

乙炔氢氯化无汞催化剂及其再生性能

孙杰¹, 周岐雄¹, 王吉德¹, 高歌^{1,2*}, 赵永禄², 王雅玲², 郝涛², 殷杰²

(1. 新疆大学化学化工学院石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830046;
2. 新疆中泰化学股份有限公司, 新疆乌鲁木齐 830009)

摘要:以 ZSM-5 分子筛为载体, Bi 和 Cu 的金属复合盐为活性组分, 酸处理浸渍液, 采用等体积浸渍法经高温焙烧制备了乙炔氢氯化反应的无汞催化剂 (Bi + Cu)/ZSM-5。该催化剂表现出与工业 HgCl₂/AC 相当的初始活性和氯乙烯的选择性, 且该催化剂可以高温焙烧再生。通过对催化剂进行 BET、TEM、EDS 和 TG 的分析, 结果表明, 积炭堵塞催化剂孔道, 覆盖催化剂的活性点位, 反应和再生过程中, 活性组分的流失、骨架结构的坍塌是该催化剂失活的主要原因, HCl 气体在催化剂活性位的强吸附是导致催化剂中毒而失活的另一原因。

关键词: ZSM-5 分子筛; 乙炔氢氯化; 无汞催化剂; 失活; 再生

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0085-04

Non-mercury catalyst for acetylene hydrochlorination and its properties of regeneration

SUN Jie¹, ZHOU Qi-xiong¹, WANG Ji-de¹, GAO Ge^{1,2*}, ZHAO Yong-lu², WANG Ya-ling²,
HAO Tao², YIN Jie²

(1. Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;
2. Xinjiang Zhongtai Chemical Co., Ltd., Urumqi 830009, China)

Abstract: ZSM-5-supported Bi-Cu catalyst is studied in detail for the hydrochlorination of acetylene. Appropriate amount of phosphoric acid is added into the impregnating solution before incipient impregnation. Then, a non-mercury novel catalyst (Bi + Cu)/ZSM-5 is prepared after calcinations. Using this catalyst, the initial catalytic activity and selectivity to vinyl chloride are as good as that using the industrial catalyst (HgCl₂/AC). Moreover, the deactivated catalyst obtained can be regenerated by calcination. Using BET, TEM, EDS and TG, (Bi + Cu)/ZSM-5 catalyst is found to be deactivated by following mechanisms: (i) deposition of carbonaceous material, which blocked the pores and covered the active sites; (ii) the loss of active components and the collapse of the catalyst's framework. Gaseous HCl absorbed on the active sites may also result in deactivation of catalyst.

Key words: ZSM-5 zeolite; acetylene hydrochlorination; non-mercury catalyst; deactivation regeneration

氯乙烯单体 (简称 VCM) 是合成 PVC 的主要原料, 由于我国是富煤、贫油、少气的特殊能源结构, 所以, VCM 合成主要以电石乙炔法为主。工业上采用 HgCl₂/AC (活性炭) 为催化剂合成 VCM, 该催化剂有较高的反应活性与选择性, 但高温下 HgCl₂ 易升华, 造成催化剂失活, 致使环境污染, 影响下游产品质量。开发无毒环保的无汞催化剂对合成 PVC 树脂工艺技术革新和可持续发展具有重要的意义。

无汞催化剂主要有 2 大类: 一类是贵金属催化剂; 另一类是非贵金属催化剂。近年来, 国内外学者对此进行了研究。目前的工作主要集中在一些贵金属催化剂, 如 Au^[1-5]、Pt^[6], 这一类催化剂反应活性较好, 但是成本比较高。南开大学邓国才等^[7]对固相无汞催化剂进行实验研究, 筛选出的 SnCl₂-CuCl-BiCl₃/AC 催化剂在乙炔氢氯化反应中表现了相当好的活性, 且寿命超过 120 h。但这些研究涉及催化

剂失活机理和再生较少。此外, 许多学者对无汞催化剂的研究仍以活性炭载体为主^[8-11], 因积炭导致的失活催化剂无法高温焙烧再生。ZSM-5 分子筛具有丰富独特的孔道结构、大的比表面积和优异的热稳定性, 是一种比较理想的载体。

笔者以 Bi 与 Cu 的金属复合盐为活性组分, ZSM-5 为载体, 采用等体积浸渍法, 经高温焙烧制得乙炔氢氯化无汞催化剂。该催化剂在乙炔氢氯化反应中表现出与工业 HgCl₂/AC 相当的初始活性和氯乙烯的选择性。通过对催化剂进行 BET、TEM、EDS 和 TG 的表征, 分析了催化剂失活的原因, 探索了催化剂的再生性能。

1 实验

1.1 试剂与原料

ZSM-5 分子筛, 南开大学催化剂厂生产; 氯化

收稿日期: 2014-02-20

作者简介: 孙杰 (1988-), 男, 硕士生, xjdxsj1988@163.com; 高歌 (1968-), 女, 工学博士, 副教授, 主要从事分离工程及工业催化方面的研究, 通讯联系人, hlgaoge@126.com。

铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化铋(BiCl_3)、硝酸铋($\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、盐酸(36%~38%)、硝酸(65%~68%)、磷酸($\geq 85\%$)、NaOH 均为分析纯试剂;5A 分子筛、原色硅胶,市售;瓶装高纯 HCl (>99%),北京马尔蒂科技有限公司生产;瓶装高纯 C_2H_2 (>98%)、高纯氢气、高纯氮气,新疆山下机电设备有限公司生产;乙炔、氯乙烯标准气,大连大特气体有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

将一定量 Bi 和 Cu 的金属盐(纯度 $\geq 99\%$)在室温下溶解于去离子水中。以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 为前体,浸渍液加入适量浓硝酸,置适量一定颗粒度的 ZSM-5 分子筛载体于浸渍液中,室温下静置 12 h, 110°C 烘干 24 h 即得催化剂 A。以 BiCl_3 为前体,浸渍液加入适量浓盐酸,以 ZSM-5 分子筛为载体,等体积浸渍制得催化剂 B;若在催化剂 B 的浸渍液中再加入与活性组分等化学计量比的浓磷酸,可得磷酸改性催化剂 C;将催化剂 C 在 500°C 下焙烧 5 h,得到进一步改性的催化剂 D。与之对比的工业 HgCl_2/AC 催化剂用 E 表示。

1.3 催化剂的表征

催化剂试样的 BET 比表面积和孔结构采用北京精微高博科学技术有限公司生产的 JW-BK 型比表面及孔隙率吸附仪测定。微观形貌采用日立公司(Hitachi)的 H-600-II 型透射电子显微镜(TEM)分析。表面元素组成的电子能谱(EDS)采用德国 LEO 公司 LEO-1430VP 型扫描电镜进行分析。TG 表征采用美国 TA 仪器公司生产的 TGA Q600SDT 热重分析仪。

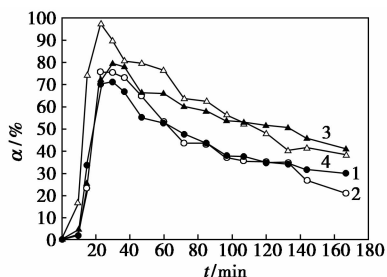
1.4 催化剂活性评价

在固定床反应器中进行催化剂活性评价,反应管为 $\phi 10$ mm 的不锈钢管,催化剂装填量为 1~3 g。将催化剂置于固定床反应管中恒温段,两端用惰性小磁球作填料。原料气 HCl 和 C_2H_2 分别经过 5A 分子筛、原色硅胶干燥后进入反应器,反应温度为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$,常压下进行乙炔氯化反应。产物经饱和 NaOH 进行尾气吸收后,用气相色谱进行分析。采用上海天美公司 GC-7900 型气相色谱仪(Porapak-Q 填充柱,热导检测器,柱温为 80°C ,进样器温度为 110°C ,检测器温度为 130°C)。以乙炔氯化反应中氯乙烯的收率作为评价催化剂的活性指标。活性系数 α 为所制备的催化剂的氯乙烯收率与工业 HgCl_2/AC 催化剂(温度为 140°C ,其他工艺反应条件同所研究的催化剂的使用条件)氯乙烯收率的比值。

2 结果与讨论

2.1 浸渍液改性的催化活性

将所制备的催化剂置于固定床反应器中,按上述催化剂活性评价方法进行评价,结果如图 1 所示。由图 1 可知,催化剂 A 的初始活性系数 α 为 71.24%;催化剂 B 的初始活性系数 α 达到 75.74%。当浸渍液中引入等化学计量比的磷酸改性后,催化剂 C 的初始活性系数 α 可从 75.74% 提高到 79.47%。再将此催化剂在 500°C 下高温焙烧,催化剂 D 的氯乙烯的初始活性系数 α 为 97.61%,表现出和工业汞相当的初始活性,且氯乙烯的选择性和工业汞催化剂相当。



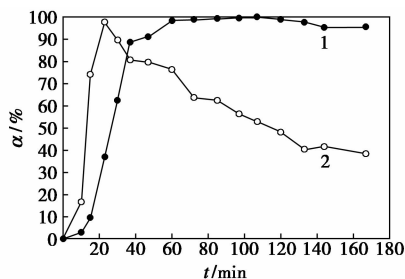
1—催化剂 A;2—催化剂 B;3—催化剂 C;4—催化剂 D

$T = 180^\circ\text{C}$; $GSHV(\text{C}_2\text{H}_2) = 519 \text{ h}^{-1}$; $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05:1$

图 1 不同催化剂的活性比较

对于乙炔氯化反应,金属活性组分的氯化物为前体,其催化效果好于其他金属盐的化合物。另外,在浸渍液中引入 PO_4^{3-} 可以提高催化剂的活性, 500°C 下进一步高温焙烧后制得的催化剂,其初始活性已经和工业高汞催化剂的活性相当。这是因为加入磷酸可提供质子与 C_2H_2 形成 π 络合物,从而形成碳正离子,碳正离子可增强催化剂的活性及热稳定性,此结果与文献[12]中报道的结论一致。

2.2 催化剂的稳定性



1—催化剂 E;2—催化剂 D

催化剂 D: $T = 180^\circ\text{C}$; 催化剂 E: $T = 140^\circ\text{C}$;

$GSHV(\text{C}_2\text{H}_2) = 519 \text{ h}^{-1}$; $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05:1$

图 2 催化剂的稳定性

将催化剂 D 的稳定性与工业汞催化剂 E 进行比较,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,在大空速下,催化剂 D 虽然表现出与工业汞催化剂 E 相当的初始活性和选择性,但稳定性仍然不如工业 Hg 催化剂,为此,对催化剂 D 失活的原因进行了分析,还研究了催化剂的再生性能。

2.3 催化剂失活原因分析

2.3.1 BET 表征

对新制备催化剂、失活催化剂、再生催化剂以及再生后失活催化剂进行 BET 分析,如表 1 所示。由表 1 可知,新制备催化剂的比表面积为 $105.006 \text{ m}^2/\text{g}$,失活后催化剂比表面积明显减小($24.868 \text{ m}^2/\text{g}$),而平均孔径却从 1.420 nm 增大至 2.977 nm 。将失活后的催化剂进行高温烧炭再生后,其比表面积和平均孔径可以恢复,分别为 $114.376 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 1.080 nm 。用再生后的催化剂继续进行乙炔氢氯化反应,失活后,催化剂的比表面积又减小至 $18.258 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径又增加至 2.960 nm 。在此过程中,催化剂的总孔体积一直减小。

表 1 催化剂试样孔结构参数

催化剂试样	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
新制备催化剂	105.006	0.033	1.420
失活催化剂	24.868	0.029	2.977
再生催化剂	114.376	0.027	1.080
再生后失活催化剂	18.258	0.024	2.960

催化剂比表面积的变化是因为催化剂失活后,积炭覆盖了催化剂的活性位,堵塞了催化剂大部分微孔。催化剂高温烧炭再生后,其比表面积明显恢复,其催化活性也得以恢复。失活催化剂的平均孔径较新制备催化剂或再生催化剂的孔径都大,其原因是积炭堵塞了催化剂大部分微孔,致使 BET 测出的是二次孔的孔径。催化剂再生后,大部分微孔中的积炭被除去,BET 又可测出微孔的孔径。而在此过程中,催化剂总的孔体积始终减小,这是由于积炭

堵塞微孔和高温焙烧使部分骨架结构坍塌所致。由此可知,积炭堵塞催化剂的孔道,覆盖活性点位,是催化剂失活的原因,通过高温焙烧可以除去催化剂内外表面的积炭,恢复催化剂的活性。

2.3.2 TEM 表征

将新制备催化剂、失活催化剂、再生催化剂以及再生后失活催化剂进行透射电镜分析,结果见图 3。从图 3 中可知,新制备催化剂中活性组分在载体表面的分散程度较好,失活催化剂的表面出现了絮状的附着物,且布满整个催化剂表面,看不到活性点的分布。催化剂再生后,附着在表面的絮状物基本消失。用再生后的催化剂继续进行乙炔氢氯化反应,再次失活的催化剂表面仍有絮状物存在。

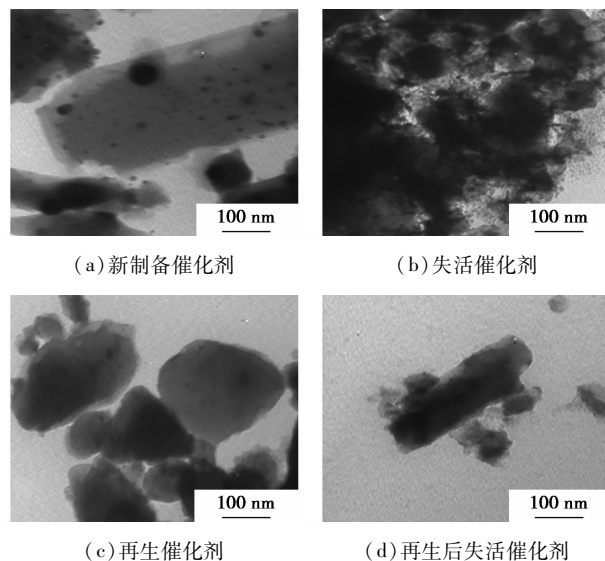


图 3 催化剂的 TEM 照片

由 TEM 的结果可知,高温可以除去失活催化剂表面的附着物,此附着物可能是积炭造成的。将再生后的催化剂用于催化反应,表面依然会有积炭产生,说明了积炭覆盖催化剂活性点位致使催化剂失活。

2.3.3 EDS 表征

将新制备催化剂、失活催化剂、再生催化剂以及再生后失活催化剂进行 EDS 分析,结果如表 2 所示。

表 2 催化剂试样的 EDS 分析结果

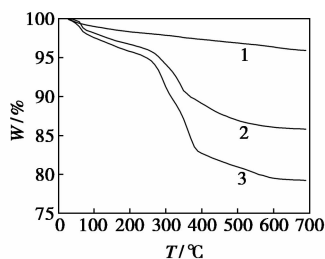
催化剂试样	w(C)/%	w(O)/%	w(Al)/%	w(Si)/%	w(P)/%	w(Cl)/%	w(Cu)/%	w(Bi)/%
新制备催化剂	0	54.83	1.86	24.89	3.08	0.39	6.70	8.25
失活催化剂	10.72	40.75	1.59	23.10	3.06	7.61	5.78	7.39
再生催化剂	3.17	55.01	1.82	25.07	3.06	0.53	5.79	5.55
再生后失活催化剂	8.44	48.82	1.70	24.61	3.06	4.29	5.08	4.00

由表 2 可知,失活的催化剂 C 的质量分数较大(10.72%),对其高温再生后,C 的质量分数降低至 3.17%;再生后的催化剂再次进行催化反应,失活催化剂中的 C 的质量分数又增加(8.44%)。其次,在反应和高温烧炭再生过程中,活性组分 Bi 元素和 Cu 元素的相对量减少,且 Bi 元素减少量更大。另外,与新制备和再生催化剂相比,失活催化剂中 Cl 的质量分数明显增加(7.61% 和 4.29%)。

催化剂中 C 的质量分数的变化说明催化剂经乙炔氢氯化反应后积炭较严重,是导致失活的主要原因。在反应过程中,活性组分 Bi 和 Cu 的流失,致使催化剂活性下降,也是催化剂失活的另一原因。另外,反应后催化剂 Cl 元素相对量的增加,源于催化剂的活性点位对 HCl 有很强的吸附力,反应后难以脱附,HCl 覆盖催化剂活性点位,从而使得催化剂中毒而失活。

2.3.4 TG 表征

将失活催化剂、再生催化剂以及再生后失活催化剂进行 TG 分析,结果如图 4 所示。从图 4 可以看到,再生后的催化剂没有明显的失重,而失活的催化剂出现了 2 个失重阶段:60~80℃ 为第 1 失重阶段,300~380℃ 为第 2 失重阶段。



1—再生催化剂;2—再生后失活催化剂;3—失活催化剂

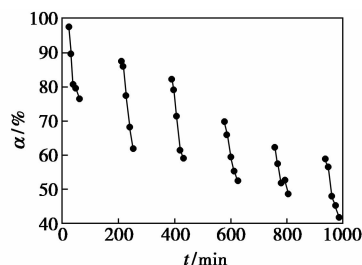
图 4 催化剂的 TG 分析

再生后的催化剂在升温过程中质量持续略微降低,可能是催化剂中的活性组分在升温过程中有升华现象。对于失活的催化剂,60~80℃ 失重率小,源于吸附在催化剂表面的水分蒸发;300~380℃ 的失重率大,说明催化剂表面积炭较多,在有氧气氛中炭燃烧,质量减少较多。因此,催化剂表面大量的积炭直接导致比表面积减小,大量的活性中心被覆盖,催化剂活性下降。

2.4 催化剂的再生

基于对催化剂的表征可知,积炭是催化剂失活的主要原因,源于积炭而失活的催化剂可以通过高温烧炭而再生。取一定量失活的催化剂置于管式炉中,用压缩空气作再生气,在一定的体积流量,500℃

高温焙烧下进行再生。对再生催化剂进行活性评价,结果如图 5 所示。



$T = 180^{\circ}\text{C}$; $GSHV(\text{C}_2\text{H}_2) = 519 \text{ h}^{-1}$; $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05:1$

图 5 催化剂的再生

失活后的催化剂均表现为黑色,再生后催化剂的表观颜色基本恢复到新制备催化剂的颜色。由图 5 可知,再生后催化剂活性可以恢复,且每次催化活性基本可以恢复到上一次的 90% 左右。经过 5 次反应-再生循环后,催化剂的活性系数 α 仍为工业高汞催化剂的 65%。

催化剂的活性虽然可以恢复,但每次催化活性基本只恢复到上一次的 90% 左右,一方面,因为高温烧炭不彻底,催化剂内孔结构中还附着 C(表 2 中再生催化剂中 C 的质量分数为 3.17%);另一方面,催化剂活性组分 Bi 和 Cu 在反应和高温焙烧过程中的流失,也是催化剂活性不能完全恢复的原因。另外,由表 1 催化剂的 BET 的结果显示,高温焙烧催化剂再生时,总孔体积下降,使催化剂的部分骨架结构坍塌,催化活性也不能完全恢复。

3 结论

ZSM-5 分子筛为载体,Bi 和 Cu 为活性组分,对浸渍液进行酸处理,并通过高温焙烧制得了乙炔氢氯化无汞催化剂(Bi + Cu)/ZSM-5,在反应温度为 180℃,常压,乙炔空速为 519 h^{-1} , $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.05:1$ 的条件下,该催化剂具有与工业高汞催化剂相当的初始活性和氯乙烯的选择性;对催化剂失活原因进行分析可知,积炭堵塞孔道并覆盖催化剂的活性点位是该催化剂失活的主要原因,反应和再生过程中活性组分的流失、骨架结构的坍塌也是催化剂失活的原因,HCl 气体在催化剂活性位的强吸附,可能是导致催化剂中毒而失活的另一原因。催化剂通过高温烧炭可再生恢复其活性,且每次的催化活性基本可以恢复到上一次的 90% 左右,经过 5 次的反应-再生循环,催化剂的活性仍为工业高汞催化剂的 65%。

致谢:感谢新疆中泰化学股份有限公司对本课题的支持!

(下转第 90 页)

磷钨酸、盐酸、草酸等均为分析纯;浓硫酸(质量分数为 98%)、乙酰丙酸甲酯(质量分数 >99%)。

表 1 微晶纤维素的元素及工业分析

元素分析/%			工业分析/%		
碳	氢	氧	挥发分	灰分	固定碳
42.51	7.14	48.71	91.3	0.06	12.6

1.1.2 主要仪器设备

0.25L 高压磁力反应釜(大连自控设备厂生产);PE-2400 型元素分析仪(美国 PE 公司生产);7890A 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司生产);7890A/5975C 型 GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司生产)。

1.2 实验方法

称取微晶纤维素 10 g,加入到反应釜中,并加入一定量的催化剂和液化剂,拧紧反应釜,开搅拌器,加热。待温度升高到所需温度时停止加热并开始计时。反应结束后迅速冷却至室温,排空气体,打开反应釜,移出反应产物。将剩余产物进行减压抽滤,得到的固相用丙酮冲洗,洗涤液并入滤液,旋转蒸发溶剂和水得到液化产物。将不溶于丙酮的组分在 105℃ 条件下干燥得到残渣,称质量。液化转化率与乙酰丙酸甲酯得率为:

$$C = (1 - m_1/m) \times 100\%$$

$$m_2 = (2.06543x - 0.02107) \times m_3$$

$$Y = (m_2/m) \times 100\%$$

式中: C 为转化率,%; Y 为乙酰丙酸甲酯得率,%;

m_1 为绝干残渣质量, g; m 为加入微晶纤维素质量, g; m_2 为乙酰丙酸甲酯质量, g; m_3 为分析样品中加入正辛醇的质量, g; x 为峰面积比。

1.3 分析表征方法

微晶纤维素的工业分析采用 GB/T 212—2008 进行测定;采用气相色谱仪进行定量分析测定液化产物中乙酰丙酸甲酯的含量,以正辛醇为内标物,得到的乙酰丙酸甲酯气相色谱标准曲线如图 1 所示。

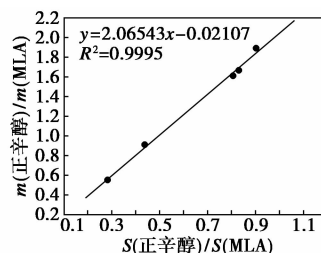


图 1 乙酰丙酸甲酯的标准曲线

2 结果与分析

2.1 影响微晶纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的因素

2.1.1 催化剂种类的影响

催化剂对微晶纤维素转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响如图 2 所示。从图 2 可以看到,硫酸、甲苯磺酸以及磷钨酸对液化的催化效果较好,转化率分别达到 91.4%、90.6% 和 83.9%,但是相同用量的盐酸及草酸催化下转化率只有 11.1% 和 9.5%,低于没有催化剂条件下的 11.3%。乙酰丙酸甲酯的

(上接第 88 页)

参考文献

- [1] Nkosi B, Coville N J, Hutchings G J. Reactivation of a supported gold catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1988, (1): 71-72.
- [2] Hutchings G J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts[J]. J Catal, 1985, (96): 292-295.
- [3] Marco C, Albert F C, Clare H, et al. Hydrochlorination of acetylene using a supported gold catalyst: A study of the reaction mechanism[J]. J Catal, 2007, 250: 231-239.
- [4] Nkosi B, Coville N J, Hutchings G J, et al. Hydrochlorination of acetylene using gold catalysts: A study of catalyst deactivation[J]. J Catal, 1991(128): 366-370.
- [5] Marco C, Albert F C, Gary A. Hydrochlorination of acetylene using supported bimetallic Au-based catalysts[J]. J Catal, 2008, 257(1): 190-198.

- [6] Mitchenko S A, Khomutov E V, Shubinet A A, et al. Catalytic hydrochlorination of acetylene by gaseous HCl on the surface of mechanically preactivated $K_2Pt_2Cl_6$ salt[J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 212: 345-352.
- [7] 邓国才, 吴本湘, 李同树, 等. 乙炔法合成氯乙烯固相非汞催化剂的研制[J]. 聚氯乙烯, 1994, (6): 5-9.
- [8] 李伟, 韩冲, 王寰, 等. 一种用于乙炔法合成氯乙烯的无汞催化剂制备方法: 中国, CN 102259007A[P]. 2011-11-30.
- [9] 王声洁, 沈本贤, 赵基刚, 等. 乙炔氯化 PdCl₂/C 催化剂失活原因分析[J]. 石油化工, 2009, 38(3): 249-253.
- [10] 王芳超, 高管俊, 胡瑞生, 等. 炭载体对乙炔氯化反应金催化剂催化性能的影响[J]. 化工进展, 2010, (12): 75-79.
- [11] Zhang Haiyang, Dai Bin. Hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer over bimetallic Au-La/SAC catalysts[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18: 49-54.
- [12] Tsybina E N, Gel'bshtein A I, Arest-Yakubovich A A, et al. The kinetics of the vapor-phase hydration of acetylene on phosphoric acid on carbon as a catalyst[J]. Zh Fiz Khim, 1958, 32: 856-863. ■