

负载型 ZnCl_2/AC 催化剂用于 乙二醇氢氯化反应的研究

赵萌达¹, 郭豹¹, 李文松¹, 刘继东^{1,2}, 吕建华^{1,2*}

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130;

2. 天津市本质安全化工技术重点实验室, 天津 300130)

摘要:采用湿浸渍法制备了 ZnCl_2/AC (活性炭) 催化剂并用于乙二醇氢氯化反应合成 2-氯乙醇, 通过 XRD、FT-IR、Py-IR 和 N_2 等温吸附-脱附等手段对催化剂进行表征, 考察了 ZnCl_2 负载量对 AC 的物化性质和催化活性的影响。结果表明, 负载 ZnCl_2 后, AC 上的 Lewis 酸位点数量显著增加, 催化活性得到显著增强。在温度为 220°C 、 $LHSV$ 为 1 h^{-1} 、 $n(\text{HCl})/n(\text{EG})$ 为 2:1 时, 10% ZnCl_2/AC 催化剂表现出最佳催化性能, 乙二醇转化率和 2-氯乙醇选择性分别为 88.26% 和 93.57%。

关键词: 2-氯乙醇; 乙二醇; 氢氯化反应; 锌基催化剂; 固定床反应器

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0186-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.034

Study on loaded ZnCl_2/AC catalyst for ethylene glycol hydrochlorination reaction

ZHAO Meng-da¹, GUO Bao¹, LI Wen-song¹, LIU Ji-dong^{1,2}, LV Jian-hua^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Intrinsically Safe Chemical Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: ZnCl_2/AC catalysts are prepared through a wet impregnation method, and used in the hydrochlorination of ethylene glycol, aiming for efficient and safe synthesis of 2-chloroethanol and addressing the current surplus of ethylene glycol. The catalysts prepared are fully characterized by means of XRD, FT-IR, Py-IR and N_2 isothermal adsorption-desorption. The influences of ZnCl_2 loading amount on the physical and chemical properties and catalytic activity of activated carbon (AC) are investigated. Results show that the loading of ZnCl_2 significantly increases the number of Lewis acid sites on AC, therefore enhances the catalytic activity significantly. At a temperature of 220°C , $LHSV$ of 1 h^{-1} , and $n(\text{HCl})/n(\text{EG})$ ratio of 2:1, the 10% ZnCl_2/AC catalyst exhibits the best catalytic performance with an ethylene glycol conversion rate of 88.26% and a 2-chloroethanol selectivity of 93.57%.

Key words: 2-chloroethanol; ethylene glycol; hydrochlorination; Zn-based catalyst; fixed bed reactor

2-氯乙醇(ECH)作为一种重要的化学中间体,广泛用于生产药物、医药中间体和杀虫剂,此外,其还是合成塑料、橡胶和表面活性剂等各种化学品的原料^[1-2]。目前 ECH 的合成方法为乙烯次氯酸化和环氧乙烷法^[3-4]。其中乙烯次氯酸化法虽简单,但其生成的次氯酸对环境有害,耗能高,副产物多。环氧乙烷法存在极大的安全隐患且设备要求高。因此,探寻更加高效、环保的替代路线合成 ECH 变得尤为关键。

随着煤制乙醇(EG)技术的发展,EG 产能迅速增长^[5]。面对“双碳”战略政策的推动和绿色化学的行业趋势^[6-7],下游聚酯产品需求增速的放缓^[8],市场出现 EG 供大于求局面^[9]。在此背景下,迫切

需要进行工艺上的探索和优化,将 EG 转化为更具价值的化学品,从而推动 EG 资源的更加可持续和有效利用。以 EG 和氯化氢(HCl)为原料的 EG 氢氯化法为合成 ECH 提供了一条直接、高效的途径,无需额外的中间步骤或复杂反应。EG 氢氯化法因其原料易得、运输和贮存安全和产物选择性高等优点,被认为是极具市场竞争力和前景的 ECH 合成工艺^[4]。

笔者采用不同含量的 ZnCl_2 对 AC 进行改性,并将其应用于 EG 氢氯化反应。考察了 ZnCl_2 负载量对 AC 的物化性质和催化活性的影响。结合催化剂的酸性位点分布,推测了 EG 在 ZnCl_2/AC 催化剂上氢氯化的反应机理。

收稿日期:2024-01-19;修回日期:2024-08-04

作者简介:赵萌达(1998-),男,硕士生,研究方向为工业催化,354230530@qq.com;吕建华(1973-),男,博士,教授,研究方向为催化反应工程与催化剂研究,通讯联系人,ctstljh@hebut.edu.cn。

1 材料与试剂

乙二醇 (EG, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 99.9%)、氢氧化钠 (NaOH, 97%)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, >99.9%)、1,2-二氯乙烷 (EDC, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, >99.8%)、阿拉丁(上海)生化科技股份有限公司生产;氯化锌 (ZnCl_2 , 99.95%),麦克林(上海)生化科技股份有限公司生产;2-氯乙醇 (ECH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$, 99.5%),上海隆聚检测技术有限公司生产;氯化氢气体 (HCl),山东言赫化工有限公司生产;椰壳活性炭 (AC),绿之源活性炭有限公司生产;石英砂 (20~40目),铭海石英砂厂生产。

2 实验方法

2.1 催化剂的制备

采用湿浸渍法制备 ZnCl_2/AC 催化剂。首先,在 100°C 下用浓盐酸对 AC 进行预处理去除表面杂质,然后采用一定浓度的 ZnCl_2 溶液对处理后的 AC 进行超声浸渍。在 120°C 下真空干燥后,在 N_2 气氛中以 $3^\circ/\text{min}$ 的升温速率,在 200°C 下焙烧 1 h,再在 400°C 下焙烧 3 h。最后在 HCl 气氛中, 200°C 下焙烧 5 h。样品被命名为 $X\text{ZnCl}_2/\text{AC}$, 其中 X 为 ZnCl_2 的负载质量分数, %。

2.2 催化剂的表征

利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Discover 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行晶型和晶面分析, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 输出功率为 2.2 kW, 2θ 扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ 。利用美国 Thermo 公司生产的 Nicolet NEXUS 470 型傅里叶红外光谱分析仪 (FT-IR) 分析催化剂在红外区域的吸收光谱, 测试范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 PLUS HD 88 型吸附仪对催化剂进行比表面积以及孔隙度分析。催化剂的平均孔径大小通过 Horvath-Kawazoe (HK) 模型进行计算, 比表面积和孔容数据通过 Density Functional Theory (DFT) 模型进行计算。利用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Optima 7300v 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定催化剂中 ZnCl_2 含量。利用德国 Bruker 公司生产的 Tensor 27 型傅里叶红外光谱分析仪记录 Py-IR 光谱, 对催化剂的酸性质进行分析, 样品在 350°C 条件下预处理 1 h, 在常温下吸附吡啶, 平衡 30 min, 升温至 250°C 抽真空 30 min, 冷却至室温采集谱图。利用美国 TA 公司生产的 SDT/Q-600 型同步热分析仪 (TG) 对催化剂热稳定

性进行热重测试, 测试范围 $25\sim 750^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。

2.3 催化剂活性评价

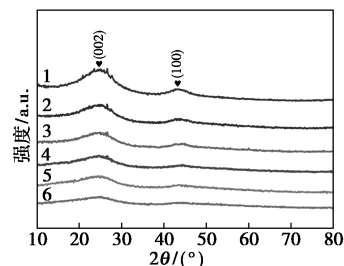
在内径 15 mm 的常压固定床石英反应器中对 ZnCl_2/AC 催化 EG 氯化反应的性能进行评价。将 3.5 g 的 20~40 目 ZnCl_2/AC 催化剂填充至反应器恒温段的中心区域, 并用同粒径的石英砂填充其余部分, 以确保 EG 和 HCl 的充分接触。该反应器配置了一个放置在催化剂床层中心处的热电偶, 以确定反应温度。检查装置的气密性后, 催化剂在 250°C 、 $80\text{ mL}/\text{min}$ 的 HCl 气流中预处理 3 h 以除去水分并对其进行活化, 然后将体系冷却至所需的反应温度。EG 通过双柱塞泵以设定流量输送, 先经过预热器预热, 然后与 HCl 一同进入石英反应器。反应产物在流出前经由填装有氧化钙的中和柱除去水和 HCl, 防止水和 HCl 注入到气相色谱仪造成腐蚀。随后通过冷凝装置收集液相产物。产物经过滤后使用气相色谱仪对 EG 和 ECH 进行定量分析。

3 结果与分析

3.1 催化剂的表征

3.1.1 催化剂的 XRD 分析

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 进行催化剂的物相结构表征, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 在 2θ 为 $20\sim 30^\circ$ 处, 催化剂的衍射谱中均存在 1 个弥散的宽峰, 这是无定形 C(002) 晶面的衍射, 表明催化剂都是由聚芳香碳层组成的无定形碳^[10]。在 2θ 为 $40\sim 50^\circ$ 处, 催化剂的衍射谱中均存在 1 个弱衍射峰, 这是类石墨碳的 (100) 晶面的衍射, 归属于石墨结构的 α 轴^[11]。值得注意的是, 所有催化剂材料上均未检测到 ZnCl_2 相, 表明 ZnCl_2 在 AC 中高度分散^[12-13]。



1—AC; 2—6% ZnCl_2/AC ; 3—8% ZnCl_2/AC ;
4—10% ZnCl_2/AC ; 5—12% ZnCl_2/AC ; 6—14% ZnCl_2/AC

图1 不同 ZnCl_2 负载质量分数的 AC 的 XRD 谱图

3.1.2 催化剂的 ICP 和 N₂ 等温吸附-脱附表征

利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)对不同 ZnCl₂ 负载质量分数的 AC 进行分析^[14],结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,实际的 ZnCl₂ 负载质量分数与理论负载质量分数之间的差异均小于 8%。证实了 ZnCl₂ 负载步骤的可控性和复现性。

表 1 催化剂的结构性质

催化剂	ZnCl ₂ 负载质量分数 ^① /%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
AC	—	784	0.26	0.73
6% ZnCl ₂ /AC	5.56	505	0.18	0.77
8% ZnCl ₂ /AC	7.52	464	0.16	0.78
10% ZnCl ₂ /AC	9.73	465	0.16	0.78
12% ZnCl ₂ /AC	11.27	394	0.14	0.83
14% ZnCl ₂ /AC	13.04	315	0.10	0.92

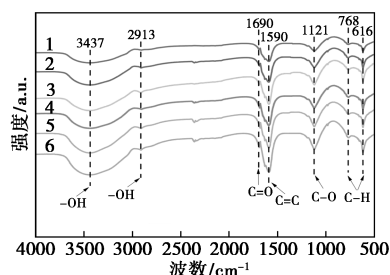
注:①通过 ICP-OES 测定。

随着 ZnCl₂ 负载质量分数的增加,ZnCl₂/AC 的比表面积和孔容均呈现下降趋势。这是由于过量的 ZnCl₂ 分子侵入了 AC 的微孔道,占据了部分原有的孔隙,导致孔径偏差,进而引发孔体积和比表面积减小^[15]。随着 ZnCl₂ 负载质量分数的增加,ZnCl₂ 分子会在孔道内形成聚集体,导致孔径的增大。即大量的 ZnCl₂ 分子会偏好于在特定的孔道区域内聚集,而不是均匀地分布在整个孔道中。这种局部的 ZnCl₂ 堆积会阻塞孔道的某一部分,从而形成更大的有效孔径。因此选择合适的 ZnCl₂ 的负载质量分数有利于 ZnCl₂ 分子均匀分布在 AC 的表面和孔中,从而达到最佳的催化效率。

3.1.3 催化剂的 FT-IR 分析

不同 ZnCl₂ 负载质量分数的 AC 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,每个样品在 1 590 cm⁻¹ 处均出现 1 个吸收峰,这可归因于多环芳香碳中的 C=C 伸缩振动^[16]。在 616 cm⁻¹ 和 768 cm⁻¹ 处观察到的吸收峰主要与芳香化合物中 C-H 的平面外弯曲振动相关。而位于 1 128 cm⁻¹ 的吸收峰则与醇、醚或酚的 C-O 伸缩振动有关。羟基、羰基、醚或酚以及芳香族化合物的存在可归因于椰壳的木质纤维素结构。在 1 694 cm⁻¹ 和 2 913 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别对应于-COOH 基团中的 C=O 和-OH 伸缩振动^[17],表明负载 ZnCl₂ 后,AC 表面均存在-COOH 基团。随着 ZnCl₂ 负载质量分数的增加,-COOH 基团的特征峰强度也相应增强。在 3 437 cm⁻¹ 处的红外吸收峰是酚-OH 基团的伸缩

振动和吸附水分子中-OH 基团的对称和非对称伸缩振动共同作用的结果^[18]。

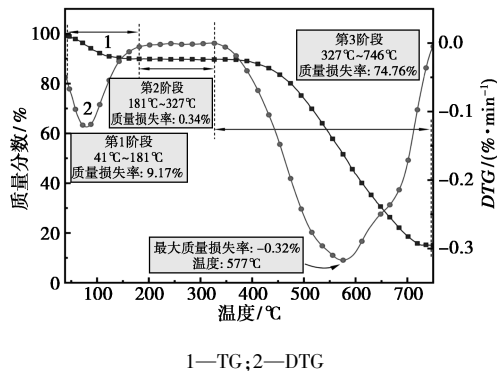


1—AC;2—6% ZnCl₂/AC;3—8% ZnCl₂/AC;4—10% ZnCl₂/AC;
5—12% ZnCl₂/AC;6—14% ZnCl₂/AC

图 2 不同 ZnCl₂ 负载质量分数的 AC 的 FT-IR 光谱图

3.1.4 催化剂的 TG-DTG 表征

利用 TG-DTG 对 10% ZnCl₂/AC 的热化学稳定性进行分析,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, TG 曲线显示了 3 个温度区,反映催化剂的失重行为主要分为 3 个阶段:第 1 阶段,加热过程的早期发生了热效应,即 TG 曲线在 78℃ 时出现吸热峰。此阶段中 TG 曲线中的质量损失约为 9.17%,主要是由于 ZnCl₂ 中的水分子损失和表面吸附水的脱附引起^[19];第 2 阶段为 181~327℃ 范围内, TG 曲线中的质量损失仅为 0.34%,表明在 EG 氯化反应温度下,催化剂无明显质量损失,显示出良好的热稳定性;第 3 阶段为 327~746℃ 范围内, TG 曲线出现 1 个明显的宽峰, TG 曲线出现快速质量损失 (74.76%)。这可归因于 ZnCl₂ 分解释放氯气、碳材料结构重整和 AC 在高温下的进一步碳化。由于炭在 AC 中的燃烧,质量损失速率变快,在 577℃ 时,催化剂失重速率达到最大。



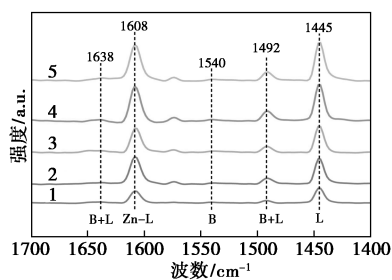
1—TG;2—DTG

图 3 10% ZnCl₂/AC 的 TG-DTG 曲线

3.1.5 催化剂的 PY-IR 表征

利用 Py-IR 光谱仪对不同 ZnCl₂ 负载质量分数的 AC 的酸性质进行对比研究,结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,在 1450 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 附近出现的 2 个吸收峰分别对应于吸附在 Lewis 酸位点和 Brönsted 酸位点上的吡啶分子的特征振动峰。在 1490 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 附近的吸收峰通常被归类为 Lewis 酸位点和 Brönsted 酸位点的协同作用^[20]。在 1608 cm^{-1} 处的强吸收峰归属于 Zn 物种和 Brönsted 酸之间形成的 ZnOH^+ 物种,通常用 Zn-L 表示^[10,21]。



1—6% ZnCl_2/AC ; 2—8% ZnCl_2/AC ; 3—10% ZnCl_2/AC ;
4—12% ZnCl_2/AC ; 5—14% ZnCl_2/AC

图 4 各样品的 Py-IR 谱图

ZnCl_2/AC 的上存在较多的 Lewis 酸位点和微量的 Brönsted 酸位点,表明 ZnCl_2/AC 催化剂上的大部分酸位点为 Lewis 酸类型。AC 表面 Brönsted 酸位点的产生可归因于其表面 $-\text{COOH}$ 基团和酚 $-\text{OH}$ 基团的存在。随着 ZnCl_2 负载量的增加, Lewis 酸中心的特征峰 (1445 cm^{-1}) 强度显著增强, Brönsted 酸中心的特征峰 (1540 cm^{-1}) 强度无明显变化。不同 ZnCl_2 负载质量分数的 AC 表面酸中心浓度如表 2 所示。由表 2 可知,随着 ZnCl_2 负载质量分数的增加,催化剂的总酸量不断增加,其中 Lewis 酸酸量显著增加,而 Brönsted 酸酸量增加程度较小。这可归因于 Zn 物种本身具有一定的 Lewis 酸位点,在 AC 表面的累积增加了 Lewis 酸位点的数量,以及 Zn 物种会和 Brönsted 酸位点相互作用形成 ZnOH^+ , 产生 Zn-L 酸位点。在 1492 cm^{-1} 和 1638 cm^{-1}

表 2 催化剂的表面酸中心浓度

催化剂	酸量 ^① / ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			B/L ^②
	总计	Brönsted 酸	Lewis 酸	
6% ZnCl_2/AC	8.76	0.75	8.01	0.09
8% ZnCl_2/AC	12.42	1.24	11.18	0.11
10% ZnCl_2/AC	13.19	1.43	11.76	0.12
12% ZnCl_2/AC	19.32	1.42	17.90	0.08
14% ZnCl_2/AC	21.40	1.65	19.75	0.08

注:①通过对 Py-IR 光谱进行高斯函数拟合和积分确定;② Brönsted 酸与 Lewis 酸的酸量比值。

附近的对应于 Brönsted 酸和 Lewis 酸协同作用的特征峰强度随 ZnCl_2 负载质量分数的增加而增强,这是由于催化剂上的 Lewis 酸位点数量显著增强所致。并且催化剂的 B/L 比值呈现先升高后降低趋势,在 ZnCl_2 负载质量分数为 10% 时达到最大值。表明 ZnCl_2 负载质量分数的改变不仅改变了催化剂量,也影响了催化剂 Brönsted 酸与 Lewis 酸的酸量比值。

3.2 催化活性评价

3.2.1 ZnCl_2 负载质量分数的影响

制备了 5 种不同 ZnCl_2 负载质量分数的 AC 用于 EG 氯化反应,并与 AC 进行催化活性比较,结果如表 3 所示。随着 ZnCl_2 负载质量分数从 6% 增加到 10%, EG 转化率和 ECH 选择性也随之增加,这是由于高 ZnCl_2 负载质量分数的催化剂具有较高的酸量和 Lewis 酸位点数量。并且 ZnCl_2 分散均匀,具有更好的质量扩散性能和传质能力,从而提高了催化剂的催化活性。当负载质量分数从 10% 增加到 14% 时,转化率趋于稳定,无明显增加, ECH 选择性降至 86.54%,这是由于过量的 ZnCl_2 对 AC 孔隙的覆盖和封闭,导致催化剂表面积减小,活性位点数量减少。结果表明, ZnCl_2 的最佳负载质量分数为 10%,此时催化剂的催化性能最好。

表 3 不同催化剂的催化活性

催化剂	温度/ ℃	$n(\text{HCl})/$ $n(\text{EG})$	LHSV/ h^{-1}	时间/ h	EG 转化 率/%	ECH 选择 性/%
AC	220	2:1	1	3	9.54	76.84
6% ZnCl_2/AC	220	2:1	1	3	78.21	80.92
8% ZnCl_2/AC	220	2:1	1	3	86.70	83.44
10% ZnCl_2/AC	220	2:1	1	3	88.26	93.57
12% ZnCl_2/AC	220	2:1	1	3	88.33	86.54
14% ZnCl_2/AC	220	2:1	1	3	88.46	73.84

3.2.2 反应温度的影响

反应温度对 10% ZnCl_2/AC 催化 EG 氯化反应生成 ECH 的影响如表 4 所示。从表 4 中可以看出,当温度从 180°C 升至 200°C 时, EG 转化率和 ECH 选择性均显著提高。这是由于温度升高导致 EG 和 HCl 从气-液相接触转为气-气相接触,增大了接触面积的同时,也降低了 EG 黏度,提高了质量传递效率,促进了反应的进行。当温度升至 220°C 时, EG 转化率和 ECH 选择性进一步提高。然而,温度从

220℃ 升至 260℃ 时, EG 转化率的提升不显著, 而 ECH 选择性从 93.57% 降至 68.66%, 这是由于过高的温度导致如 ECH 和 HCl 反应生成 EDC 等副反应的发生, 从而降低了 ECH 选择性。

表 4 不同反应温度下催化剂的催化活性

催化剂	温度/ ℃	$n(\text{HCl})/$ $n(\text{EG})$	$LHSV/$ h^{-1}	时间/ h	EG 转化 率/%	ECH 选择 性/%
10% ZnCl_2/AC	180	2:1	1	3	35.30	71.78
10% ZnCl_2/AC	200	2:1	1	3	75.45	72.88
10% ZnCl_2/AC	220	2:1	1	3	88.26	93.57
10% ZnCl_2/AC	240	2:1	1	3	89.42	81.54
10% ZnCl_2/AC	260	2:1	1	3	89.55	68.66

3.2.3 液时空速的影响

液时空速 ($LHSV$) 对 10% ZnCl_2/AC 催化 EG 氢氯化反应生成 ECH 的影响如表 5 所示。从表 5 中可以看出, 当 $LHSV$ 从 0.2 h^{-1} 增至 1.8 h^{-1} 时, EG 转化率逐渐降低。这是因为过高的 $LHSV$ 导致 EG 通过反应器速度太快, 缩短了与 ZnCl_2/AC 表面的接触时间, 导致 EG 分子与 ZnCl_2/AC 的相互作用时间减少, 进而降低了 EG 转化率。然而, ECH 选择性随 $LHSV$ 的增加呈现先升高后下降趋势。这是因为 $LHSV$ 的适度增加, 减少了传质限制, 避免了 EG 浓度边界层的形成, 提高了 EG 和 ZnCl_2/AC 的接触效率。然而, 过高的 $LHSV$ 导致反应器内温度分布不均, 部分区域过热, 导致 EG 和 HCl 反应生成 EDC 等副反应的发生。

表 5 不同 $LHSV$ 下催化剂的催化活性

催化剂	温度/ ℃	$n(\text{HCl})/$ $n(\text{EG})$	$LHSV/$ h^{-1}	时间/ h	EG 转化 率/%	ECH 选择 性/%
10% ZnCl_2/AC	220	2:1	0.2	3	90.68	68.62
10% ZnCl_2/AC	220	2:1	0.6	3	88.44	81.02
10% ZnCl_2/AC	220	2:1	1.0	3	88.26	93.57
10% ZnCl_2/AC	220	2:1	1.4	3	74.12	84.55
10% ZnCl_2/AC	220	2:1	1.8	3	61.47	80.29

3.2.4 氯醇摩尔比的影响

氯醇摩尔比对 10% ZnCl_2/AC 催化 EG 氢氯化反应生成 ECH 的影响如表 6 所示。从表 6 中可以看出, 当氯醇摩尔比从 1 增至 3 时, EG 转化率先增高后趋于稳定。这是因为一开始增加氯醇摩尔比

时, 氯的增量占主导作用, 推动了反应的正向进行。但随着氯醇摩尔比的持续增加, 反应达到平衡。另外, ECH 选择性随氯醇摩尔比的提高先增后减, 这是由于较高的 HCl 浓度促进了 ECH 与 HCl 生成 EDC 等副反应的发生。

表 6 不同氯醇摩尔比下催化剂的催化活性

催化剂	温度/ ℃	$n(\text{HCl})/$ $n(\text{EG})$	$LHSV/$ h^{-1}	时间/ h	EG 转化 率/%	ECH 选择 性/%
10% ZnCl_2/AC	220	1.0	1	3	56.57	77.53
10% ZnCl_2/AC	220	1.5	1	3	77.51	85.62
10% ZnCl_2/AC	220	2.0	1	3	88.26	93.57
10% ZnCl_2/AC	220	2.5	1	3	88.43	78.67
10% ZnCl_2/AC	220	3.0	1	3	88.51	62.84

3.3 反应机理

EG 在 ZnCl_2/AC 催化剂表面的反应机理如图 5 所示。首先, EG 和 HCl 吸附在催化剂表面。随后在催化剂 Lewis 酸位点作用下, EG 末端羟基发生质子化生成关键中间体 A。关键中间体 A 被 HCl 中的 Cl^- 攻击生成 ECH, 并伴随 H_2O 的生成。ECH 在 Lewis 酸位点作用下发生末端羟基质子化形成中间体 B。中间体 B 被 Cl^- 攻击生成 EDC^[22-23]。生成的 ECH 和 EDC 从催化剂表面脱附。

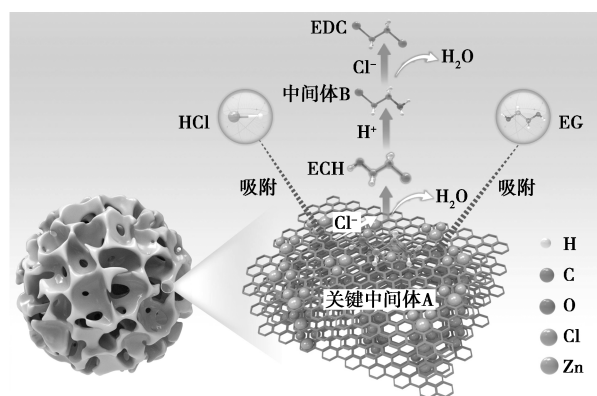


图 5 ZnCl_2/AC 催化 EG 氢氯化反应的反应机理推测

4 结论

成功开发了一种负载型 ZnCl_2/AC 催化剂, 并将其用于 EG 氢氯化合成 ECH 反应。利用 N_2 等温吸附-脱附、XRD 和 Py-IR 等方法对催化剂进行了表征。结果表明, AC 的高比表面积和孔体积提供了大量活性位点。 ZnCl_2 作为活性组分, 通过提供

酸性中心,使 AC 上的 Lewis 酸位点数量显著增加。这使催化剂的催化活性得到显著增强,促进了 EG 的质子化和 ECH 的生成。研究了不同 ZnCl_2 负载量对催化性能的影响,ECH 选择性在负载质量分数为 10% 时达到最大。以 10% ZnCl_2/AC 为催化剂,在最佳反应条件下,EG 转化率和 ECH 选择性分别为 88.26% 和 93.57%。此外,该催化剂在热重分析显示出良好的稳定性,证明了其在工业 ECH 生产中的应用潜力。

参考文献

- [1] Wang Q, Liu J, Jiang L. Extraction of 2-chloroethanol from aqueous solutions by trioctylamine[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(4): 1267-1271.
- [2] Li X, Mu Z, Hu J, et al. Gas sensing characteristics of composite $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for 2-chloroethanol at low temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 232: 143-149.
- [3] 毕丽媛. 盐酸生产氯化胆碱工艺研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [4] Gounden A N, Jonnalagadda S B. Ozone facilitated dechlorination of 2-chloroethanol and impact of organic solvents and activated charcoal[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185: 8227-8237.
- [5] 李代红, 王洪波. 合成气制乙二醇市场及技术进展[J]. *现代化工*, 2017, 37(1): 5-8, 10.
- [6] Yang Q, Chu G, Zhang L, et al. Pathways toward carbon-neutral coal to ethylene glycol processes by integrating with different renewable energy-based hydrogen production technologies[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 258: 115529.
- [7] 杨友麒. “双碳”形势下能源化工企业绿色低碳转型进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(1): 1-12.
- [8] 乔建芬. 乙二醇技术、市场、产业化新进展与前景分析[J]. *现代化工*, 2020, 40(3): 11-15.
- [9] Yang Q, Fan Y, Liu C, et al. A promising alternative potential solution for sustainable and economical development of coal to ethylene glycol industry: Dimethyl oxalate to methyl glycolate process[J]. *Energy*, 2023, 277: 127668.
- [10] Zeng D, Liu S, Gong W, et al. Synthesis, characterization and acid catalysis of solid acid from peanut shell[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469: 284-289.
- [11] Xue W, Zhao H, Yao J, et al. Esterification of cyclohexene with formic acid over a peanut shell-derived carbon solid acid catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(5): 769-777.
- [12] Liou T H. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158(2): 129-142.
- [13] Bi Y, Wang Y, Chen X, et al. Methanol aromatization over HZSM-5 catalysts modified with different zinc salts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(10): 1740-1751.
- [14] Nasrollahzadeh M S, Hadavifar M, Ghasemi S S, et al. Synthesis of ZnO nanostructure using activated carbon for photocatalytic degradation of methyl orange from aqueous solutions[J]. *Applied Water Science*, 2018, 8: 1-12.
- [15] Thaligari S K, Srivastava V C, Prasad B. Adsorptive desulfurization by zinc-impregnated activated carbon: Characterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2016, 18: 1021-1030.
- [16] Estevez R, Aguado-Deblas L, Montes V, et al. Sulfonated carbons from olive stones as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 488: 110921.
- [17] Bastos R R C, da Luz Corrêa A P, da Luz P T S, et al. Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based catalyst from an amazon agro-industrial waste[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 205: 112457.
- [18] El Naga A O A, El Saied M, Shaban S A, et al. Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 285: 9-19.
- [19] Abdullah F, Mohd Yusoff A R, Wan Abu Bakar W A, et al. Preparation, characterization, and lead removal appraisal of zinc aluminate prepared at different calcination temperatures[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2018, 65(10): 1199-1209.
- [20] Schmidt S A, Peurla M, Kumar N, et al. Preparation of selective $\text{ZnCl}_2/\text{alumina}$ catalysts for methyl chloride synthesis: Influence of pH, precursor and zinc loading[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 490: 117-127.
- [21] Zhu H, Zhang R, Wang Q, et al. Insighting into the effect of acid sites on the catalytic performance of HZSM-5 during the one-step preparation of isoprene by formaldehyde and isobutene[J]. *Catalysis Letters*, 2021, 151: 435-444.
- [22] Shen L Q, Zhou X, Yin H B, et al. Selective chlorination of glycerol to 3-chloro-1,2-propanediol catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35: 659-668.
- [23] Tesser R, Santacesaria E, Di Serio M, et al. Kinetics of glycerol chlorination with hydrochloric acid: A new route to α, γ -dichlorohydrin[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(20): 6456-6465. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。