

# 气固相同晶取代法合成杂原子分子筛 Bi-ZSM-5 催化剂及其在乙炔氢氯化 反应中的应用

孟继智,王雪枫,陈武超,高歌\*

(石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室,新疆大学化学化工学院,新疆乌鲁木齐 830046)

**摘要:**以 ZSM-5 为母体分子筛,  $\text{BiCl}_3$  为杂原子前驱体,利用气固相同晶取代法制备杂原子分子筛 Bi-ZSM-5 催化剂,并将其用于乙炔氢氯化反应。在同晶置换过程中,通过对取代过程中载气( $\text{N}_2$ )流量、取代温度及取代时间进行考察,确定了气固相同晶取代的最佳反应条件:取代温度为  $600^\circ\text{C}$ ,取代时间为 24 h,载气流量为  $10\text{ mL}/\text{min}$ 。所制备的催化剂催化乙炔氢氯化反应时,在相同的空速条件下,催化剂的初始活性明显高于工业汞催化剂。通过对催化剂进行 XRD、TG、IR 等一系列表征表明,经过同晶取代后部分 Bi 进入了分子筛骨架,且催化剂失活的原因是由于催化剂表面产生积炭掩盖了催化剂的活性位。

**关键词:**气固相同晶取代;乙炔氢氯化;Bi-ZSM-5;失活

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0090-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.023

## Preparation of Bi-ZSM-5 zeolite by gas-solid isomorphous substitution and its application in catalysis of acetylene hydrochlorination

MENG Ji-zhi, Wang Xue-feng, CHEN Wu-chao, GAO Ge\*

(Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xin Jiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** Bi-ZSM-5 heteroatom zeolite catalyst is prepared by gas-solid isomorphous substitution for the catalysis of acetylene hydrochlorination with ZSM-5 as the parent zeolite and  $\text{BiCl}_3$  as the precursor. The effect of the isomorphous substitution temperature, time and carrier gas flow rate is studied. The optimal conditions are:  $600^\circ\text{C}$  and 24 hours of isomorphous substitution temperature and time, respectively,  $10\text{ mL}/\text{min}$  of carrier gas flow rate. The catalytic performances of Bi-ZSM-5 for acetylene hydrochlorination is obviously higher than that of industrial mercuric chloride catalyst. The XRD, TG and FT-IR results suggest that the Bi is inserted in the framework of ZSM-5 zeolite and coke deposition is the main reason for the catalysts deactivation.

**Key words:** gas-solid isomorphous substitution; acetylene hydrochlorination; Bi-ZSM-5; deactivation

聚氯乙烯(PVC)作为世界五大通用工程塑料之一,广泛用于生活的各个方面。作为合成 PVC 的原料,氯乙烯(VCM)单体的制备非常关键<sup>[1]</sup>。由于我国煤炭资源丰富,石油短缺的特殊能源结构,70%的 VCM 的合成采用乙炔法,即以  $\text{HgCl}_2$  为活性组分,活性炭为载体的汞催化剂,通过乙炔氢氯化反应制得<sup>[2]</sup>。由于汞资源的短缺以及在工业生产过程中汞触媒因升华会对环境造成危害,所以研究无汞催化剂具有十分重要的意义<sup>[3]</sup>。

当前无汞催化剂的研究多集中采用浸渍法,即以贵金属(Au、Ru、Pd等)为主要活性组分<sup>[4,6]</sup>,活性炭为载体,通过添加不同的助剂<sup>[7-9]</sup>,提高催化剂的

活性和寿命,进而实现工业化生产。然而采用贵金属为活性组分制备的催化剂,由于贵金属不宜回收,且在整个反应过程中因活性组分变价和积炭造成催化剂的失活,降低了催化剂的寿命<sup>[5]</sup>。笔者通过浸渍方法制备了以 ZSM-5 分子筛为载体,Cu 和 Bi 为活性组分的无汞催化剂,在最佳的工艺条件下,活性和寿命取得了很好的效果<sup>[10]</sup>。在此基础上,拟采用催化乙炔氢氯化反应的活性组分 Bi 制备杂原子分子筛 Bi-ZSM-5 催化剂,并将其用于乙炔氢氯化反应。在母体分子筛脱铝条件优化的基础上,通过对气固相同晶取代过程中载气( $\text{N}_2$ )流量、取代温度及取代时间进行考察,确定出最佳的取代条件,并与现

收稿日期:2015-11-04

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金(2015211C254)

作者简介:孟继智,(1990-),男,硕士生,研究方向为乙炔氢氯化无汞催化剂,quanjiaxin.gfu@163.com;高歌(1966-),女,博士生,硕士生导师,副教授,研究方向为乙炔氢氯化无汞催化剂,通讯联系人,hlgaoge@126.com。

行工业汞触媒进行比较。同时,对反应前后催化剂进行 XRD、IR、EDX、TG、BET 等一系列表征,探究催化剂的结构特征与其催化活性的关系。

## 1 实验

### 1.1 试剂与原料

ZSM-5 分子筛,市售;BiCl<sub>3</sub> (AR);盐酸(质量分数为 36% ~ 38%);瓶装高纯 HCl (质量分数 >99%,北京马尔蒂科技有限公司生产);瓶装高纯 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> (体积分数 >98%,新疆山下机电设备有限公司生产)。

### 1.2 催化剂制备

气固相同晶置换的不同取代条件如表 1 所示。

表 1 气固相同晶置换的取代条件

N <sub>2</sub> 流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	10	10	10	15	15	15	20	20	20
T/°C	500	550	600	500	550	600	500	550	600
t/h	8	16	24	16	24	8	24	8	16

将 ZSM-5 分子筛置于固定床恒温段,在一定温度下用高温水蒸汽脱铝一段时间,将处理后的分子筛用稀 HCl 洗涤骨架外的铝,经过抽滤、干燥、成型。筛选出 20 ~ 40 目的颗粒,装入固定床反应器恒温段,按表 1 所示的取代条件进行气固相同晶取代,取代结束后,再用 N<sub>2</sub> 吹扫 2 h。待同晶取代反应结束后,将催化剂高温焙烧一段时间后,待用<sup>[11]</sup>。

### 1.3 催化剂表征

TG 表征采用美国 TA 仪器公司生产 TGA Q600SDT 热重分析仪进行分析;X-射线粉末衍射分析采用德国西门子公司生产的 SIEMENS D5005;FT-IR 采用 Bruker 公司生产的 EQUINIX-55。

### 1.4 催化剂评价

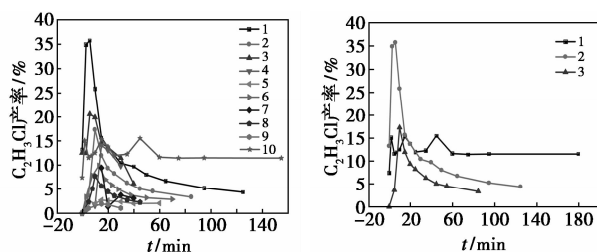
将制备好的催化剂(2 g)置于固定床反应器( $\phi = 10$  mm,北京拓川科研设备股份有限公司生产)恒温段,先用 N<sub>2</sub> 吹扫 2 h,以除去反应器系统的水汽和杂质。反应气体 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 HCl 分别经过干燥器(原色硅胶和 5A 分子筛)处理后进入固定床反应器[V(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>):V(HCl) = 1.05:1, GHSV(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) = 518 h<sup>-1</sup>],反应在 180°C 常压下进行。反应后的产物经饱和 NaOH 吸收后用气相色谱进行分析。气相色谱为上海天美公司生产的 GC-7900 型气相色谱仪(Porapak-Q 填充柱,热导检测器,柱温为 90°C,进样器温度为 120°C,检测器温度为 130°C),以乙炔氢氯化反应中氯乙烯的收率作为评价催化剂

的活性指标。

## 2 结果讨论

### 2.1 催化剂催化活性随时间的变化情况

催化剂催化活性随时间的变化情况如图 1 所示。



- 1—600°C, 24 h, 10 mL/min;
- 2—600°C, 8 h, 15 mL/min;
- 3—600°C, 16 h, 20 mL/min;
- 4—550°C, 24 h, 20 mL/min;
- 5—550°C, 16 h, 10 mL/min;
- 6—550°C, 24 h, 15 mL/min;
- 7—500°C, 16 h, 15 mL/min;
- 8—500°C, 24 h, 20 mL/min;
- 9—500°C, 8 h, 100 mL/min;
- 10—工业汞触媒

- 1—工业汞触媒;
- 2—同晶取代催化剂;
- 3—未脱铝直接取代

(a) 不同取代条件下  
催化活性随时间变化关系

(b) 脱铝前后所制备的  
催化剂随时间变化关系

图 1 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl 的收率随时间的变化关系

由图 1(a)可知,在取代温度为 600°C 的条件下,采用气固相同晶取代所制备的催化剂的初始活性均高于现行工业汞触媒。其中,取代温度为 600°C,取代时间为 24 h,载气流量为 10 mL/min 时所制备的催化剂的初始活性明显高于其他催化剂,寿命也明显好于其他催化剂,但与工业上现行的汞催化剂相比,寿命还存在较大的差距。

从图 1(b)中可以看出,未经水汽脱铝所制备的催化剂的初始活性和寿命都远远小于水汽脱铝后同晶置换制得的催化剂,也小于工业汞触媒的活性和稳定性。

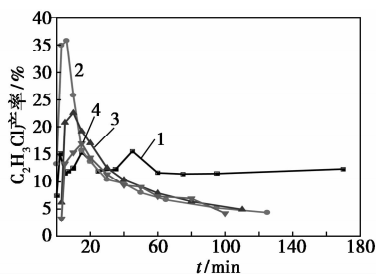
对同晶取代时的各个影响因素进行正交实验,结果如表 2 所示。

表 2 正交实验的结果

项目	1	2	3
	温度/°C	N <sub>2</sub> 流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	取代时间/h
K <sub>11</sub>	4. 117	15. 854	9. 557
K <sub>12</sub>	11. 130	11. 376	11. 054
K <sub>13</sub>	24. 549	12. 565	19. 185
R <sub>i</sub>	20. 432	4. 478	9. 628

由表 2 可以看出,  $R_1 > R_3 > R_2$ , 即同晶取代温度是影响催化剂活性的最大影响因素, 其次是取代时间, 载气的流量对催化剂的催化活性影响最小。所以同晶取代的最佳工艺条件是: 取代温度为  $600^\circ\text{C}$ , 取代时间为 24 h, 载气流量为  $10\text{ mL/min}$ 。

将失活的催化剂 ( $600^\circ\text{C}$ , 24 h,  $10\text{ mL/min}$ ) 进行焙烧再生后, 再用于催化乙炔氯化反应。  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  的收率随时间的变化情况如图 2 所示。



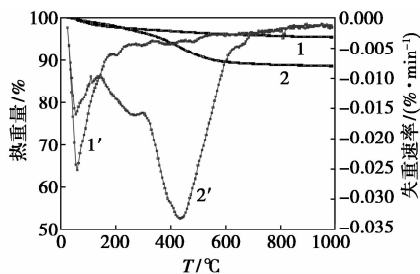
1—工业汞催化剂; 2—新鲜催化剂;  
3—第 1 次焙烧后; 4—第 2 次焙烧后

图 2  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  的收率随时间的变化关系

从图 2 可以看出, 新鲜的催化剂及再生催化剂的初始活性随再生次数的增加依次下降。这是因为当失活催化剂经过高温焙烧后, 可以除去大部分积炭, 使催化剂恢复部分活性。另外随着反应进行, 其活性均维持在 5% 左右, 这说明催化剂积炭后维持催化活性那部分组成结构可能不变, 因此还需要进一步研究杂原子在分子筛骨架中的特性, 以提高 Bi-ZSM-5 杂原子分子筛催化剂的稳定性。

## 2.2 TG 表征

对取代温度为  $600^\circ\text{C}$ , 取代时间为 24 h, 载气流量为  $10\text{ mL/min}$  条件下制备的新鲜催化剂和失活的催化剂进行热重分析, 结果如图 3 所示。



1, 1'—新鲜催化剂; 2, 2'—失活催化剂

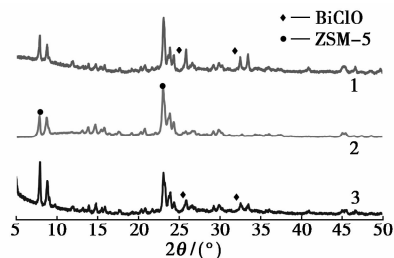
图 3 新鲜催化剂和失活的催化剂进行热重分析

从图 3 可以看出, 新鲜催化剂只有 1 个明显的失重峰, 即在  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  时催化剂的重量开始明显下降, 在  $200^\circ\text{C}$  左右停止, 此过程催化剂的质量分数损失 5%, 这是由于在升温过程中催化剂表面吸附的

水汽不断蒸发, 导致催化剂的失重。而失活催化剂则有 2 个明显的失重峰: 1 个和新鲜催化剂一样, 在  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  失重, 这也是失活催化剂水汽蒸发所致; 另 1 个是在  $450^\circ\text{C}$  左右催化剂的重量明显下降, 这是因为催化剂反应后的积炭被烧掉, 质量分数损失大约 6% 左右。这说明催化剂在反应过程中产生了大量的积炭, 掩盖了催化剂的活性位, 导致了催化剂的失活。

## 2.3 XRD 表征

ZSM-5 母体分子筛杂原子分子筛催化剂及失活的催化剂的 XRD 分析如图 4 所示。



1—失活的催化剂; 2—ZSM-5 分子筛; 3—新鲜催化剂

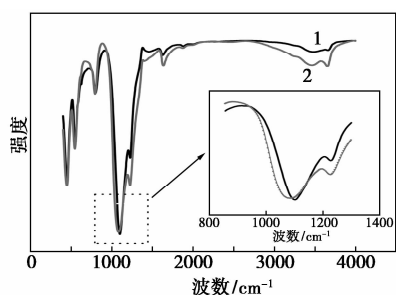
图 4 ZSM-5 母体分子筛杂原子分子筛催化剂及失活的催化剂的 XRD 分析

从图 4 中可以看出, 新鲜催化剂和失活催化剂都出现了与 ZSM-5 相同的特征峰, 说明通过气固相同晶取代制备的催化剂并没有改变母体分子筛的晶型结构, 经过取代过程以后, 杂原子分子筛仍保持了原来的晶型, 另外, 新鲜催化剂和失活催化剂都出现了  $\text{BiClO}$  峰, 且失活催化剂  $\text{BiClO}$  峰更为明显, 这是由于在取代过程中分子筛的某种成分与氯化铋相结合, 使  $\text{BiClO}$  在整个焙烧过程中没有分解或是前驱体中的  $\text{Cl}^-$  与骨架中的  $\text{Bi-O}$  结合, 形成类似  $\text{BiClO}$  的结构, 作为催化剂的活性组分起作用。在焙烧过程中, 是分子筛的哪种成分影响  $\text{BiClO}$  的分解, 仍是今后要研究的问题。

## 2.4 IR 表征

固体分子筛 ZSM-5 和杂原子分子筛催化剂 Bi-ZSM-5 的红外谱图如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 在  $1000 \sim 1200\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Si-O-M}$  键的振动吸收峰发生低频红移, 这与 Szostack 等<sup>[11]</sup>的研究结果相一致: 即由于  $\text{Bi-O}$  键比  $\text{Al-O}$  键键长且弱, 而且约合质量 ( $\mu$ ) 大, 因此键的力常数较小, 根据振动频率公式  $\nu = \sqrt{k/\mu}/2\pi$ , 振动频率降低会导致  $\text{Si-O-M}$  的振动吸收峰向低波数移动, 进而证明 Bi 原子进入分子筛骨架。



1—ZSM-5 分子筛;2—新鲜催化剂

图5 固体分子筛 ZSM-5 和杂原子分子筛催化剂 Bi-ZSM-5 的红外谱图

### 3 结论

(1) 采用水汽脱铝后同晶取代制得 Bi-ZSM-5 杂原子分子筛催化剂的最佳条件是: 取代温度为 600℃, 取代时间为 24 h, 载气流量为 10 mL/min, 在该条件下所制备的催化剂在一定的空速条件下初始活性远远大于目前工业汞, 但催化剂的寿命比较短。

(2) 通过对新鲜催化剂和 ZSM-5 分子筛进行 XRD、FT-TR 表征, 结果表明, 部分 Bi 原子进入了分子筛骨架取代了 Al 原子, 形成了杂原子分子筛催化剂。

(3) 通过对催化剂的焙烧再生实验、热重分析表明, 引起催化剂失活的原因是在反应过程中发生了积炭, 这部分积炭掩盖了催化剂的活性位导致催化剂的失活。因此, 抑制积炭及探究杂原子在分子筛架上的特性是提高催化剂稳定性的关键所在。

### 参考文献

[1] Zhao Jigang, Li Wei, *et al.* Free-mercury catalytic acetylene hydro-

chlorination over bimetallic Au-Bi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A low gold content catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(12): 2191-2197.

[2] You Han, Li Wei, Zhang Jinli, *et al.* Influence of chlorine coordination number on the catalytic mechanism of ruthenium chloride catalysts in the acetylene hydrochlorination reaction: A DFT study[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2015, 17(12): 7720-30.

[3] Huang Chaofeng, Zhang Mingyuan, *et al.* Active carbon supported TiO<sub>2</sub>-AuCl<sub>3</sub>/AC catalyst with excellent stability for acetylene hydrochlorination reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242: 69-75.

[4] Li Xiaoyan, Dai Bin, *et al.* Application of mesoporous carbon nitride as a support for an Au catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. *Chemical Engineering Science*, 2014.

[5] Hou Lingyun, Dong Ning, *et al.* Cooling and coke deposition of hydrocarbon fuel with catalytic steam reforming[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 128: 128-133.

[6] Jin Yunhe, Zhang Jinli, *et al.* Effects of potassium additive on the activity of Ru catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2015, 5(47): 37774-37779.

[7] Pu Yanfeng, Zhang Jinli, Zhang Haiyang, *et al.* Bimetallic Au-Ni/CSs catalysts for acetylene hydrochlorination[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(12): 4426-4432.

[8] Zhang Haiyang, Dai Bin, *et al.* Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over bimetallic Au-Ba(II)/AC catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 5(3): 1870-1877.

[9] Zhou Kai, Wang wei, *et al.* Synergistic gold-bismuth catalysis for non-mercury hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(9): 3112-3116.

[10] 孙杰, 高歌, 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.

[11] 徐成华, 谢卫国, 等. 气固相法合成的 Ti-ZSM-5 催化剂上苯乙烯反应的宏观动力学[J]. *催化学报*, 2001, 22(1): 10-12.

[12] 鞠雅娜, 沈志虹, 等. 杂原子(B, Ti, Fe)进入 Y 型分子筛骨架的表征[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(1): 28-32. ■

## 道康宁推出新型号用于成型灌装封口包装有机硅母粒产品

道康宁于 2016 年 4 月 27 日在 2016 年国际橡塑展上推出新款道康宁® MB25-035 母粒, 一种专为减少成型灌装封口(FFS)包装应用中的摩擦而设计的先进新材料。由于有机添加剂的爽滑性能会随时间推移和温度的升高而降低, 这种先进的硅基配方产品被开发成一种有机添加剂的替代品。用作低密度聚乙烯(LDPE)吹塑薄膜的爽滑添加剂时, 道康宁 MB25-035 母粒只需要添加到薄膜的外层, 有别于有机添加剂, 需要添加到所有膜层。这降低了成本又能防止其向包装内部迁移。此外, 道康宁 MB25-035 母粒还能防止摸头堆积和晶片沉积, 且易于分散, 从而确保了最佳的爽滑性能。

有别于有机物, 道康宁的特殊配方可以防止爽滑添加剂在收卷和储存过程中在薄膜表面之间发生迁移。道康宁 MB25-035 母粒在低添加量时仍能保持出色的低摩擦系数——例如, 在添加量为 3% 时, 薄膜对钢接触的摩擦系数为 0.2。此外, 新产品不会出现胶粘现象, 因此可以顺畅地喂料入挤出机中。而且, 其不会在挤出模口堆积或在薄膜表面形成晶片。

道康宁 MB25-035 母粒专为低密度聚乙烯树脂和混合料而设计, 与用于 FFS 和复合加工的线性低密度聚乙烯(LLDPE)相容, 形态为易于给料的颗粒状, 在全球范围均有供应。(刁禹)