

1,1,2-三氯乙烷催化裂解制偏二氯乙烯工艺开发

李冰,袁向前*,宋宏宇

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海200237)

摘要:利用浸渍法制备了 γ - Al_2O_3 负载金属盐催化剂,考察了活性组分、温度、负载率对1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢反应的影响。在 γ - Al_2O_3 负载2% CsF、180℃、0.5 MPa优化条件下,1,1,2-三氯乙烷转化率达30%,偏二氯乙烯选择性达90%。用气-液-固三相反应器考察了沸腾鼓泡状态、添加阻聚剂苯醌对不同温度下CsF- γ - Al_2O_3 液相催化1,1,2-三氯乙烷制偏二氯乙烯的寿命的影响。结果表明,在113℃、0.1 MPa下,CsF- γ - Al_2O_3 对偏二氯乙烯的选择性高达85%,寿命长达230 h。用高温凝胶色谱(GPC)和红外光谱(IR)对CsF- γ - Al_2O_3 表面吸附物种进行表征,结果显示,苯醌由于其对偏二氯乙烯的阻聚作用而能延长催化剂寿命。

关键词:1,1,2-三氯乙烷;偏二氯乙烯;催化裂解;苯醌

中图分类号:TQ213

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0122-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.029

Catalytic dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane into vinylidene chloride

LI Bing, YUAN Xiang-qian*, SONG Hong-yu

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Metal salt catalysts loaded on γ - Al_2O_3 is prepared by impregnation method. The effects of active component, temperature and load ratio on the 1,1,2-trichloroethane dehydrochlorination reaction is studied. The optimal condition is determined as 2% of CsF loaded on γ - Al_2O_3 at 180℃ and 0.5 MPa. Under the optimal condition, the conversion rate of 1,1,2-trichloroethane is 30% and the selectivity of vinylidene chloride is 90%. The influences of boiling state and benzoquinone (BQ) on the activity of cesium fluoride (CsF) for selective dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane (TCE) into vinylidene chloride (VDC) are investigated by the gas-liquid-solid three-phase reactor. CsF is found to exhibit high selectivity (85%) to VDC and stable activity (more than 230 hours) at 386 K. The polymers formed on surface of the catalyst are characterized by means of gel permeation chromatography (GPC) and infrared spectroscopy (IR). The results show that BQ can prolong the life of CsF by inhibition of auto-polymerization of VDC.

Key words: 1,1,2-trichloroethane; 1,1-dichloroethene; dehydrochlorination; benzoquinone

偏二氯乙烯(VDC)是一种非常重要的化工基础原料,应用领域广泛^[1-3]。偏二氯乙烯可用于生产聚偏二氯乙烯,也可用于生产多种共聚物。偏二氯乙烯在氟利昂替代物的生产领域也有着广泛应用^[4-10]。已经实现工业化的偏二氯乙烯生产工艺为1,1,2-三氯乙烷(TCE)皂化法,但由于每生产1 t偏二氯乙烯将产生4 t含盐有机废水,已经面临淘汰。

催化裂解法制备偏二氯乙烯工艺无污染,低能耗,受到广泛关注^[11-19]。目前研究比较多的是1,1,2-三氯乙烷气相催化裂解法制偏二氯乙烯,取得了重要的研究成果:催化剂载体主要是 γ - Al_2O_3 、

硅胶、活性炭等,活性组分主要是碱金属、碱土金属的氯化物、氟化物、硝酸盐等^[13-19]。Isao Mochida发现,在300℃时氯化铯、氟化铯对偏二氯乙烯的选择性高达80%,1,1,2-三氯乙烷转化率达40%^[12,16]; A. Dale Harley发现,通过复配少量的碱土金属氯化物如 CaCl_2 、 MgCl_2 可提高其转化率^[17]。

但是偏二氯乙烯极易自聚在催化剂表面形成积碳,气相法一直面临催化剂失活问题^[18]。Isao Mochida^[19]提出通过水蒸气预处理可以使催化剂寿命延长到2 h,注射少量甲醇可以短暂恢复催化剂的活性。A. Dale Harley^[17]提出在醇和氧存在下 $\text{CsCl}/\text{MgCl}_2$ - SiO_2 的寿命不会迅速下降。但是,都没有达

收稿日期:2016-02-29

作者简介:李冰(1989-),男,硕士研究生,研究方向为氯代烷烃催化裂化,030130782@mail.ecust.edu.cn;袁向前(1956-),男,硕士,副教授,研究方向为过程开发,通讯联系人,yuanxiangqian@ecust.edu.cn。

到可以工业化的水平。

针对以上问题,笔者采用过量浸渍法制备了负载不同活性组分的 γ - Al_2O_3 催化剂,筛选出最优的活性组分和负载率。在气-液-固三相反应器中考察了不同温度下沸腾鼓泡状态和添加阻聚剂苯醌对 CsF - γ - Al_2O_3 催化剂寿命的影响。通过对失活催化剂表吸附物种进行一系列表征,探索催化剂失活机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氟化铯、苯醌,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;1,1,2-三氯乙烷,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;偏二氯乙烯,分析纯,Fluka Co. Ltd 生产;顺-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯,均为分析纯,东京化成工业株式会社生产; γ - Al_2O_3 (粒径为2 mm),上海氯碱化工股份有限公司生产。

连续搅拌釜式反应器(CSTR),威海裕盛化工机械有限公司生产;GC7090系列高性能气相色谱仪,温岭市福立分析仪器有限公司生产;DHG-9075A电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司生产;AI-518智能温度控制器,厦门宇光电子有限公司生产;HC-150S超声波清洗机,昆山必勒超声波设备有限公司生产;SX2-4-10箱式电阻炉,上海市实验仪器总厂生产;GPC-50型凝胶渗透色谱,英国Polymer Laboratories公司生产;D/Max 2500PC型傅里叶变换红外光谱仪(四氢呋喃溶液),北京瑞利分析仪器有限公司生产。

1.2 催化剂制备

利用浸渍法制备 γ - Al_2O_3 负载金属盐催化剂。将一定质量的 CsF (或 CsCl 、 BaCl_2 、 NiCl_2)加入烧杯,加入定量的去离子水配成一定浓度的浸渍液,加入一定质量的 γ - Al_2O_3 ,50℃下超声处理2 h,倾析出过量的浸渍液,在鼓风干燥箱内105℃过夜烘干,马弗炉内450℃焙烧4 h,制得催化剂。

1.3 1,1,2-三氯乙烷催化脱HCl反应

称取0.5 g苯醌溶于500 g 1,1,2-三氯乙烷制成0.1%的溶液,备用。称取150 g上述溶液、100 g催化剂加入CSTR反应器中,用螺母将反应釜封好,关闭出口阀,通入0.5 MPa N_2 检测气密性,用 N_2 吹扫10 min,关闭进出口阀,开启油浴加热,待釜内温度达到所设温度时开始出料,同时打开压力泵进料(溶有苯醌的1,1,2-三氯乙烷),进料流量为1~20 mL/min维持进出料平衡,每隔1 h取1次样,用

GC7090系列高性能气相色谱仪进行组成分析。反应产生的HCl用饱和NaOH溶液吸收。

2 结果与讨论

2.1 催化裂解反应

2.1.1 活性组分种类对催化反应活性的影响

以 γ - Al_2O_3 为载体,分别对负载质量比为2%的氟化铯、氯化铯、氯化钡、氯化镍进行研究。反应器内压力为0.5~1.5 MPa,催化剂填充100 g,原料进料速率为1~0 mL/min,温度区间为113~200℃,考察了催化剂活性组份对反应结果的影响,结果如图1所示。由图1可以看出,同一温度下TCE转化率和VDC选择性由高到低是 CsF 、 CsCl 、 BaCl_2 、 NiCl_2 。随反应温度升高TCE转化率皆呈上升趋势,这是因为温度升高,增加了催化剂活性中心的数量。 CsF 对VDC选择性最高,在低温时随温度升高而增加,高于140℃后选择性稳定在90%, CsCl 、 BaCl_2 、 NiCl_2 对VDC选择性随温度升高皆呈下降趋势。可见不论是转化率还是选择性, γ - Al_2O_3 负载 CsF 均比其余3种氯化物要高,故选取 CsF 为活性组分继续进行研究。

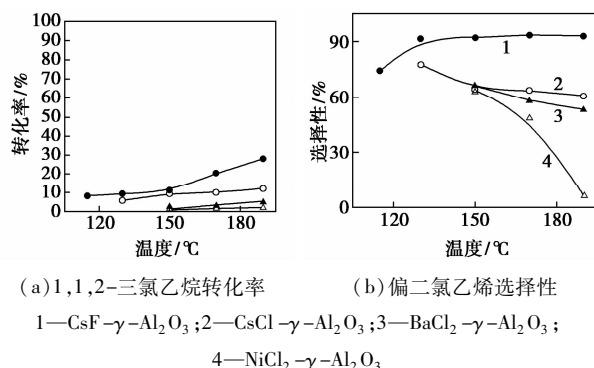
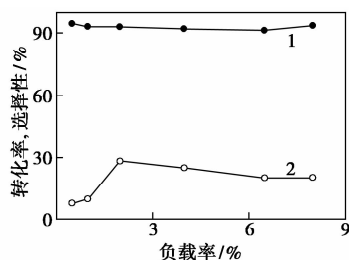


图1 活性组分种类对1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢的影响

2.1.2 负载率对催化反应活性的影响

以 γ - Al_2O_3 为载体,氟化铯为活性组分,考察了催化剂活性组份质量分数对1,1,2-三氯乙烷脱氯化氢反应的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,同一温度下随 CsF 负载量的增加,1,1,2-三氯乙烷呈先升高后降低的趋势,在负载量为2%时达到最大,原因是随着负载量的增加,催化剂活性增大,但增大到一定程度之后由于偏二氯乙烯浓度过高,自聚速率加快,导致催化剂表面部分活性位被聚合物覆盖,催化活性下降。 CsF 负载量改变对VDC选择性基本无影响,稳定在90%左右。

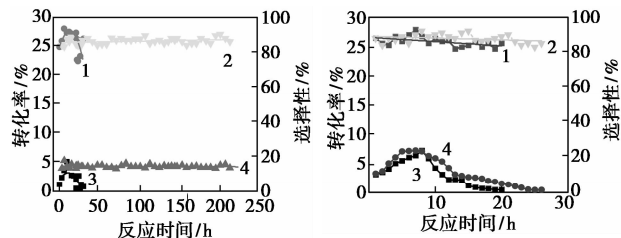


1—转化率;2—选择性

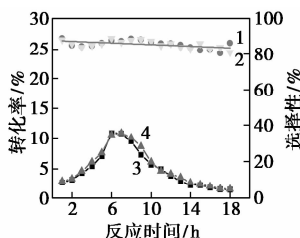
图 2 CsF 负载率对 1,1,2-三氯乙烷催化裂化脱氯化氢影响

2.1.3 苯醌和沸腾鼓泡状态对 CsF 催化剂寿命的影响

以负载率为 2% 的 CsF- γ -Al₂O₃ 为催化剂,考察不同反应温度、压力下,在原料中溶解质量分数为 0.1% 的苯醌对 CsF- γ -Al₂O₃ 寿命的影响,结果如图 3 所示。



1—VDC 选择性,CsF;2—VDC 选择性,CsF,0.1% BQ;
3—TCE 转化率,CsF;4—TCE 转化率,CsF,0.1% BQ
(a) 反应温度为 113℃, 反应压力为 0.1 MPa



1—VDC 选择性,CsF;2—VDC 选择性,CsF,0.1% BQ;
3—TCE 转化率,CsF;4—TCE 转化率,CsF,0.1% BQ
(c) 反应温度为 153℃, 反应压力为 0.26 MPa

图 3 不同温度和压力时沸腾鼓泡状态下加入苯醌对催化剂活性的影响

不加阻聚剂时,随着温度的升高,1,1,2-三氯乙烷转化率升高,113、133、153℃时 1,1,2-三氯乙烷最高转化率分别为 5%、7.5%、10%,这是由于温度升高催化剂活性中心增多所致。

随着反应时间的延长,不加阻聚剂,不同温度下

转化率均呈先升高后降低趋势,且达到最高转化率的时间分别为 12、8、6 h,这与 Isao Mochida 提到的通过水蒸气预处理可以使催化剂寿命延长到 2 h 有很大的提高^[20],原因有两点:一是该实验在 1,1,2-三氯乙烷沸腾条件下操作,偏二氯乙烯比 TCE 的沸点低 60℃ 以上,很快以气体形式析出,在催化剂表面形成的共聚物减少;二是沸腾的 1,1,2-三氯乙烷不断冲刷催化剂表面,减缓了 VDC 自聚物在催化剂表面的吸附。温度对选择性影响不大,一直维持在 90% 左右。

随着阻聚剂苯醌的加入,不同温度下的催化剂寿命均有不同程度的延长。153℃、0.26 MPa 时,TCE 转化率最高值与不加苯醌的相同,没有恒转化率阶段,上升段和下降段的转化率比不加苯醌有所提高;133℃、0.16 MPa 时加入苯醌,TCE 转化率达到 7.5% 用时更短,且维持在此转化率为 3 h,下降阶段的转化率也比不加苯醌要高;113℃、0.1 MPa 时添加苯醌的影响最为明显,TCE 转化率在 11 h 达到最高值 5%,而且维持 230 h 未出现下降趋势,预测继续延长反应时间催化剂活性仍不会下降,认为此温度和压力下加入 0.1% 的苯醌已解决催化剂失活的问题。苯醌的加入对 VDC 选择性影响不大,一直维持在 90% 左右。

2.2 催化剂失活机理研究

将 113℃、0.1 MPa 下,反应 40 h 后的催化剂在鼓风干燥箱中 110℃ 烘干 48 h,然后用 250 mL 规格的脂肪抽出器萃取催化剂表面的吸附物,萃取剂为四氢呋喃,配制成一定浓度的溶液用于 GPC 和 IR 分析。

2.2.1 催化剂表面附着物 GPC 分析

萃取物的凝胶色谱分析结果如表 1 所示。有苯醌的催化剂表面只有 0.1 g 的聚合物,其中大分子物质(数均分子量 = 18 899)占 4.8%;而不加苯醌催化剂表面有 10 g 聚合物,其中大分子物质(数均分子量 = 16 712)占 18.7%,表明加入阻聚剂苯醌可有效阻止偏二氯乙烯的聚合。

表 1 CsF- γ -Al₂O₃ 表面的 GPC 测试结果

	CsF- γ -Al ₂ O ₃		CsF- γ -Al ₂ O ₃ (0.1% BQ)	
萃取前后失重	10		0.1	
重均分子量	26181	823	40679	501
数均分子量	16712	507	18899	319
MWD	1.6	1.6	2.2	1.6
分子量分布/%	18.7	81.3	4.8	95.2

2.2.2 催化剂表面附着物 IR 分析

113℃, 0.1 MPa 下, 未加苯醌, 失活的 CsF- γ -Al₂O₃ 表面附着物的红外谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出, 2 921 cm⁻¹ 为 C—H 反对称伸缩振动吸收峰, 2 851 cm⁻¹ 为 C—H 对称伸缩振动吸收峰, 1 070、1 037 cm⁻¹ 为 C—H 弯曲振动吸收峰, 1 070 cm⁻¹ 和 1 037 cm⁻¹ 为 C—C 吸收峰, 800、703 和 618 cm⁻¹ 为 C—Cl 吸收峰。结果表明, 失活的 CsF- γ -Al₂O₃ 表面的吸附物为聚偏二氯乙烯。

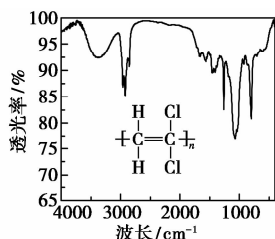


图 4 失活的 CsF- γ -Al₂O₃ 表面附着物的红外谱图

3 结论

(1) γ -Al₂O₃ 作为载体制备的催化剂, 在焙烧温度为 450℃, 焙烧时间为 4 h 时, 催化剂具有较高的活性。以 CsF、CsCl、BaCl₂、NiCl₂ 为活性组分时原料转化率和偏二氯乙烯选择率依次降低, 反应温度升高, 1,1,2-氯乙烷转化率均升高; CsCl、BaCl₂、NiCl₂ 对偏二氯乙烯的选择性降低, CsF 对偏二氯乙烯的选择性先升高后稳定在 90%。

(2) 同一温度 (180℃) 下, CsF 负载率升高, 1,1,2-三氯乙烷转化率先升高后降低, 最高值为 30%, 偏二氯乙烯选择率基本不变, 稳定在 90%。

(3) 由气相催化裂化改为液相沸腾鼓泡状态催化裂化后, 与前人的研究相比有效延长了催化剂的寿命^[20]。

(4) 在反应原料中溶解 0.1% 的苯醌, 在低温下能够显著延长催化剂寿命, 且不降低对 VDC 的选择性, 在 113℃ 时催化剂寿命可达 230 h, 成功解决了催化剂失活问题。

参考文献

[1] 宋运安. 偏二氯乙烯生产技术[J]. 中国氯碱, 1993, (10): 13 -

18.

- [2] Stille J K. Industrial organic chemistry [M]. America; Colorado, 1968: 215 - 235.
- [3] 黄崇杏, 杨崎峰, 王双飞, 等. 聚偏二氯乙烯的性能及应用前景[J]. 造纸化学品, 2002, 4: 43 - 44.
- [4] F. G. 爱德华兹. 偏二氯乙烯及其聚合物(下)[J]. 江苏氯碱, 1993, 3: 14 - 21.
- [5] 胡志鹏. PVDC 在包装领域的应用[J]. 中国印刷, 2008, (7): 47 - 49.
- [6] 江镇海. 偏二氯乙烯应用与市场分析[J]. 塑料开发, 2000, 26 (2): 1374 - 1376.
- [7] 汪云. 大力发展 PVDC“绿色”包装材料[J]. 广州化工, 2007, 35 (2): 3 - 4.
- [8] 钱江. 1,1,2-三氯乙烷皂化反应制备偏二氯乙烯过程开发[D]. 上海: 华东理工大学, 2008.
- [9] 方郁欢. 国内外 PVDC 现状及市场分析[J]. 聚氯乙烯, 2006, (9): 1 - 3.
- [10] 方郁欢. 国内外 PVDC 技术现状及市场分析[J]. 上海化工, 2006, (11): 46 - 48.
- [11] 郑宁来. 我国 PVDC 的发展前景巨大[J]. 塑料, 2007, (1): 9 - 9.
- [12] Stacey M H, Tribbeck T D. Dehydrochlorination process; US, 3870762[P]. 1975 - 03 - 11.
- [13] Mochida, Isao, *et al.* An Acid-proof basic catalyst for the selective dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1980, (17): 793 - 794.
- [14] Fujitsu, Hiroshi, Takeshi Takagi, Isao Mochida. Influences of supporting silica gel on the catalytic activity of B-18 crown ether-KCl complex for the selective dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan 1985, 58 (5): 1589 - 1590.
- [15] Mochida, Isao, Takeshi Takagi, *et al.* Catalytic dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane over CsCl supported on silica gels [J]. Applied catalysis, 1985, 18 (1): 105 - 115.
- [16] Mochida I, Miyazaki T, Takagi T, *et al.* High catalytic activity of CsCl supported on silica gel for the selective dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane [J]. Chemistry Letters, 1985, (6): 833 - 836.
- [17] Harley A. Dale. Process and catalyst for the dehydrohalogenation of halogenated hydrocarbons; US, 4816609[P]. 1989 - 03 - 28.
- [18] Reinhardt III A E. Dehydrochlorination catalyst; US, 4144192[P]. 1979 - 03 - 13.
- [19] Mochida I, Uchino A, Fujitsu H, *et al.* Catalytic dehydrochlorination of 1,1,2-trichloroethane into 1,1-dichloroethylene over alumina promoted by water [J]. Chemistry Letters, 1975, 4 (7): 745 - 746. ■