

乙炔氢氯化反应用催化剂的制备及优化

凌 思, 吴广文*, 熊 泽, 邹 杨

(武汉工程大学新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430073)

摘要:在固定床反应器上评价不同种类助剂制备的催化剂活性来筛选较适宜的活性组分组合,通过正交设计优选出无汞催化剂的基础配方,考察了添加0.6%的三氯化钨、氯化钡、氯化银等贵金属活性成分及氯化汞后催化剂的活性情况,并进一步优化三氯化钨、氯化汞质量分数来提高催化剂活性。结果表明:助剂氯化钡较氯化钠、氯化铈更能与氯化亚铜/氯化铋间相互协同催化;活性炭上负载12% CuCl、16% BiCl₃、4% BaCl₂时制备的催化剂活性最佳,转化率可高达66.4%,继续添加氯化银能提高稳定性,但不能改善催化剂的活性,添加氯化钡仅能改善反应初期催化剂活性,随着反应进行活性不断降低,而添加三氯化钨及氯化汞后催化剂活性明显提升,质量分数为1%时,平均转化率在72.2%以上,特别是氯化汞的转化率可增加至92%,较未加前增加了27%。

关键词:乙炔氢氯化;催化剂;优化

中图分类号:TQ426;TE624.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0086-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.019

Preparation and optimization of catalysts for acetylene hydrochlorination

LING Si, WU Guang-wen*, XIONG Ze, ZOU Yang

(Wuhan Institute of Technology, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: The activity of catalyst prepared from different kinds of additives in a fixed bed reactor is evaluated to determine the optimum catalyst composition. Based on the orthogonal experiment, the optimum formulation of mercury-free catalyst is optimized. The effects of adding 0.6% of ruthenium trichloride, palladium chloride, silver chloride and other noble metal active ingredients, or 0.6% of mercuric chloride on the catalytic activity are studied. Further optimization of the amount of ruthenium chloride and mercuric chloride is performed to increase the catalyst activity. The results show that barium chloride is more suitable for mutual cooperative catalysis with cupric chloride/bismuth chloride than sodium chloride and cerium chloride. The best catalytic activity could be achieved when the catalysts is prepared by loading 12% CuCl, 16% BiCl₃ and 4% BaCl₂ on activated carbon. The conversion rate of acetylene can be up to 66.38%. Further addition of silver chloride could improve the stability, but does not improve the activity of the catalyst. Incorporation of palladium chloride can only improve the initial activity, but the activity is gradually decreased as the reaction proceeds. However, the introduction of mercuric chloride and ruthenium chloride can improve catalytic activity significantly. When the amounts of mercuric chloride and ruthenium chloride are up to 1 wt%, the average conversion will be over 72.15%. Especially for mercuric chloride, the conversion of acetylene can be up to 92%, which is increased by 27% compared with the catalyst without mercuric chloride.

Key words: acetylene hydrochlorination; catalyst; optimization

氯乙烯单体是合成化工产品的基础原料,广泛应用于国民经济各领域中,按照我国“贫油、富煤、少气”的能源格局^[1],采用乙炔氢氯化法生产氯乙烯占主要地位。工业上,我国仍高度依赖汞催化剂,然而汞是一类稀缺资源且有剧毒,容易升华流失,对人类和环境造成严重毒害^[2]。随着国内无汞化进程的深入,为实现可持续发展,解决汞消耗过大的困局,开发环境友好的、高性能的新型无汞触媒势在必行。

目前催化剂使用的活性组分主要是以锡、锌、铜等为主的贱金属系列和金、铂、钯、铑为主的贵金属

系列^[3]。但存在贵金属类催化剂价格昂贵、稳定性差及贱金属类催化剂活性不高等问题^[4],无汞化方向仍需经历低汞化这个过程。针对国内外研究的现状,笔者一方面根据元素间的协同作用着手于多种类金属复配触媒的开发,优化碱金属、碱土金属、稀土元素等助剂,对氯化亚铜/氯化铋/氯化钡3组分的质量分数进行正交试验,并筛选三氯化钨/氯化钡/氯化银/氯化汞等能与之协同催化的活性成分,以降低负载量为前提,逐步优化催化剂活性;另一方面,利用多次等体积真空浸渍法制备催化剂,清除孔道里的杂质,以便更多的活性组分进入,分布更均匀。

收稿日期:2016-08-15

基金项目:国家工信部重大科技攻关项目(财建[2013]481号)

作者简介:凌思(1992-),女,硕士,研究方向为新型反应器与绿色化学工艺,981432836@qq.com;吴广文(1963-),男,博士,教授,研究方向为绿色化学与催化,通讯联系人,2584973907@qq.com。

1 实验部分

1.1 实验试剂

乙炔、氮气、氢气、空气、氯化氢、活性炭、盐酸、氯化汞、氯化亚铜、氯化铋、氯化钡、氯化钾、氯化钠、氯化钼、氯化钨、氯化银、硝酸银、氯化铈、氯化钴。

1.2 催化剂的制备

利用多次等体积真空浸渍法制备催化剂。①将50 g干燥后的活性炭于圆底烧瓶中抽真空40 min,将氯化亚铜溶于45 mL 6 mol/L的盐酸溶液中,并真空负载在活性炭上,最后置于旋转蒸发仪上60℃下旋蒸6 h,烘干备用;②称取50 g已经负载氯化亚铜的活性炭抽真空40 min,将氯化铋/氯化钡/氯化钼/三氯化钨/氯化钾/氯化汞/氯化铈/氯化钴等所需活性组分用2 mol/L 45 mL的盐酸溶液溶解,并真空负载于活性炭后在60℃下旋蒸6 h,烘干备用。此外,氯化银(硝酸银)负载则是用氨水(蒸馏水)溶解,配置成浸渍液真空负载于活性炭上后旋蒸6 h,干燥后真空载入含其他活性组分的盐酸溶液并与之银氨络合物(银离子)反应,待生成氯化银负载在活性炭上后旋转蒸发干燥备用。

1.3 催化剂评价及尾气分析方法

乙炔氯化反应活性评价在内径为25 mm的不锈钢固定床反应器中进行,用石英砂分三段装填60 mL催化剂。反应前通入干燥装置去除水分,然后在140℃下通入氯化氢活化1 h,再通入乙炔气体进行反应。反应产物先用氢氧化钠溶液除去氯化氢气体,再用干燥器除水后进行色谱分析。利用上海科创色谱仪器有限公司生产的GC9790型色谱仪分析产物组成,FID检测器,面积归一法定量分析。分析条件为:柱温为120℃,检测器温度为150℃,氮气压力为0.08 MPa,空气压力为0.1 MPa,氢气压力为0.1 MPa。催化剂的活性用乙炔的转化率(X_A)和氯乙烯的选择性(S_{VCM})来评价,因反应后氯化氢被吸收除去,计算时可把整个反应体系看作体积不变,总体积按1个体积单位计算,计算式为^[5]:

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

$$S_{VCM} = [\phi_{VCM} / (1 - \phi_A)] \times 100\% \quad (2)$$

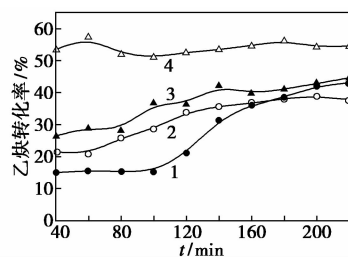
式中: ϕ_A 为剩余乙炔的体积分数; ϕ_{VCM} 为氯乙烯的体积分数。

2 结果与讨论

2.1 不同助剂对催化剂活性的影响

非贵金属无汞催化剂一直面临着活性组分易流

失,积碳严重,活性不高等问题,而选择何种助剂对实现与活性组分间相协同促进,改善催化性能有着至关重要的影响。因此,向Cu-Bi/C中添加CeCl₃、BaCl₂、NaCl制备出不同的Cu-Bi-M/C催化剂,在140℃, $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05, 90 \text{ h}^{-1}$ 条件下考察其催化活性,结果如图1所示。由图1可以看出,不同助剂对催化剂的活性影响较大。添加碱土金属元素BaCl₂制备的催化剂转化率最好,可高达53%左右,这与其标准电极电势和金属Mayer价指数有关,另外BaCl₂能与活性组分形成稳定复盐,使活性组分以络合物的形式牢固地负载于活性炭上,同时可以减少积碳量^[6],并占据催化剂表面部分缺陷位,使活性组分分散更均匀;添加碱金属助剂NaCl后,影响了催化剂中金属原子电子结构和表面活性中心电荷的分布^[7],通过电子效应进一步使活性组分活化,有利于乙炔在催化剂表面的吸附,使活性增加至42%左右。添加稀土金属元素CeCl₃后,较其他助剂而言效果最差,CeCl₃能抗结焦并降低反应诱导期^[8],能明显提高反应前期催化剂的活性,但在反应后期,对提高催化剂转化率并不太理想,仅能达到37%左右。



1—Cu-Bi;2—Cu-Bi-Ce;3—Cu-Bi-Na;4—Cu-Bi-Ba

注:CuCl的质量分数为8%,BiCl₃的质量分数为16%,M的质量分数为2%。

图1 不同助剂活性评价情况

2.2 无汞催化剂基础配方的确定

通过正交设计的不同质量分数的活性组分制备催化剂,并在140℃, $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05, 90 \text{ h}^{-1}$ 条件下考察其活性情况,考察氯化亚铜、氯化铋及氯化钼质量分数3个因素对催化剂活性的影响,从而优选出无汞催化剂的基础配方。采用L₉(3³)正交表,正交试验因素-水平、正交试验结果与极差分析分别见表1、表2。

由表2可以看出,不同质量分数活性组分制备的催化剂活性差异较大,氯化亚铜质量分数和氯化铋质量分数是影响催化性能的主要因素。通过极差分析得到最优的制备条件为:12% CuCl、

表 1 正交试验因素水平表

水平	CuCl	BiCl ₃	BaCl ₂
	质量分数(A)/%	质量分数(B)/%	质量分数(C)/%
1	8	12	4
2	10	14	6
3	12	16	8

表 2 正交试验结果与极差分析

序列号	A	B	C	转化率/%
1	1	1	1	38.3
2	1	2	2	44.2
3	1	3	3	55
4	2	1	2	47.2
5	2	2	3	53.5
6	2	3	1	66
7	3	1	3	55.3
8	3	2	1	62.7
9	3	3	2	60.1
k_1	45.8	46.9	55.7	总平均:53.6
k_2	55.5	53.5	50.5	
k_3	59.4	60.3	54.6	
极差	13.6	13.4	1.1	
最佳选择	A ₃	B ₃	C ₁	

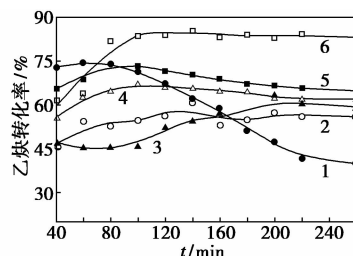
16% BiCl₃, 4% BaCl₂。经验证发现,该制备条件所得催化剂的平均转化率为 66.4%,催化效果最好,最佳配比的活性组分在载体表面构成单分子覆盖层,使载体充分发挥了其分散作用^[9]。

2.3 不同活性组分的活性评价

以优选的 12% CuCl、16% BiCl₃、4% BaCl₂ 为基础组分,并分别添加 0.6% 的 RuCl₃、HgCl₂、PdCl₂、AgCl₁、AgCl₂ 制备的催化剂在 140℃, $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05$, 90 h^{-1} 条件下的活性情况如图 2 所示。其中 AgCl₁、AgCl₂ 分别是通过氯化银及硝酸银负载工艺制备而成。

由图 2 可知, Cu-Bi-Ba/C 的整体转化率都在 64% 以上,且 4~5 h 内几乎稳定不变。添加 0.6% RuCl₃ 后转化率明显增加,可高达 74.2%,其整体活性提高了 4% 左右。添加 0.6% HgCl₂ 后转化率增加更明显,可高达 85.5%,由于汞氯化物对乙炔的吸附作用适中,金属离子和碳原子之间有一定的电子转移,产生诱导效应,电荷集中于乙炔的碳碳叁键上,使乙炔分子得到了很好的活化^[10],从而活性增加。添加 0.6% PdCl₂ 后初期转化率较高,达到 74.5%,但 100 min 后活性明显降低,这是由于反应

过程中发生了强放热的副反应剧烈升温,生成了某种非流动性、高沸点的碳氢化合物,覆盖了催化剂的活性中心导致积炭严重所致^[11-12]。添加 0.6% AgCl₁、AgCl₂ 后,反应后期活性仍有上升的趋势,稳定性大大增加,但活性反而都有所下降,仅仅 57% 左右,金属离子标准电极电势与乙炔转化率的关系图表明,氯化亚铜活性高于氯化银,然而由 Mayer 键级可知,银离子与碳原子之间的键级大于亚铜离子与碳原子之间的键级,氯化银较氯化亚铜更能与乙炔形成稳定的络合物,且吸附作用过强不易脱附,推测是由于活性中心更多被氯化银占据从而使活性降低。

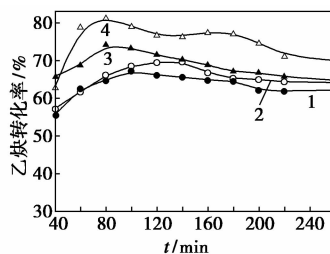


1—0.6% Pd + Cu/Bi/Ba; 2—0.6% Ag₁ + Cu/Bi/Ba;
3—0.6% Ag₂ + Cu/Bi/Ba; 4—Cu/Bi/Ba;
5—0.6% Ru + Cu/Bi/Ba; 6—0.6% Hg + Cu/Bi/Ba

图 2 不同活性组分的活性评价

2.4 不同钨负载量的影响

氯化钨有很好的催化活性。以 12% CuCl、16% BiCl₃、4% BaCl₂ 为基本组分,分别添加 0%、0.2%、0.6%、1% 的 Ru 制备成催化剂,在 140℃, $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05$, 空速为 90 h^{-1} 条件下的活性评价如图 3 所示。结果表明:添加氯化钨后不同程度地提高了催化剂的活性。添加 0.2% 氯化钨后,催化剂转化率只是略微增加,平均为 65% 左右,最高可达到 69.7%;添加 0.6% 氯化钨后,转化率为 67% 左右,最高可达到 74.2%;添加 1% 氯化钨后,催化剂转化率明显提升,平均约为 72.2%,最高可达 81.4%。低质量分数的氯化钨能很好与基础活性组分相互促进催化剂的活性。

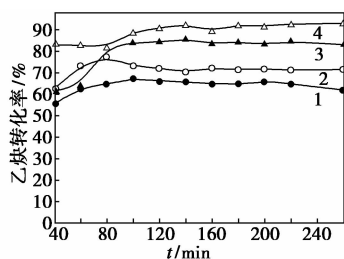


1—0% Ru; 2—0.2% Ru; 3—0.6% Ru; 4—1.0% Ru

图 3 不同钨质量分数催化剂的活性评价

2.5 不同汞负载量的影响

在高汞催化剂中,相当量的汞并没有发挥出其应有的催化效能^[13],将低汞固定在活性炭有效空隙中,并借助其他一些氯化物替代汞发挥催化作用的一种新型复合催化剂具有重要的研究价值。以12% CuCl₃、16% BiCl₃、4% BaCl₂为基本组分,分别添加0%、0.2%、0.6%、1.0%的Hg制备成催化剂,在140℃, $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05$, 90 h^{-1} 条件下的活性评价如图4所示。由图4可以看出,添加氯化汞后,催化剂活性明显提升,氯化汞质量分数为0.2%时,转化率提高至70%左右;氯化汞质量分数为0.6%时,转化率增加至83%;氯化汞质量分数为1%时,转化率增加至92%,较未加汞前转化率增加了27%,用所制备的催化剂代替高汞触媒无需改变生产工艺及设备,可以大大降低PVC生产成本。



1—0% Hg; 2—0.2% Hg; 3—0.6% Hg; 4—1.0% Hg

图4 不同质量分数汞催化剂的活性评价

3 结论

(1) 向催化剂 Cu-Bi/C 中添加 CeCl₃、BaCl₂、NaCl 等助剂,在140℃, $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05$, 90 h^{-1} 条件下评价其催化性能,结果表明:加入各种助剂都一定程度地提高了催化剂的活性。加入 BaCl₂ 后催化剂转化率最好,可高达53%左右;NaCl 次之,达到42%左右;CeCl₃ 最差,能明显提高反应前期催化剂的活性,但在反应后期,对提高催化剂转化率并不太理想,只有37%左右。

(2) 氯化亚铜、氯化铋及氯化钡质量分数的三因素三水平正交试验表明:氯化亚铜、氯化铋质量分数对催化剂活性的影响较为显著,氯化钡质量分数则无太大影响;活性炭上负载12% CuCl₃、16% BiCl₃、4% BaCl₂时,转化率最高,约66.4%左右。

(3) 在正交实验优选出活性成分的基础上添加0.6% RuCl₃、HgCl₂、PdCl₂、AgCl₁、AgCl₂等,结果发现,添加 RuCl₃、HgCl₂ 后转化率都明显增加,尤其是氯化汞,可达85.5%;加入氯化钡后,虽然能增加初

始活性,但由于氯化钡的流失,活性不断下降;添加氯化银后,催化剂稳定性大大增加,活性反而有所下降,这是因为氯化银与乙炔之间吸附作用过强,活性中心更多地被氯化银占据,但又难以脱附,从而使活性降低。

(4) 在正交实验优选出活性组分的基础上添加不同质量分数的 RuCl₃、HgCl₂,结果均不同程度地提高了催化剂的活性,且质量分数小于1%时,添加越多催化剂活性越好;添加氯化钡至1%后,催化剂平均转化率提高到大约72.2%,最高可达81.4%;添加氯化汞至1%后,转化率增加至92%,较未加汞前增加了27%。

参考文献

- [1] 代斌,张春丽,康丽华,等. H₂S 为毒物对乙炔氢氯化反应中 AuCl₃/AC 催化剂催化活性的影响[J]. 化工学报, 2015, 66(9): 3476-3482.
- [2] Kai Zhou, Wei Wang, Michael S Wong, et al. Synergistic gold-bismuth catalysis for non-mercury hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer[J]. American Chemical Society Catalysis, 2014, 4(9): 3111-3116.
- [3] 王芳超,高官俊,苏海全,等. 炭载体对乙炔氢氯化反应金催化剂催化性能的影响[J]. 化工进展, 2010, 2(12): 2304-2308.
- [4] 郭燕燕,刘鹰,孙宏娟,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, 31(5): 624-626.
- [5] Zhang Haiyang, Dai Bin, Gu Junjie, 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.
- [6] 徐峥,李玉敏,李霞,等. 甲烷二氧化碳重整成气的镍基催化剂性能-碱性助剂的作用[J]. 催化学报, 1997, 8(5): 64-67.
- [7] 王璐. 乙炔氢氯化负载型钨催化剂的制备及性能研究[D]. 新疆: 新疆大学, 2013.
- [8] 周莹,扬琴,蒋文伟,等. 乙炔氢氯化新型低汞催化剂的制备与优化[J]. 应用化工, 2011, 40(12): 2147-2155.
- [9] 王钜茹. 催化剂与催化作用[M]. 第三版. 大连: 理工大学出版社, 2007: 7-9.
- [10] 李强,姜恒,丁勇,等. 乙炔与金属氯化物络合作用的第一性原理研究[J]. 石油化工高报, 2010, 23(3): 32-36.
- [11] 王声洁,沈本贤,刘纪昌,等. 乙炔氢氯化 PdCl₂/C 催化剂失活原因分析[J]. 石油化工, 2009, 38(3): 249-253.
- [12] 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.
- [13] 王欣荣,崔静. 电石法 PVC 生产中氯化汞的损耗及管理[J]. 聚氯乙烯, 2011, 39(4): 35-39. ■