖活性炭有限公司
硫酸	98	天津永晟精细化工有限公司
CuCl ₂ ·2H ₂ O	98	国药集团化学试剂有限公司
SnCl ₄ ·5H ₂ O	98	国药集团化学试剂有限公司
SnCl ₂ ·2H ₂ O	98	国药集团化学试剂有限公司
BiCl ₃	98	国药集团化学试剂有限公司
Bi(NO ₃) ₃	98	国药集团化学试剂有限公司
汞催化剂	—	新疆中泰化学股份有限公司

实验仪器:评价装置,北京拓川科研设备股份有限公司生产;气相色谱,上海市天美科学仪器公司生产。

1.2 催化剂制备

载体预处理:取 40~50 g 活性炭颗粒,与适量 2 mol/L 硫酸溶液混合,70℃ 匀速搅拌并冷凝回流 7 h,冷却至室温后用去离子水洗涤至中性,最后在 60℃ 真空干燥 12 h,得到活性炭载体,备用。

催化剂均采用等体积浸渍法制备。准确称取 CuCl₂ 溶解在去离子水中,添加一定量助剂溶解,再加入活性炭载体静置 30 min,最后在 60℃ 真空环境中干燥 12 h,得到多元铜基催化剂,标记为 a% A-b% B/AC,其中 a、b 表示活性组分的质量分数,A 表示铜源 CuCl₂,B 表示非贵金属类助剂。

1.3 催化剂评价

在 10 mm 内径的不锈钢固定床反应器内进行乙炔氢氯化反应,考察催化剂的催化性能。2 mL 催化剂装填在反应管恒温段,N₂ 经 5A 分子筛脱杂干燥后,通入管路系统去除装置内的杂质和水分,维持 N₂ 压力为 0.05 MPa,升温至指定乙炔氢氯化反应温度后,切换经变色硅胶干燥的氯化氢气体,活化催化剂 2 h,再通入经 5A 分子筛干燥的乙炔气体,反应开始,控制乙炔空速为 315 h⁻¹,V(HCl):V(C₂H₂)=1.10:1。反应后的混合气体通过氢氧化钠溶液吸收未反应的氯化氢气体后,用 Techcomp GC-7900

型气相色谱仪进行分析,检测条件是 Porapak Q 色谱柱,柱箱温度为 90℃,进样器温度为 120℃,热导检测器温度为 130℃。以乙炔转化率为催化剂评价指标,与新疆中泰化学股份有限公司安全生产氯乙烯的转化率计算方式一致。催化剂选择性达 99%,故不作为评价指标。对反应过程的乙炔转化率采用面积归一法计算,其计算式为:

$$C_2H_2 \text{ 转化率} =$$

$$\frac{\alpha(\text{VCM})_{\text{outlet}}}{[\alpha(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{outlet}} + \alpha(\text{VCM})_{\text{outlet}}]} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\alpha(\text{VCM})_{\text{outlet}}$ 、 $\alpha(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{outlet}}$ 分别为产物气体中 VCM 和乙炔原料的体积分数。

1.4 催化剂表征

催化剂的孔结构分析采用 SSA 7000 型比表面积及微孔介孔分析仪,以 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法计算比表面积参数,T-Plop 法计算微孔体积。利用天津先权公司 TP-5076 动态吸附仪并通过氢气程序还原分析催化剂的还原性。利用 EESCAL 250Xi 型 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectric spectroscopy, XPS)对催化剂表面的元素组成和含量进行测定,以 150W Al-K α 为激发源。

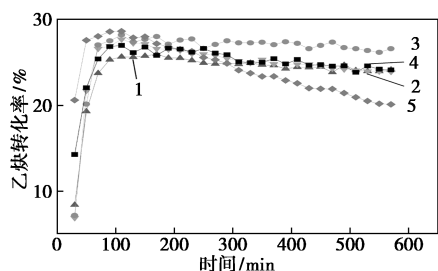
2 结果与讨论

2.1 催化剂性能考察

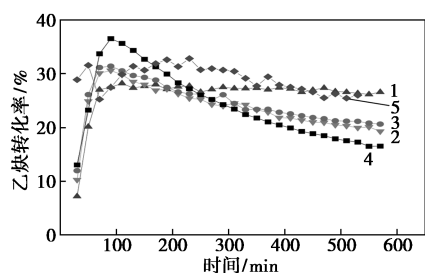
以非贵金属 Cu 为活性组分制备了不同负载量的 CuCl₂ 催化剂,在反应温度 180℃、V(HCl)/V(C₂H₂)=1.10、乙炔空速为 315 h⁻¹ 的条件下进行性能评价,结果如图 1(a) 所示。催化剂的初始活性随 CuCl₂ 负载量增加略微提升,源于催化剂的活性中心数量增加。当 CuCl₂ 负载量为 10%,催化性能较优,反应 9.5 h 后,乙炔转化率仍维持在 26%。

鉴于金属间的协同作用^[25-26],多组分催化剂往往展现出比单组分催化剂更好的分散性,催化性能也更优异,添加 SnCl₄、SnCl₂、BiCl₃ 或 Bi(NO₃)₃ 制备的二元催化剂的催化活性如图 1(b) 所示。与 10% CuCl₂/AC 催化剂相比,初始活性均有提升。添加 1% SnCl₂ 助剂,初始活性提升至 36%,反应 9.5 h 催化活性降为 16%;10% CuCl₂-1% SnCl₄/AC 催化剂的初始活性为 32%,9.5 h 反应后活性维持在 26%。添加 NaCl、KCl、SbCl₃、CeCl₃、LaCl₃、NiCl₃、ZnCl₂、Mn(NO₃)₂ 或 MnSO₄ 制备的二元催化剂的催化活性如图 1(c) 所示。从图 1(c) 中可以看出,源于助剂和活性组分之间的抑制作用;助剂堵塞了活性炭部分孔道,活性物种分散不均;助剂对反应物极强的吸附作用使催化产物难以脱附,导致催化剂积

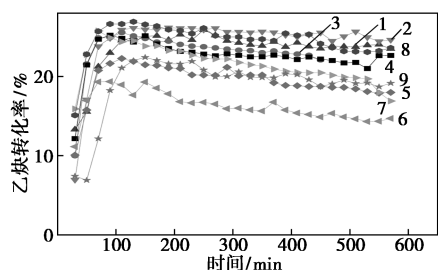
炭^[27],覆盖活性位点,最终导致二元催化剂的活性降低。



1—5% CuCl₂/AC; 2—8% CuCl₂/AC; 3—10% CuCl₂/AC;
4—13% CuCl₂/AC; 5—15% CuCl₂/AC
(a) CuCl₂/AC 催化剂



1—10% CuCl₂/AC; 2—10% CuCl₂-1% BiCl₃/AC;
3—10% CuCl₂-1% Bi(NO₃)₂/AC;
4—10% CuCl₂-1% SnCl₂/AC; 5—10% CuCl₂-1% SnCl₄/AC
(b) 二元催化剂

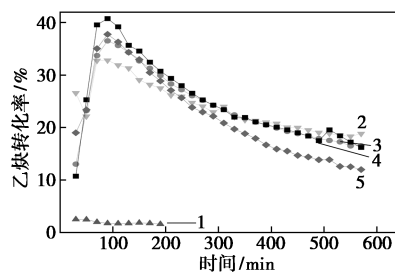


1—10% CuCl₂-1% KCl/AC; 2—10% CuCl₂-1% NaCl/AC;
3—10% CuCl₂-1% CeCl₃/AC; 4—10% CuCl₂-1% LaCl₃/AC;
5—10% CuCl₂-1% Mn(NO₃)₂/AC; 6—10% CuCl₂-
1% MnSO₄/AC; 7—10% CuCl₂-1% NiCl₃/AC;
8—10% CuCl₂-1% SbCl₃/AC; 9—10% CuCl₂-1% ZnCl₂/AC
(c) 二元催化剂

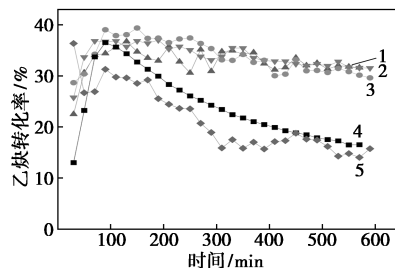
图 1 各催化剂的乙炔转化率

为了优化催化剂配方,详细考察了 SnCl₂ 或 SnCl₄ 助剂的添加量和反应温度对乙炔转化率的影响,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,1% SnCl₂/AC 催化剂几乎无活性,但随着 SnCl₂ 助剂添加量增加,乙炔氢氯化初始活性增加,结合二元催化剂的寿命,SnCl₂ 助剂的最佳负载量为 1%。为了提高催化剂稳定性,将 10% CuCl₂-1% SnCl₂/AC 催化剂降低反

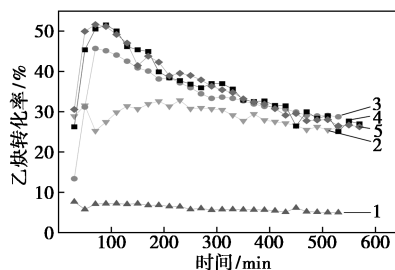
应温度进行性能评价,结果如图 2(b)所示。从图 2(b)中可以看出,当反应温度为 140℃ 或 150℃ 时,乙炔氢氯化初始活性为 36%,反应 9.5 h 后,活性维持在 31%。因此,降低反应温度可有效提升二元催



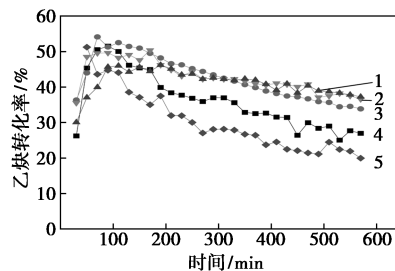
1—1% SnCl₂/AC; 2—10% CuCl₂-0.5% SnCl₂/AC;
3—10% CuCl₂-1% SnCl₂/AC; 4—10% CuCl₂-2.5% SnCl₂/AC;
5—10% CuCl₂-5% SnCl₂/AC
(a) CuCl₂-SnCl₂/AC



1—140℃; 2—150℃; 3—160℃; 4—180℃; 5—200℃
(b) 不同温度下 10% CuCl₂-1% SnCl₂/AC



1—1% SnCl₄/AC; 2—10% CuCl₂-1% SnCl₄/AC;
3—10% CuCl₂-2.5% SnCl₄/AC; 4—10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC;
5—10% CuCl₂-10% SnCl₄/AC
(c) CuCl₂-SnCl₄/AC



1—140℃; 2—150℃; 3—160℃; 4—180℃; 5—200℃
(d) 不同温度下 10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC

图 2 SnCl₂ 或 SnCl₄ 助剂的添加量和反应温度对乙炔转化率的影响

化剂的稳定性。

不同质量分数 SnCl_4 的催化活性如图 2(c) 所示。从图 2(c) 中可以看出, 1% SnCl_4/AC 催化剂的乙炔转化率仅 5%, 几乎无活性, 助剂显著提高了催化剂活性。 SnCl_4 助剂质量分数增加, 初始活性增加, 其中 10% $\text{CuCl}_2-5\% \text{SnCl}_4/\text{AC}$ 催化剂的初始活性达到 50%, 乙炔氢氯化反应 9.5 h, 活性维持在 26%。为了提升 10% $\text{CuCl}_2-5\% \text{SnCl}_4/\text{AC}$ 催化剂稳定性, 降低反应温度的评价结果如图 2(d) 所示。从图 2(d) 中可以看出, 当反应温度为 150°C 时, 催化反应 9.5 h 的乙炔转化率依然维持在 38%, 催化剂稳定性较好。

2.2 催化剂活性中心的考察

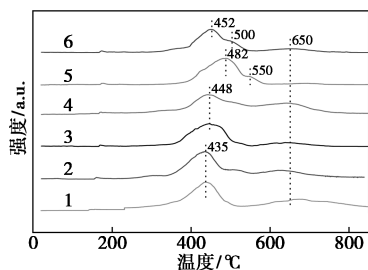
为考察二元催化剂反应前后的孔结构参数, 进

表 2 催化剂反应前后的孔结构参数

样品	$S_{\text{BET}}^{①}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^{②}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^{③}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}/\%$	$V_{\text{meso}}^{④}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	D/nm
反应前 10% CuCl_2/AC	588.59	0.258	0.237	92.0	0.021	0.88
反应后 10% CuCl_2/AC	317.00	0.155	0.132	84.8	0.024	0.98
反应前 10% $\text{CuCl}_2-1\% \text{SnCl}_2/\text{AC}$	322.30	0.140	0.127	90.5	0.013	0.87
反应后 10% $\text{CuCl}_2-1\% \text{SnCl}_2/\text{AC}$	141.40	0.076	0.058	77.1	0.017	1.07
反应前 10% $\text{CuCl}_2-5\% \text{SnCl}_4/\text{AC}$	344.40	0.169	0.150	89.2	0.018	0.98
反应后 10% $\text{CuCl}_2-5\% \text{SnCl}_4/\text{AC}$	174.23	0.098	0.080	81.0	0.018	1.13

注: ①BET 方法; ②在 $p/p_0=0.99$ 时的总孔体积; ③ t -Plot 法; ④ $V_{\text{total}}-V_{\text{micro}}$ 。

利用 H_2 -TPR 表征二元催化剂的抗还原性及反应后活性组分变化, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 催化剂在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 和 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 左右均存在 2 个宽的氢气消耗峰。10% CuCl_2/AC 催化剂在 435°C 左右为 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ 的氢气消耗峰, 650°C 左右则是 Cu^+ 被还原为单质 Cu^0 的氢气消耗峰^[28]。添加 SnCl_2 助剂, 催化剂 Cu^{2+} 还原温度提升至 448°C 。而 10% $\text{CuCl}_2-5\% \text{SnCl}_4/\text{AC}$ 催化剂反应



1—反应前 10% CuCl_2/AC ; 2—反应后 10% CuCl_2/AC ;
3—反应前 10% $\text{CuCl}_2-1\% \text{SnCl}_2/\text{AC}$; 4—反应后 10% $\text{CuCl}_2-1\% \text{SnCl}_2/\text{AC}$;
5—反应前 10% $\text{CuCl}_2-5\% \text{SnCl}_4/\text{AC}$;
6—反应后 10% $\text{CuCl}_2-5\% \text{SnCl}_4/\text{AC}$

图 3 催化剂反应前后的 H_2 -TPR 谱图

行了 BET 表征, 结果如表 2 所示。10% $\text{CuCl}_2-1\% \text{SnCl}_2/\text{AC}$ 催化剂反应后, 比表面积从 $322.30 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $141.40 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积从 $0.140 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.076 \text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔体积从 $0.127 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.085 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。10% $\text{CuCl}_2-5\% \text{SnCl}_4/\text{AC}$ 催化剂反应后, 比表面积从 $344.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $174.23 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积从 $0.169 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.098 \text{ cm}^3/\text{g}$, 微孔体积从 $0.150 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.080 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。BET 表征结果表明, 在 10% CuCl_2/AC 催化剂中添加非贵金属助剂, 比表面积降低, 孔容减小, 说明助剂占据了活性炭的孔道。乙炔氢氯化反应后比表面积降低, 且仅微孔体积减少, 说明相较于催化剂的比表面积, 分散于二元催化剂微孔内的活性组分是催化反应发生的最为关键的因素。

前的 Cu^{2+} 还原温度为 482°C , 550°C 左右呈现出 1 个较弱的肩峰, 对应 Sn^{4+} 被还原为 Sn^{2+} 。反应后 Cu^{2+} 还原温度降为 452°C , Sn^{4+} 峰的还原温度为 500°C 左右。由此可知, 10% CuCl_2/AC 催化剂添加 SnCl_2 或 SnCl_4 助剂后, CuCl_2 与助剂之间的相互作用使二元催化剂的抗还原能力明显增强, 因此, 提高了二元催化剂的催化性能。

利用 XPS 表征反应前后催化剂中活性组分的价态变化, 结果如表 3 所示。催化剂反应后 C 元素质量分数增加, 说明催化剂在反应过程中产生了积炭。10% CuCl_2/AC 催化剂反应后 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ 和 Cu^0 , 说明 Cu^{2+} 是乙炔氢氯化反应的主要活性组分。添加 SnCl_2 助剂后, 有效抑制了 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ 和 Cu^0 , 还降低了 Cu 物种流失。反应后 10% $\text{CuCl}_2-1\% \text{SnCl}_2/\text{AC}$ 催化剂活性组分无明显变化, 但催化活性显著下降, 结合 BET 表征结果, 说明积炭是主要失活原因。当添加 SnCl_4 助剂后, 部分 Cu^+ 转化为 Cu^{2+} , 反应后 Cu^{2+} 活性组分增多, 故催化活性显著提升。而且反应后 CuCl_2 和 SnCl_4 严重流失, 由此可知, 10% $\text{CuCl}_2-5\% \text{SnCl}_4/\text{AC}$ 催化剂的

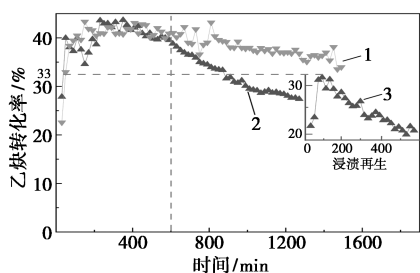
表 3 反应前后催化剂表面元素的相对质量分数

样品	w(C)/%	w(O)/%	w(Cl)/%	w(Sn)/%	w(Cu)/%	w(Cu ²⁺)/%	w(Cu ⁺ -Cu ⁰)/%
反应前 10% CuCl ₂ /AC	45.24	30.88	18.82	—	5.06	94.09	5.91
反应后 10% CuCl ₂ /AC	79.91	8.90	6.67	—	4.52	50.16	49.84
反应前 10% CuCl ₂ -1% SnCl ₂ /AC	71.21	16.56	5.29	1.25	5.69	78.16	21.84
反应后 10% CuCl ₂ -1% SnCl ₂ /AC	74.38	11.63	7.15	1.44	5.40	64.37	35.63
反应前 10% CuCl ₂ -5% SnCl ₄ /AC	55.82	13.09	19.13	6.01	5.96	58.38	41.62
反应后 10% CuCl ₂ -5% SnCl ₄ /AC	73.67	9.66	10.62	2.13	3.91	64.80	35.20

活性组分流失和积炭是重要的失活原因。

2.3 10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC 催化剂稳定性测试及再生

在反应温度为 150℃、V(HCl)/V(C₂H₂) = 1.10、乙炔空速为 315 h⁻¹ 条件下, 10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC 催化剂性能优异, 通过长周期测试催化剂寿命, 并与相同条件下的工业汞催化剂性能对比, 结果如图 4 所示。因为活性炭负载型催化剂不宜烧焦再生^[29], 考虑到 10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC 催化剂的活性组分流失是失活原因之一, 故将失活催化剂直接浸渍 5% SnCl₄ 再生, 再生催化剂的催化性能见图 4 中插图。10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC 催化剂的初始活性与工业汞催化剂相当, 但随着反应进行, 2 种催化剂作用下, 乙炔转化率均降低, 反应 10 h 后 10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC 催化剂活性明显低于工业汞催化剂的活性。催化剂再生后初始活性从 26% 提升至 33%, 说明通过浸渍 SnCl₄ 助剂再生催化剂, 能提升一定催化活性。总之, 10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC 催化剂距离工业汞的活性更进一步, 稳定性仍需提高。



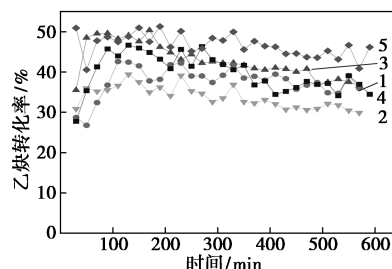
1—5% HgCl₂/AC; 2—10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC;
3—10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC 浸渍再生

图 4 工业汞催化剂和 10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC 催化剂的长周期测试及再生

2.4 三元催化剂性能的初探

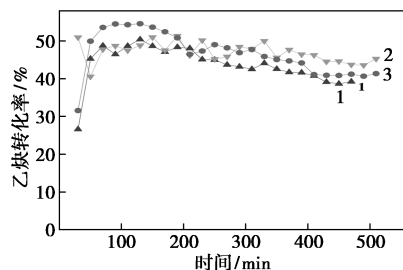
为提升 10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC 催化剂的稳定性, 制备了三元催化剂, 在反应温度为 150℃、V(HCl)/V(C₂H₂) = 1.10、乙炔空速为 315 h⁻¹ 条件

下的催化性能如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 添加 BiCl₃、CeCl₃、KCl 或 NaCl 助剂制备的三元催化剂的乙炔氯化初始活性分别为 50%、45%、42% 和 36%, 反应 9.5 h 后, 乙炔转化率分别为 43%、37%、35% 和 30%, 故以 BiCl₃ 助剂制备三元催化剂性能较好。从图 5(b) 中可以看出, 随着 BiCl₃ 助剂负载量增加, 三元催化剂初始活性增加, 稳定性下降。当 BiCl₃ 质量分数为 1% 时, 三元催化剂的催化性能较好, 超过相同条件下的工业汞催化剂。由此可知, 10% CuCl₂-5% SnCl₄-1% BiCl₃/AC 三元催化剂的性能优异, 有望成为替代工业汞的绿色环保催化剂。



1—10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC; 2—10% CuCl₂-5% SnCl₄-1% NaCl/AC; 3—10% CuCl₂-5% SnCl₄-1% KCl/AC;
4—10% CuCl₂-5% SnCl₄-1% CeCl₃/AC;
5—10% CuCl₂-5% SnCl₄-1% BiCl₃/AC

(a) 铜锡(IV)三元催化剂的乙炔转化率



1—10% CuCl₂-5% SnCl₄-0.5% BiCl₃/AC; 2—10% CuCl₂-5% SnCl₄-1% BiCl₃/AC; 3—10% CuCl₂-5% SnCl₄-5% BiCl₃/AC

(b) CuCl₂-SnCl₄-BiCl₃/AC 催化剂的乙炔转化率

图 5 三元催化剂的乙炔转化率

3 结论

(1) 利用铜和锡之间的协同作用制备二元催化

剂,表征结果表明,Sn助剂提高了催化剂的抗还原性,稳定了Cu活性组分的价态,使催化活性显著提升。将10% CuCl₂-5% SnCl₄/AC催化剂浸渍再生,活性从26%提升至33%,为该类非贵金属多元催化剂再生提供了思路。

(2)在反应温度150℃、 $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.10$ 、乙炔空速为315 h⁻¹反应条件下,10% CuCl₂-5% SnCl₄-1% BiCl₃/AC三元催化剂初始催化活性达到50%,乙炔氢氯化反应9.5 h,催化活性仍维持在43%,超过相同条件下工业汞催化剂的活性,有望成为替代工业汞的环保催化剂。

参考文献

- [1] Lin R, Amrute A P, Pérez-Ramírez J. Halogen-mediated conversion of hydrocarbons to commodities [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(5): 4182-4247.
- [2] Liu Y, Zhou C, Li F, et al. Stocks and flows of polyvinyl chloride (PVC) in China: 1980-2050 [J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2020, 154: 104584-104592.
- [3] 鲍玉香, 马宏飞, 脱永笑, 等. 氯乙烯单体合成催化剂研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(4): 2034-2047.
- [4] Malta G, Kondrat S A, Freakley S J, et al. Deactivation of a single-site gold-on-carbon acetylene hydrochlorination catalyst: An X-ray absorption and inelastic neutron scattering study [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(9): 8493-8505.
- [5] Malta G, Kondrat S A, Freakley S J, et al. In situ K-edge X-ray absorption spectroscopy of the ligand environment of single-site Au/C catalysts during acetylene hydrochlorination [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(27): 7040-7052.
- [6] Zhao J, Wang S S, Wang B L, et al. Acetylene hydrochlorination over supported ionic liquid phase (SILP) gold-based catalyst: Stabilization of cationic Au species via chemical activation of hydrogen chloride and corresponding mechanisms [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(2): 334-346.
- [7] Li J, Zhang H Y, Li L F, et al. Synergistically catalytic hydrochlorination of acetylene over the highly dispersed Ru active species embedded in P-containing ionic liquids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(27): 10173-10184.
- [8] Liu Y N, Fu F Z, McCue A, et al. Adsorbate-induced structural evolution of Pd catalyst for selective hydrogenation of acetylene [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(24): 15048-15059.
- [9] 邵艳秋, 姜封庆, 孙玺, 等. 乙炔氢氯化反应铜基催化剂研究进展 [J]. *塑料工业*, 2021, 49(3): 27-31.
- [10] Zhai Y Y, Zhao J, Di X X, et al. Carbon-supported perovskite-like CsCuCl₃ nanoparticles: A highly active and cost-effective heterogeneous catalyst for the hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8: 2901-2908.
- [11] Hu Y B, Wang Y, Wang Y L, et al. High performance of supported Cu-based catalysts modulated via phosphamide coordination in acetylene hydrochlorination [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 591: 117408-117418.
- [12] 孙杰, 周歧雄, 王吉德, 等. 乙炔氢氯化无汞催化剂及其再生性能 [J]. *现代化工*, 2014, 34(7): 85-90.
- [13] Hu D, Wang F, Wang J D. Bi/AC modified with phosphoric acid as catalyst in the hydrochlorination of acetylene [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(13): 7567-7575.
- [14] Wu Y B, Li F X, Xue J W, et al. Effect of various g-C₃N₄ precursors on the catalytic performance of alkylorganotin-based catalysts in acetylene hydrochlorination [J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2020, 44(2): 393-408.
- [15] 周维, 张健, 乔文强, 等. 乙酰丙酮配体对 SnCl₂/AC 催化乙炔氢氯化反应的影响 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2022, 35(2): 37-42.
- [16] Li X, Pan X, Yu L, et al. Silicon carbide-derived carbon nanocomposite as a substitute for mercury in the catalytic hydrochlorination of acetylene [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3688-3695.
- [17] Li P, Li H B, Pan X L, et al. Catalytically active boron nitride in acetylene hydrochlorination [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(12): 8573-8577.
- [18] Wang Q, Fan G H, Xu H, et al. C-doped boron nitride nanotubes for the catalysis of acetylene hydrochlorination: A density functional theory study [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 488: 110853-110860.
- [19] Qiu Y Y, Fan D, Lan G J, et al. Generalized reactivity descriptor of defective carbon catalysts for acetylene hydrochlorination: The ratio of sp²: sp³ hybridization [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(94): 14877-14880.
- [20] Tao X, Chen F Y, Xie Y G, et al. Microporous nitrogen-doped carbon from polyaniline as a highly efficient and stable catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 126: 80-87.
- [21] Hutchings G J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 96(1): 292-295.
- [22] 郭燕燕, 刘鹰, 胡瑞生, 等. SnCl₂-ZnCl₂/C 无汞乙炔氢氯化催化剂的制备与优化 [J]. *应用化学*, 2014, 32(5): 624-626.
- [23] 夏锐, 周佳, 庞晓东. 乙炔氢氯化铜铋无汞催化剂循环反应再生工艺研究 [J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(6): 139-140.
- [24] 张健, 孙玺, 周维, 等. Bi、Sn 助剂对 SnCl₄/AC 催化乙炔氢氯化反应的影响 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2020, 33(1): 7-11.
- [25] Li Y Q, Zhang C M, Zhang H Y, et al. Effects of N-, P-, or O-containing ligands on gold-based complex catalysts for acetylene hydrochlorination [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 612: 118015-118025.
- [26] Dai Y Y, Xu X L, Xie R B, et al. The effect of alkali metals on the Ru/AC catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *Catalysis Communications*, 2021, 158: 106334-106337.
- [27] Li G B, Li W, Zhang J L, et al. The effect of N-doping in activated carbon-supported Au-Sr catalysts for acetylene hydrochlorination to vinyl chloride [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(12): 3561-3569.
- [28] Wang B L, Yue Y X, Wang S S, et al. Constructing and controlling ruthenium active phases for acetylene hydrochlorination [J]. *Chemical Communication*, 2020, 56(73): 10722-10725.
- [29] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2002. ■