

乙炔氢氯化无汞催化剂单管试验效果 及表面积炭结构研究

曾军建¹, 赵基钢^{1*}, 王雷^{1,2}, 杨恒华², 沈本贤¹

(1. 化学工程联合国家重点实验室 华东理工大学, 上海 200237;

2. 天津大沽化工股份有限公司, 天津 300455)

摘要:采用自研的 $\text{AuCl}_3\text{-CuCl}_2$ 双金属无汞催化剂, 在中试单管反应器中考察了乙炔氢氯化反应效果。结果表明: 氯化烯的选择率均在 99% 以上, 初始乙炔转化率 >98%; 随着反应的进行, 乙炔转化率缓慢下降, 当反应 1 600 h 后, 乙炔转化率降至 89%。通过反应前后无汞催化剂的对比表征结果表明, 乙炔氢氯化反应活性下降是由催化剂表面的芳环结构积炭导致的。同时, 结合积炭的形成机理对提高无汞催化剂催化稳定性进行了分析。

关键词: 乙炔氢氯化; 催化剂失活; 积炭; 机理

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0072-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.018

Structural characterization of coke deposited on single-tube with mercury-free catalyst for acetylene hydrochlorination reaction

ZENG Jun-jian¹, ZHAO Ji-gang^{1*}, WANG Lei^{1,2}, YANG Heng-hua², SHEN Ben-xian¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Tianjin Dagu Chemical Co., Ltd., Tianjin 300455, China)

Abstract: An Au-based bimetallic catalyst is prepared. The catalytic activity is evaluated in a single-tube reactor for acetylene hydrochlorination. The results show that the selectivity to vinyl chloride is above 99% with an initial acetylene conversion of 98%. As the reaction continues, catalytic activity starts to decline and has a final acetylene conversion of 89% after 1600 hours' reaction. The deactivation of catalyst is attributed to the coke and coke deposits with aromatic structures. Based on the mechanism of coke formation, the improvement of catalytic stability is also analyzed.

Key words: acetylene hydrochlorination; catalyst deactivation; coke; mechanism

氯乙烯单体(VCM)是一种高分子化工材料的重要单体, 是生产聚氯乙烯(PVC)重要原料^[1]。氯乙烯的主要生产技术路线是乙烯氧氯化和乙炔氢氯化, 我国氯乙烯工业生产主要以乙炔氢氯化为主^[2]。由于目前工业中采用的 HgCl_2 催化剂高毒, 易挥发, 对人和环境造成了很大危害^[3]。因此, 急需寻找到一种能替代汞触媒的环境友好型工业催化剂。

在乙炔氢氯化无汞催化工艺开发过程中, 以 Au 基为催化活性中心的无汞催化剂受到了研究者的关注, 在金属活性助剂和载体改性等方面均取得了较大进展^[4-7]。笔者采用自研的无汞催化剂^[8], 在固定床单管反应器中考察了其在乙炔氢氯化反应过程中的变化, 剖析了无汞催化剂活性缓慢下降的原因, 探究了使催化剂表面积炭而活性下降物质的结构及

生成机理, 为进一步提升无汞催化剂稳定性提供了方向。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

选用 4~8 目椰壳活性炭, 采用体积分数为 20% 的硝酸浸泡活性炭 4 h, 用蒸馏水反复洗涤至 pH 约为 5, 120℃ 恒温干燥 12 h。采用浸渍法制备负载 $\text{AuCl}_3\text{-CuCl}_2$ 的无汞催化剂^[9]。先将处理的活性炭载体用质量分数为 15% 的稀盐酸浸泡 2 h, 过滤、洗涤至滤液基本呈中性。然后将每种活性炭载体分别加入到一定质量分数的 HAuCl_4 (Au 质量分数为 1%) 和 CuCl_2 (Cu 质量分数为 10%) 的混合溶液中, 浸渍 5 h, 再于 110℃ 下烘干。将制得的新鲜催化剂记为 ACH, 中试反应 1 600 h 后的催化剂记

为 ACHT。

1.2 催化剂评价

中试单管试验在天津大沽化工股份有限公司的氯乙烯车间进行,采用 $\varphi 40 \text{ mm} \times 4\ 000 \text{ mm}$ 的固定床单管反应器,利用热油循环系统为反应器恒温。实验室优化后的实验条件:温度为 165°C ,压力为 0.1 MPa ,原料气总空速为 40 h^{-1} , $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2$ 摩尔比为 $1.1:1$ 。

采用气相色谱仪进行定量分析。分析条件:柱温为 50°C ,检测器温度为 180°C ,汽化室温度为 180°C ,进样量为 $40 \mu\text{L}$ 。

催化剂的活性用乙炔转化率(X_A)和氯乙烯选择性(S_{VCM})来评价:

$$X_A = (1 - \Phi_A) \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{VCM}} = [\Phi_{\text{VCM}} / (1 - \Phi_A)] \times 100\% \quad (2)$$

其中: Φ_A 为剩余乙炔的体积分数; Φ_{VCM} 为产物中氯乙烯的体积分数。

1.3 表征

催化剂的物理参数采用 N_2 吸附方法在化学吸附仪(ASAP2020)上测定,样品预处理为在 300°C 下真空干燥 10 h ,分析在 -196°C 下进行。积炭的定量分析在热重分析仪(TG2950)上进行,样品质量约为 20 mg ,氧气流速为 $50 \text{ mL}/\text{min}$,温度范围为 $303 \sim 1\ 273 \text{ K}$,升温速率为 $10 \text{ K}/\text{min}$,气速为 $50 \text{ mL}/\text{min}$ 。利用 ICP-AES(VARIO EL III)对催化剂的活性组分含量进行分析,雾化器压力为 200 kPa ,等离子气流量为 $15 \text{ mL}/\text{min}$ 。

1.4 催化剂表面积炭沉积的表征

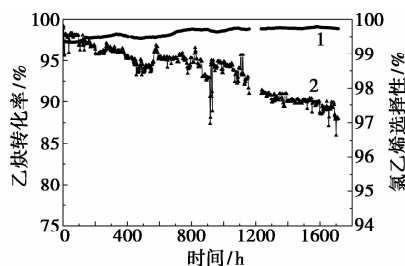
利用 SEM(NOVA Nano SEM 450)分析积炭的表面微观形貌,并利用其附属能谱仪分析表面元素。采用凝胶渗透仪(GPC50)测定积炭成分的平均分子量,以四氢呋喃为溶剂,聚苯乙烯为参比标样,积炭质量分数为 $5\ 000 \mu\text{g}/\text{g}$,操作温度为 35°C 。采用 FT-IR(Nicolet 6700)定性分析积炭表面基团。采用紫外-可见分光光度计(Cary 500)分辨出积炭中不同芳环数,以四氢呋喃为溶剂,质量分数为 $50 \mu\text{g}/\text{g}$,波长范围为 $190 \sim 800 \text{ nm}$,精度为 $\pm 0.1 \text{ nm}$,重现性 $< 0.025 \text{ nm}$,分辨率半高峰宽 $< 0.05 \text{ nm}$ 。利用元素分析仪(VARIO EL III)得到了积炭样品中碳、氢元素的含量,燃烧管温度在 $1\ 150^\circ\text{C}$ 以下。采用光电子能谱仪(Multilab 2000 型)对积炭进行 XPS 表征,以 $\text{Mg K}\alpha$ 作为激发源(能量为 $1\ 253.6 \text{ eV}$),分析室压力 $< 5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$,以 $\text{Al } 2\text{p}(74.4 \text{ eV})$ 谱峰为内标,并

用 $\text{C}1\text{s}$ 的结合能(284.6 eV)作校正。

2 结果与讨论

2.1 单管试验效果

连续 $1\ 800 \text{ h}$ 考察无汞催化剂乙炔氯化反应的乙炔转化率和氯乙烯选择性,结果如图 1 所示。



1—新鲜催化剂;2—失活催化剂

图 1 中试 ACH 无汞催化剂乙炔转化率和氯乙烯选择性曲线

由图 1 可知,ACH 无汞催化剂在中试反应过程中初活性很高,乙炔转化率 $> 98\%$,随着反应的进行,乙炔转化率开始逐步下降,当反应达到 $1\ 600 \text{ h}$,乙炔转化率降至 89% 。在整个 $1\ 800 \text{ h}$ 反应过程中,氯乙烯的选择性比较稳定,大于 99% ,很有可能在反应过程中乙炔发生了副反应,氯乙烯的选择性上升源于积炭类物质的生成。以上结果表明,ACH 初活性很好,但其反应过程中转化率逐渐下降的原因有待进一步研究。

2.2 反应前后无汞催化剂对比表征

考察了催化剂使用前后物理结构包括比表面积和孔径的变化情况,结果如表 1 所示。

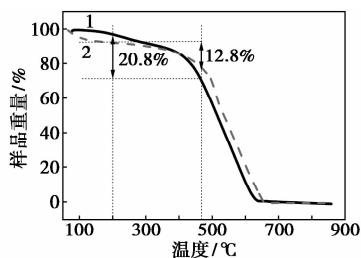
表 1 ACH 无汞催化剂反应前后的孔结构参数

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
新鲜无汞催化剂 ACH	960	0.366	1.97
反应后无汞催化剂 ACHT	288	0.195	2.70

从表 1 可知,反应后的 ACHT 无汞催化剂的比表面积和孔容都出现了不同程度的降低,其中比表面积减小 70% ,总孔容减小 47% ,平均孔径增大 37% 。即反应过程中的催化剂被积炭覆盖了部分孔道,而催化剂的活性位主要集中在载体的孔道内^[11],使得活性中心被覆盖,导致反应活性下降。

通过 TGA 可以定量的得出积炭的质量分数,其结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着温度的上

升,200℃后 ACH 失重变的缓慢,ACHT 开始失重;温度大于 458℃时,催化剂表面的积炭基本燃烧完全。在 200~458℃内,ACHT 有一段明显的失重,相对于 ACH 失重量为 8.0%,此处的失重主要是因为沉积在催化剂表面和孔道中积炭燃烧所导致的。



1—新鲜催化剂;2—失活催化剂

图2 失活前后催化剂在不同温度下的失重量

催化剂使用前后活性组分质量分数的变化分别在 ICP-AES 中进行测试,两者的金属质量分数分析结果如表 2 所示。

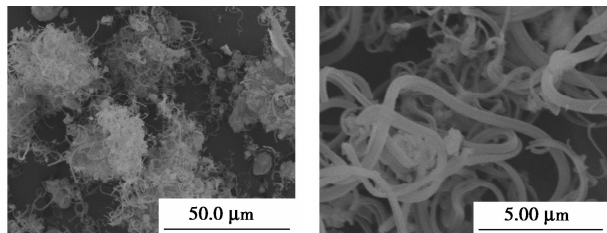
表2 ACH 无汞催化剂反应前后的活性组分质量分数

样品	$w(\text{Au})/\%$	$w(\text{Cu})/\%$
新鲜 ACH 无汞催化剂	1.17	3.27
反应后 ACH 无汞催化剂	1.09	3.14

从表 2 可知,新鲜催化剂的活性组分与反应后催化剂活性组分的质量分数基本一致,由此可见,以 Au 作为主要活性组分的 ACH 无汞催化剂,活性组分在反应过程中不易流失^[10]。

2.3 无汞催化剂表面积炭分析

为进一步探究催化剂表面积炭的成分和生成原因,对催化剂表面积炭进行分析表征。用 SEM 分析催化剂积炭形貌,结果如图 3 所示。



(a) 催化剂表面的积炭形貌

(b) 近距离观察积炭形貌

图3 失活催化剂 ACHT 的 SEM 照片

从图 3 可以看出,ACHT 表面覆盖了一层明显的积炭,大量的“丝状”团聚物覆盖在催化剂表面堵塞了部分孔道。选取丝状积炭的一点进行 EDS 分析,结果如图 4 所示,该丝状物主要组成元素为 C、Cl,其中 Fe、O 元素是中试反应器或管路中有铁锈

生成而带入的杂元素。

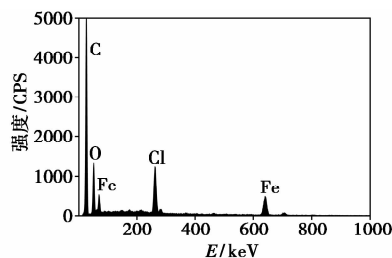


图4 催化剂表面积炭的 EDS 分析结果

为进一步探究积炭物质的化学组成,将剥离的积炭用四氢呋喃溶解浸取 48 h,然后用气质联用仪分析浸渍液组成,结果如表 3 所示。

表3 积炭的化学组分

组分	苯	甲苯	乙苯	二甲苯	萘
质量分数/%	2.48	2.48	4.38	10.09	14.64

从表 3 可以看出,在 GC-MS 的裂解产物中主要为芳香类物质,从而可以推测出积炭的主要成分为芳环化合物。

为了确定积炭的结构和组成变化,对其主要组成元素 C、H 进行分析,结果如表 4 所示。

表4 积炭元素分析结果

样品编号	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H}/\text{C})/\%$	C/H 摩尔比
1	3.07	45.57	6.74	1.24
2	3.41	44.84	7.60	1.10

由于体系中只包含 C、H、Cl 3 种元素,C/H 的平均原子摩尔比为 1.16 > 1,进一步证实积炭并不是以长链为主的链状聚合物,而是包含多个芳环的多环化合物。

催化剂表面积炭的红外光谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出,3 450 cm^{-1} 宽大的吸收峰为水的干扰峰,其中,2 920、2 850 cm^{-1} 分别为 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$;1 700 cm^{-1} 处的吸收峰则为芳香环的振动;1 376 cm^{-1} 和 1 462 cm^{-1} 的吸收峰为甲基收缩振

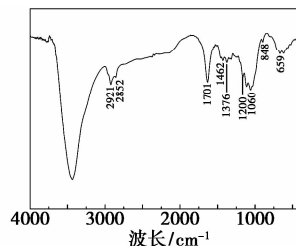


图5 积炭的红外分析谱图

动和对称振动,在 $1\ 200\text{--}650\sim 910\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则对应芳香环上 C—H 振动。

紫外-可见光吸收光谱图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,积炭在 220、285 nm 处有弱的吸收峰,在 250 nm 左右有最大吸收峰,分别对应具有 2、4、3 个芳环的化合物结构^[12]。结合 UV 和元素分析结果可得出积炭物质主要为芳香环结构,而结合红外分析结果可得出积炭物质中芳香环构以质子化芳香环和侧枝取代芳香环居多。

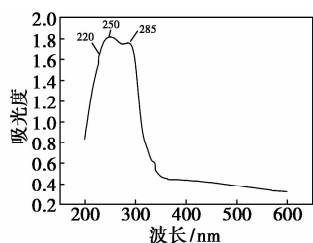
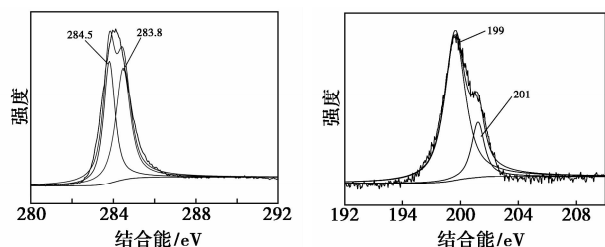


图 6 积炭物质紫外-可见光吸收光谱图

XPS 是研究积炭中元素存在形态的有效分析手段,可以分析积炭的 C、Cl 原子的存在形态,通过分析得到的 XPS 谱图如图 7 所示。



(a) 积炭的 XPS C1s 拟合分峰曲线

(b) Cl2p 的拟合分峰曲线

图 7 积炭的 XPS C1s 和 Cl2p 的拟合分峰曲线

由图 7(a) 可以看出, C1s 谱图中分峰得到 2 个峰,结合能位于 284.6 eV 对应的是 C—C 键,而在 283.8 eV 处的峰则为 C_xH_y 中 C 的表达形式^[13]。由图 7(b) 可以看出, 199.1、201 eV 2 个不同结合能位置的峰分别对应于直链烃和芳香环相连的侧枝取代 Cl^[14-15],从而可以分析得出, Cl 原子也参与了芳构化反应,其来自于 HCl 或氢氯化反应生成的氯乙炔。

2.4 积炭生成原因分析

由于炔烃具有高活性的 π 电子体系,在一定条件下能够发生芳构化反应得到多取代苯衍生物,这个过程在动力学上通常需要克服 250 ~ 330 kJ/mol 的能垒^[16],需要在一定的条件下才能实现。Reppe 等^[17]发现了过渡金属催化的炔烃[2+2+2]环三聚

芳构化反应,进一步生成芳炔和多环芳烃。迄今为止,已经发现 17 种过渡金属能催化三聚反应,其中就包括 Au、Cu、Co、La^[18-20]。不饱和烃中的 π 电子向金属中心转移的越多,配位分子与金属原子之间的配位作用就越强,同时金属的 3d/电子向稀烃分子/反键中的电子反馈也随之增多。这 2 种作用都使得共轭键的 C—C 键上的电子密度降低,共轭键拉长,双键则会打开发生反应,如图 8 所示^[21]。

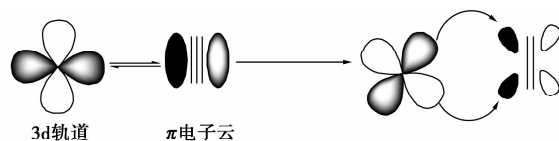
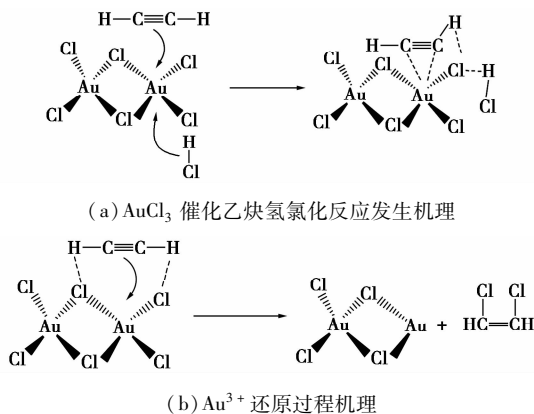


图 8 乙炔分子电子云与过渡金属之间轨道相互作用示意图

以乙炔氢氯化为例,反应机理是乙炔分子以过渡金属为活性位,先形成过渡态,进一步吸附乙炔发生三聚反应。若在第 2 步的反应过程中活性金属位上的空位被辅助配体 (Cl^- 或者 PR_3) 占据,则三聚反应就不会发生^[22]。结合 $AuCl_3$ 催化剂在乙炔氢氯化反应中的失活机理^[23],研究者发现, Au^{3+} 在催化反应过程中发挥十分重要的作用,同时发现 $AuCl_3$ 在优先吸附 HCl 或者同时乙炔和 HCl 同在活性位点上,保证 Au^{3+} 活性的不流失。当乙炔分子单独在活性位上被活化,就容易发生活性位被占据和 Au^{3+} 的还原,从而引起 Au 基催化剂催化活性的降低,其机理如图 9 所示。



(a) $AuCl_3$ 催化乙炔氢氯化反应发生机理

(b) Au^{3+} 还原过程机理

图 9 $AuCl_3$ 催化乙炔氢氯化反应机理和 $AuCl_3$ 催化过程 Au^{3+} 还原过程机理

3 结论

对反应前后无汞催化剂表征结果的对比表明,乙炔氢氯化反应活性下降是由催化剂表面积炭引起

的。积炭主要为芳环结构,证明催化过程中有芳构化反应的发生。结合机理发现,在乙炔氢氯化过程中发生的催化剂活性组分还原和积炭失活,HCl 和配体的作用十分关键。及时和充足地提供 HCl 可延缓催化剂的失活,在反应开始前,对催化剂进行 HCl 的预活化,在进料时提高 HCl 的比例都有利于保持和提高催化剂的活性和寿命。另一方面,寻找提高 AuCl₃ 对 HCl 选择性吸附能力和增加其活性位配位体数的金属助剂和载体都可有效地抑制积炭的产生,从而提高催化剂的催化稳定性。

参考文献

- [1] Zhu L, Zheng L, Du K, *et al.* An efficient and stable Ru-Ni/C nanobimetallic catalyst with a comparatively low Ru loading for benzene hydrogenation under mild reaction conditions [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(3): 713 - 719.
- [2] Wei X, Shi H, Qian W, *et al.* Gas-phase catalytic hydrochlorination of acetylene in a two-stage fluidized-bed reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 48(1): 128 - 133.
- [3] Li X, Wang Y, Kang L, *et al.* A novel, non-metallic graphitic carbon nitride catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311: 288 - 294.
- [4] Zhang H, Dai B, Wang X, *et al.* Hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer over bimetallic Au-La/SAC catalysts [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(1): 49 - 54.
- [5] Zhou K, Wang W, Zhao Z, *et al.* Synergistic gold-bismuth catalysis for non-mercury hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(9): 3112 - 3116.
- [6] Zhang H, Dai B, Li W, *et al.* Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over spherical activated-carbon-supported Au-Co(III)-Cu(II) catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 316: 141 - 148.
- [7] Zhao J, Zeng J, Cheng X, *et al.* An Au-Cu bimetal catalyst for acetylene hydrochlorination with renewable γ -Al₂O₃ as the support [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(22): 16727 - 16734.
- [8] Song Q L, Wang S J, Shen B X, *et al.* Palladium-based catalysts for the hydrochlorination of acetylene: Reasons for deactivation and its regeneration [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2010, 28(18): 1825 - 1833.
- [9] Conte M, Carley A F, Attard G, *et al.* Corrigendum to "hydrochlorination of acetylene using supported bimetallic Au-based catalysts" [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 1(266): 164.
- [10] Nkosi B, Coville N J, Hutchings G J, *et al.* Hydrochlorination of acetylene using gold catalysts: A study of catalyst deactivation [J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 128(2): 366 - 377.
- [11] Li X, Pan X, Liang Y, *et al.* Silicon carbide-derived carbon nanocomposite as a substitute for mercury in the catalytic hydrochlorination of acetylene [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(4): 3688 - 3688.
- [12] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册第三分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 623 - 645.
- [13] Wild U, Pfänder N, Schlögl R. Species analysis of automotive carbon particles: Application of XPS for integral analysis of filter samples [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 357(4): 420 - 428.
- [14] Lannon Jr J M, Meng Q. Analysis of a filled poly(vinyl chloride) polymer by XPS [J]. *Surface Science Spectra*, 1999, 6(2): 131 - 136.
- [15] Stevenson S, Rice G, Glass T, *et al.* Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity [J]. *Nature*, 1999, 401(6748): 55 - 57.
- [16] Houk K N, Gandour R W, Strozier R W, *et al.* Barriers to thermally allowed reactions and the elusiveness of neutral homoaromaticity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1979, 101(23): 6797 - 6802.
- [17] Reppe W, Sejweclendiek W. The Ni(II)-induced oligomerization of acetylene to cyclooctatetraene [J]. *J. Justus Liebig's Ann Chem*, 1948, 560: 104 - 116.
- [18] Saito S, Yamamoto Y. Recent advances in the transition-metal-catalyzed regioselective approaches to polysubstituted benzene derivatives [J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(8): 2901 - 2916.
- [19] Kotha S, Brahmachary E, Lahiri K. Transition metal catalyzed [2 + 2 + 2] cycloaddition and application in organic synthesis [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2005, 2005(22): 4741 - 4767.
- [20] Amatore M, Lebbeuf D, Malacria M, *et al.* Highly enantioselective rhodium-catalyzed [2 + 2 + 2] cycloaddition of diynes to sulfonimines [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(12): 4576 - 4579.
- [21] Mingos D M P. Recent developments in theoretical organometallic chemistry [J]. *Adv Organomet Chem*, 1977, 15: 1 - 5.
- [22] McAlister D R, Bercaw J E, Bergman R G. Parallel reaction pathways in the cobalt-catalyzed cyclotrimerization of acetylenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(5): 1666 - 1668.
- [23] Zhang J, He Z, Li W, *et al.* Deactivation mechanism of AuCl₃ catalyst in acetylene hydrochlorination reaction: A DFT study [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(11): 4814 - 4821. ■