

CuCl₂/13X催化剂在乙炔氢氯化反应中的应用

宋智甲, 刘少峰, 贺大威, 刘广业, 徐云鹏 and 刘中民

Citation: *中国科学: 化学* **48**, 186 (2018); doi: 10.1360/N032017-00156

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00156>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSC/48/2>

Published by the *《中国科学》杂志社*

Articles you may be interested in

[碳负载RCl₂/C\(R: Hg²⁺、Pt²⁺、Cu²⁺、Pd²⁺、Mg²⁺、Cd²⁺\)催化氯乙烯合成反应机理](#)

中国科学: 化学, ;

[金属氯化物的催化活性与键参数——II.乙炔与氯化氢气相加成反应](#)

科学通报 **23**, 544 (1978);

[选择加氢催化剂结构与性能的研究进展](#)

中国科学: 化学 **44**, 1685 (2014);

[乙炔-炭黑-钾-三氯化铁EDA体系合成氨的初步研究](#)

科学通报 **21**, 132 (1976);

[一类新的液相催化氯化反应体系](#)

中国科学B辑: 化学 **37**, 136 (2007);



CuCl₂/13X催化剂在乙炔氢氯化反应中的应用

宋智甲^{1,2}, 刘少峰^{1,2}, 贺大威^{1,2}, 刘广业¹, 徐云鹏^{1*}, 刘中民^{1*}

1. 甲醇制烯烃国家工程实验室, 洁净能源国家实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: xuyyp@dicp.ac.cn; liuzm@dicp.ac.cn

收稿日期: 2017-09-30; 接受日期: 2017-11-17; 网络发表日期: 2017-12-28

国家重点研发计划(编号: 2016YFB0301603)资助项目

摘要 将13X分子筛与氯化铜活性组分相结合, 制备了稳定性和选择性优异的乙炔氢氯化反应催化剂CuCl₂/13X. 系统考察了氯化铜负载量、反应温度、反应气空速、预处理温度对CuCl₂/13X催化剂反应性能的影响. 发现经300℃预处理后, 在反应温度220℃和乙炔空速30 h⁻¹条件下, 氯化铜负载量25%的25CuCl₂/13X催化剂具有最佳的反应性能, 乙炔转化率高于78%、氯乙烯选择性超过99%, 反应16 h后催化剂的活性和选择性稳定且略有升高. 运用低温氮气物理吸附、穿透实验、热重分析以及X射线衍射分析等手段对催化剂及反应过程进行了表征. 分析了反应条件对结果产生影响的原因, 并发现催化剂对HCl的强吸附性能和13X与氯化铜之间的相互促进作用, 是CuCl₂/13X性能优于CuCl₂/AC的原因.

关键词 乙炔氢氯化, 无汞催化剂, CuCl₂/13X, 13X分子筛

1 引言

聚氯乙烯(PVC), 是五大通用塑料之一, 由于其优异的物理化学性质而应用广泛. 近年来, 全球PVC的需求量稳步增加, 2015年全球PVC消费量达到4000万吨^[1]. 氯乙烯(VCM)是用来合成PVC的单体, 目前VCM的生产方法主要有乙烯法和乙炔法^[2]. 由于我国“富煤、贫油、少气”的能源结构, 乙炔法在我国VCM生产中所占的比重达到70%以上^[3,4]. 乙炔法生产VCM过程所用催化剂为活性炭负载的氯化汞催化剂(HgCl₂/AC), HgCl₂易挥发的特性使其在反应过程中易流失造成催化剂不稳定, 同时HgCl₂的大量使用对人类健康和环境都是巨大的威胁^[4,5]. 近年来, 国际社会对使用汞

带来的问题越发重视, 2013年多个国家和地区签署了《水俣条约》, 根据该条约, 到2020年要全面禁止含汞产品的生产和进出口. 因此, 开发高效环保的无汞催化剂迫在眉睫.

1985年, 在前人工作的基础上^[6,7], Hutchings课题组^[8]发现金属氯化物的标准电极电势和它们在乙炔氢氯化反应中的催化活性具有相关性, 标准电极电势高的金属氯化物在乙炔氢氯化反应中可能表现出更好的活性. 据此, 他们推断标准电极电势较高的金可能是优异的乙炔氢氯化反应催化剂, 之后的研究工作证实了这一推断^[9,10]. 此后的一系列研究表明, 在众多的贵金属(Au、Pt、Pd、Rh)催化剂中, 金基催化剂表现出最优异的乙炔氢氯化反应性能, 但是金高昂的成本限制

引用格式: Song Z, Liu S, He D, Liu G, Xu Y, Liu Z. Performance of CuCl₂/13X catalyst in acetylene hydrochlorination. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 186–195, doi: 10.1360/N032017-00156

了其应用^[11-21]。自2013年以来,研究者发现,杂原子(N、P、B)掺杂的碳材料具有可观的乙炔氢氯化反应性能^[22-27],这类非金属催化剂的乙炔氢氯化反应性能与其对反应物尤其是HCl的吸附有关,但是非金属催化剂性能远低于金基催化剂。也有研究者将杂原子掺杂的碳材料作为载体,负载金等金属活性组分,取得了较好的效果^[28,29]。综合来看,高效且廉价易得,是无汞催化剂研究的长远目标。

本课题组^[27]发现,13X分子筛在高温下能够有效催化乙炔氢氯化反应,这与13X对HCl的强吸附有密切关系。同时,廉价的铜基催化剂也有一定的乙炔氢氯化反应性能,是现在研究最多的非贵金属催化剂,但是稳定性不足一直是铜基催化剂面临的问题,研究者通常采用修饰载体AC的方法来提高其稳定性^[30-32]。在本工作中,我们设想以13X为载体,氯化铜为活性组分,制备负载催化剂CuCl₂/13X,期望能够将13X分子筛对HCl的强吸附性能和CuCl₂的优良活性相结合,从而得到高效稳定且廉价易得的无汞催化剂。研究发现,13X与CuCl₂具有良好的相互促进作用,25CuCl₂/13X表现出极佳的稳定性、选择性和可观的活性,同时该催化剂廉价易得,具有良好的应用前景。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

13X (SiO₂/Al₂O₃=2.34,江苏奥石科技有限公司,中国); AC (椰壳炭,邵武市鑫森碳业有限公司,中国); 氯化铜(CuCl₂·H₂O) (分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司,中国); 乙炔(99.9%)、氯化氢(99.998%)、氮气(99.99%)、氦气(99.99%) (大连科纳科学技术开发公司,中国)。

Brunauer-Emmett-Teller (BET)表征采用Micromeritics公司ASAP 2020型物理吸附仪(美国)。分析前,样品在350℃下抽真空加热预处理4 h,以He为介质测量样品管自由体积;分析样品时,以氮气为吸附气体,在液氮温度(77 K)下进行物理吸附和脱附测定;采用BET公式确定材料的表面积,用 t -plot方法计算微孔表面积。计算时,氮气分子横截面积取0.162 nm²。在线质谱主要用来测定反应气体在催化剂上的穿透时间,采用Pfeiffer Vacuum公司的Omnistar GSD320质谱分析仪(德国),分析模式是Faraday Scan Analog。热分析采

用TA公司SDT Q600热分析仪(美国),分析条件:样品装填量15 mg,氮气流通气氛,气流速度100 mL/min,升温速率10℃/min。X射线衍射分析(XRD)表征采用PANalytical X'Pert PRO型X射线衍射仪(荷兰),样品分析条件: Cu靶, K α 辐射电源($\lambda=0.15418$ nm),电压40 kV,电流40 mA,扫描范围5°~60°,扫描速度5°/min。

2.2 实验方法

2.2.1 催化剂的制备

催化剂CuCl₂/13X和CuCl₂/AC均采用等体积浸渍法制备,载体13X、AC与水的质量比分别为1:0.54和1:1.4。主要制备过程为:计算氯化铜和水的质量,精确称量氯化铜,加水搅拌均匀,将氯化铜溶液加入到10 g载体上混合均匀,室温下静置12 h,然后80℃烘箱中干燥12 h,120℃烘箱中干燥12 h。氯化铜负载量以CuCl₂质量计算,氯化铜负载量为 $x\%$ 的催化剂记作 $x\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 或 $x\text{CuCl}_2/\text{AC}$,如5CuCl₂/AC表示载体为AC,氯化铜负载量为5%的催化剂。

2.2.2 催化剂的评价

乙炔氢氯化反应活性评价在内径为10 mm的不锈钢固定床反应器中进行,催化剂装填量为10 mL,乙炔和氯化氢压力均为0.1 MPa,氯化氢与乙炔的摩尔比为1.2:1。反应前用氮气吹扫除去系统中的水分和空气,并于氮气气氛下在特定温度干燥1 h,然后降至反应温度。反应开始时,通过质量流量计将原料气同时通入反应器。反应器出口产物经冷井、干燥器后通入气相色谱分析其组成。

产物分析在Agilent 7890B气相色谱仪上进行,色谱柱为19095P-Q04 (50 m×530 μm ×40 μm),检测器为FID检测器。进样口温度200℃,分流比30:1,FID检测器温度300℃。柱温设置为:60℃保持3 min,30℃/min升温至210℃,保持4 min。

2.2.3 穿透实验

穿透实验在常温下进行,所用反应管为外径6 mm的U型管,催化剂装填量为1 mL。实验开始前,用氮气吹扫管路10 min以上,实验开始时通入体积流速为10 mL/min的反应气,用在线质谱记录反应管出口气体组成。

3 结果与讨论

3.1 氯化铜负载量对催化剂性能的影响

3.1.1 氯化铜负载量对CuCl₂/13X催化剂性能的影响

图1(a)给出了不同氯化铜负载量的CuCl₂/13X催化剂在乙炔氢氯化反应中的乙炔转化率。可以看到, 不负载氯化铜的13X乙炔转化率只有4%; 负载量5%~15%的CuCl₂/13X催化剂活性为10%~30%, 随反应进行活性略有下降; 当氯化铜负载量达到17.5%后, 催化剂的稳定性明显提高, 8 h的反应时间内乙炔转化率一直升高, 最高达29.1%; 氯化铜负载量达到20%和25%时, 催化剂的最高活性分别达到55.7%和60.7%; 此后继续增加氯化铜负载量至30%, 催化剂初活性有所提高, 但是在8 h内乙炔转化率已经开始略微下降; 氯化铜负载量继续升至35%和40%时, 乙炔转化率降至55%和40%以下。随着氯化铜负载量从0提高到25%, 催化剂的活性和稳定性都逐步升高; 氯化铜负载量达到30%以上后, 催化剂的活性开始下降, 稳定性也开始变差。

图1(b)给出了不同氯化铜负载量的CuCl₂/13X催化剂在乙炔氢氯化反应中的氯乙烯选择性, 可以看到, 随着反应进行催化剂的氯乙烯选择性逐步升高; 且随着氯化铜负载量的提高催化剂的选择性逐步升高, 13X的氯乙烯选择性只有93%左右, 而氯化铜负载量在10%以上时, 催化剂CuCl₂/13X稳定后的氯乙烯选择性能达到98%以上。

以上结果说明, 氯化铜负载量对CuCl₂/13X的乙炔氢氯化反应性能影响巨大, 过低和过高的氯化铜负载量都不利于乙炔转化。氯化铜负载量低时, 活性位点不够所以活性低; 氯化铜负载量高时, 催化剂活性稳定性反而变差, 这值得进一步研究。

表1给出了不同氯化铜负载量的新鲜CuCl₂/13X催化剂比表面积数据, 可以看到, 随氯化铜负载量的升高, 催化剂的比表面积逐步下降。氯化铜负载量达到30%时, 催化剂的比表面积低至119.4 m²/g; 氯化铜负载量继续升高到40%时, 催化剂的比表面积只有8.2 m²/g, 微孔比表面积已经检测不到。这说明, 过高的氯化铜负载量会导致CuCl₂/13X催化剂的孔道严重堵塞, 这可能影响催化剂对反应气的吸附, 进而导致催化剂活性稳定性的下降。

表1 不同氯化铜负载量的新鲜CuCl₂/13X催化剂比表面积

CuCl ₂ loading amount (wt%)	BET surface area (m ² /g)	<i>t</i> -Plot micropore area (m ² /g)
0	501.1	461.4
10	363.8	315.0
20	212.6	156.7
25	193.6	153.9
30	119.4	76.6
35	36.6	15.0
40	8.2	—

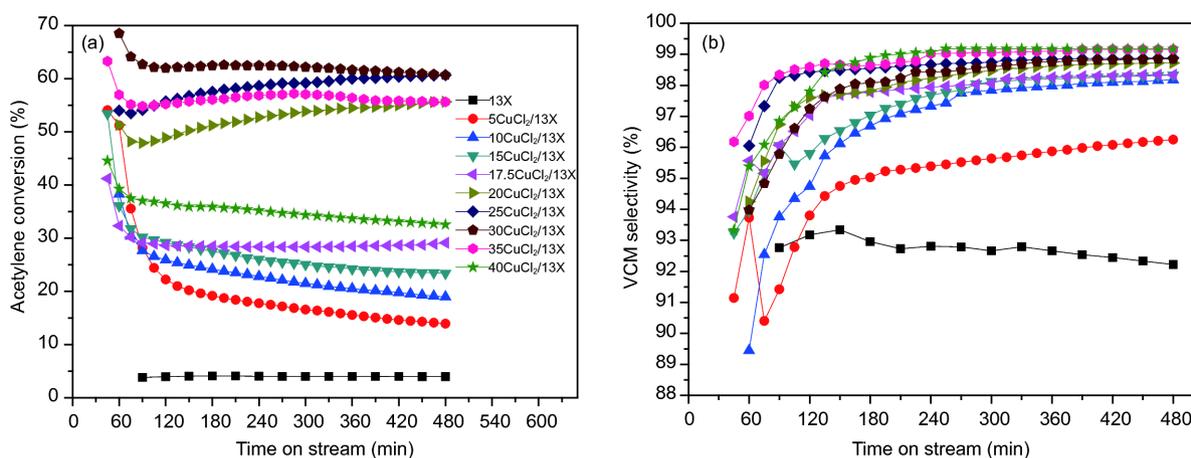


图1 不同氯化铜负载量的CuCl₂/13X在乙炔氢氯化反应中的表现。(a) 乙炔转化率; (b) 氯乙烯选择性(反应器设定温度200℃, 乙炔空速60 h⁻¹, 氮气预处理温度300℃)(网络版彩图)

3.1.2 氯化铜负载量对CuCl₂/AC催化剂性能的影响

图2(a)给出了不同氯化铜负载量的CuCl₂/AC催化剂在乙炔氢氯化反应中的乙炔转化率. 5CuCl₂/AC的乙炔转化率接近60%, 远高于AC (<40%), 说明氯化铜的加入对催化剂活性的提高显著; 随着氯化铜负载量从5%继续提高到25%, CuCl₂/AC的活性逐步升高, 25CuCl₂/AC的初始乙炔转化率达到85.4%; 进一步增加氯化铜负载量, 催化剂的活性变化不大. 这表明, 氯化铜负载量对催化剂活性的影响与CuCl₂/13X类似, 随着氯化铜负载量升高CuCl₂/AC反应活性也先升高, 在25%附近达到最佳. 此外, 可以观察到, 所有氯化铜负载量的CuCl₂/AC, 在反应过程中乙炔转化率均有明显下降, 说明CuCl₂/AC稳定性较差. Li等^[32]、Zhou等^[31]和Zhao等^[30]指出, 氯化铜/活性炭催化剂失活的主要原因是活性组分的还原和流失、铜活性中心的聚集以及积碳.

图2(b)给出了不同氯化铜负载量CuCl₂/AC催化剂在乙炔氢氯化反应中的氯乙烯选择性. AC的氯乙烯选择性超过99%, 但随着氯化铜负载量的升高, CuCl₂/AC的氯乙烯选择性逐步下降, 35CuCl₂/AC的氯乙烯选择性不到96%. 氯乙烯选择性与氯化铜负载量之间的关系, CuCl₂/AC与CuCl₂/13X恰好相反, 前者载体自身选择性很高, 负载氯化铜后选择性逐步变差, 后者虽然载体自身选择性很差, 但是负载氯化铜之后明显增加.

对于乙炔氢氯化反应催化剂而言, 在活性相差不大的情况下, 稳定性是决定其优劣最重要的参数. 将

表现较好的25CuCl₂/AC和25CuCl₂/13X的催化性能进行了对比(图3), 虽然反应8 h后25CuCl₂/AC的乙炔转化率(68.5%)高于25CuCl₂/13X (60.7%), 但25CuCl₂/13X的乙炔转化率在反应过程中一直上升, 8 h升高了6.7%, 而25CuCl₂/AC的乙炔转化率却一直下降, 8 h下降了16.8%. 可以预见, 随反应时间的继续增长, 25CuCl₂/13X的表现要优于25CuCl₂/AC. 而且, 25CuCl₂/13X的氯乙烯选择性也高于25CuCl₂/AC.

3.2 反应温度对催化剂反应性能的影响

反应温度是影响催化剂活性的重要因素, 工业上乙炔氢氯化反应的床层温度通常在140~200℃, 但是固定床反应器中不可避免会产生热点, 催化剂对热点的耐受程度也是衡量一个催化剂优劣的重要参数. 为此, 我们考察了氯化铜负载量相同的25CuCl₂/AC和25CuCl₂/13X在不同温度下的乙炔氢氯化反应性能, 结果列于图4中.

由图4(a, c)中不同温度下25CuCl₂/13X和25CuCl₂/AC的乙炔转化率随时间变化结果可以看出, 反应温度从140℃升至240℃, 25CuCl₂/13X的乙炔转化率从约20%升至65%以上, 且所有温度下催化剂的乙炔转化率在8 h内保持稳定, 甚至还有升高; 温度达到260℃后, 25CuCl₂/13X的初始乙炔转化率达到92.3%, 但是随反应进行失活明显. 说明25CuCl₂/13X的活性随反应温度的升高而升高, 且在240℃以内都有较好的稳定性, 适宜的温度区间宽. 反应温度从140℃升至220℃, 25CuCl₂/AC的初始乙炔转化率从64.3%升至89.2%, 同

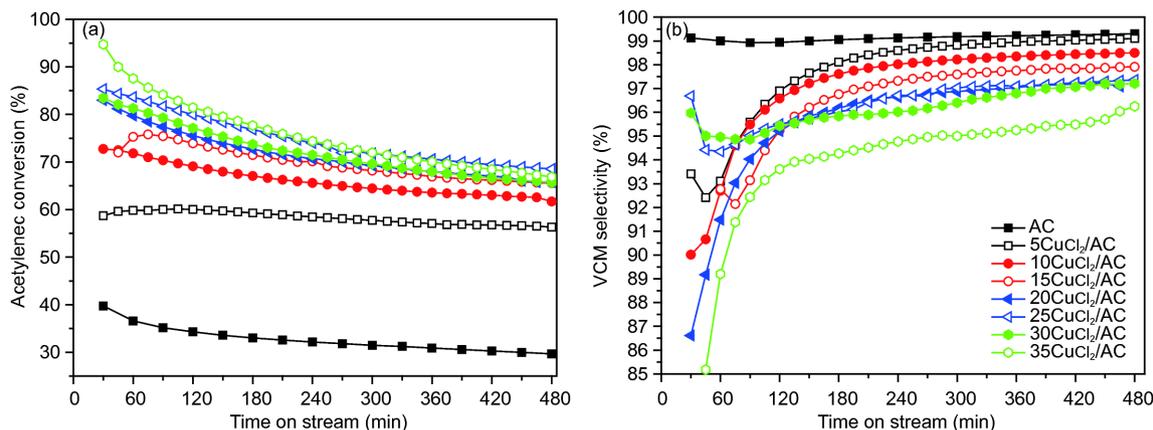


图2 不同氯化铜负载量的CuCl₂/AC在乙炔氢氯化反应中的表现. (a) 乙炔转化率; (b) 氯乙烯(VCM)选择性(反应器设定温度200℃, 乙炔空速60 h⁻¹, 氮气预处理温度300℃) (网络版彩图)

时所有温度下乙炔转化率均随反应进行而下降, 说明 $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 的反应活性也随反应温度升高而升高, 但

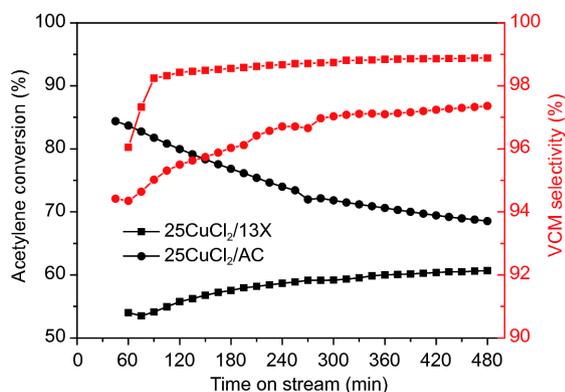


图3 CuCl_2/AC 和 $\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 在乙炔氢氯化反应中的表现对比(反应器设定温度 200°C , 乙炔空速 60 h^{-1} , 氮气预处理温度 300°C) (网络版彩图)

其稳定性都较差; $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 在 220°C 反应 180 min 后的活性甚至低于其在 200°C 反应 180 min 后的活性, 说明其在高温下稳定性更差, $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 所能承受的温度最高只有 200°C . 二者对比可以得出如下结论: 在相同反应温度下, $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 的活性高于 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$, 但是后者的稳定性要远远好于前者. 同时, $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 的乙炔转化率随反应温度升高而增大的幅度比 $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 大, 且 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 对高温的耐受性更好.

图4(b, d)给出了 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 和 $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 在不同反应温度下的氯乙烯选择性随反应时间的变化. $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 稳定后的氯乙烯选择性由 140°C 的 95.5% 以下提升至 180°C 的 98.0% 以上, 反应温度高于 200°C 后, $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 稳定后的氯乙烯选择性均超过 98.5% . 而 $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 稳定后的氯乙烯选择性在整个温度区间都介于 $96.0\% \sim 97.5\%$ 之间. 这说明 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 的氯

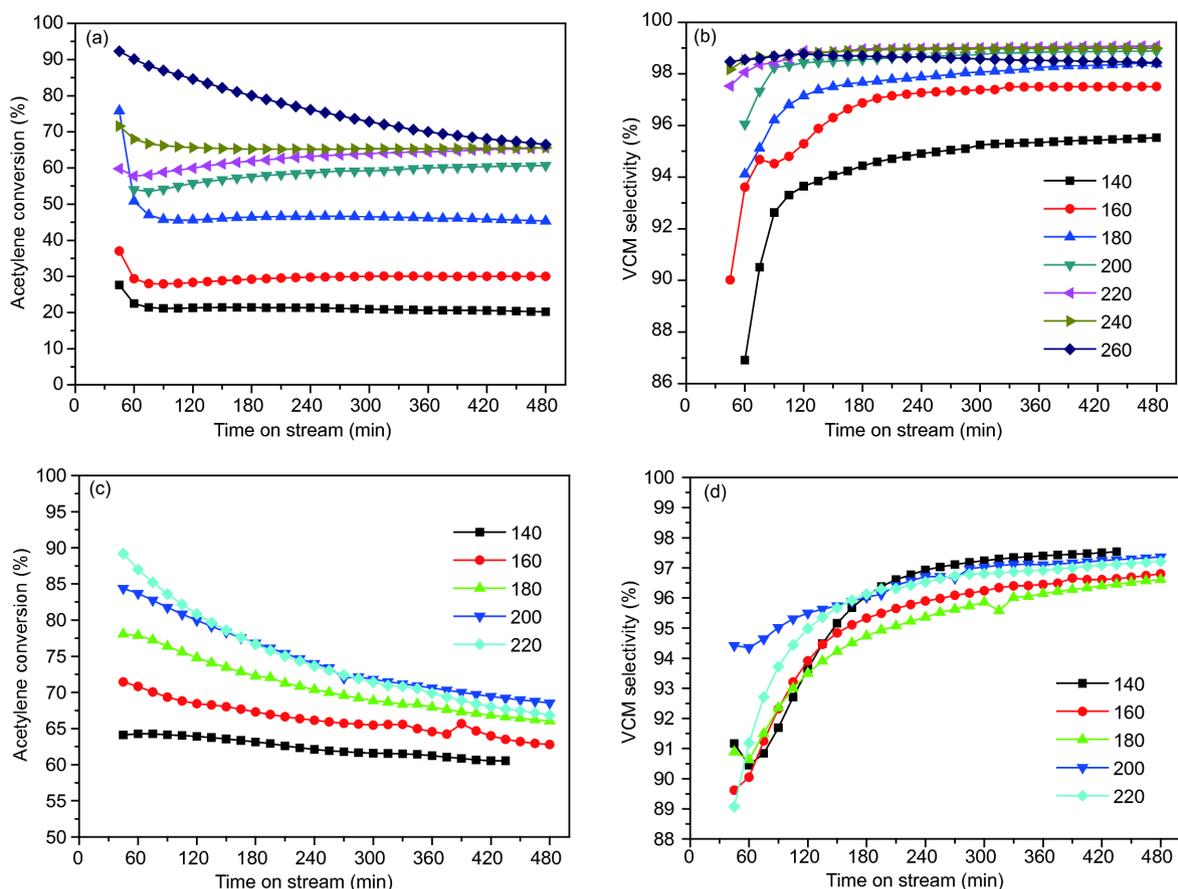


图4 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 和 $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 在不同温度下的乙炔氢氯化反应表现. (a) $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 乙炔转化率; (b) $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 氯乙烯选择性; (c) $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 乙炔转化率; (d) $25\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 氯乙烯选择(乙炔空速 60 h^{-1} , 氮气预处理温度 300°C) (网络版彩图)

乙烯选择性随反应温度升高而升高, 反应温度200℃及以上, 25CuCl₂/13X的氯乙烯选择性好于25CuCl₂/AC.

综合来看, 随反应温度的升高, 25CuCl₂/13X的活性增高、氯乙烯选择性变大, 而25CuCl₂/AC初始活性升高, 但氯乙烯选择性变化不大; 从稳定性来看, 不仅相同温度下25CuCl₂/13X的稳定性远好于25CuCl₂/AC, 而且25CuCl₂/13X能耐受的温度区间也比25CuCl₂/AC更宽.

3.3 CuCl₂/13X和CuCl₂/AC乙炔氯化反应性能差异原因初探

本课题组^[27]之前的研究表明, 乙炔和氯化氢在AC与13X上的吸附性能有差异, 且13X对氯化氢有很强的吸附. 负载活性组分氯化铜是否会对载体原有的吸附性能产生影响值得研究.

为此选取氯化铜负载量相同的25CuCl₂/13X和25CuCl₂/AC, 考察两种催化剂上反应气乙炔和氯化氢的穿透时间, 结果列于图5中. 可以看到, 25CuCl₂/13X对乙炔几乎不吸附, 其穿透时间与空白实验相差无几, 25CuCl₂/AC对乙炔有明显吸附. 此外, 两种催化剂对氯化氢的吸附均强于乙炔, 氯化氢在25CuCl₂/13X和25CuCl₂/AC上的真实穿透时间分别为669.7和477.8 s (扣除空白实验穿透时间). 很明显, 25CuCl₂/13X催化剂对氯化氢的吸附性能强于25CuCl₂/AC.

Huchthings课题组^[33]的研究表明, 在反应过程中乙炔会使催化剂上高价态的金活性物种还原而降低其活性, 氯化氢则具有一定的氧化性, 能够保护高价态的金活性物种, 防止其被还原从而保持活性稳定. 近期的一

些研究发现, 无论金属负载催化剂还是非金属催化剂, 对氯化氢吸附强的催化剂其乙炔氯化反应性能可能更好^[21,22,27,32,34]. 据此, 从穿透实验结果可以推论, 对乙炔的吸附更弱而对氯化氢的吸附更强的25CuCl₂/13X, 其乙炔氯化反应稳定性优于25CuCl₂/AC, 这与实验结果相吻合. 这说明, 对反应气吸附性能的差异是两种催化剂稳定性差异的原因.

值得注意的是, 13X在140~180℃内几乎没有乙炔氯化反应活性, 在200~260℃氯乙烯选择性均低于95%且稳定性很差^[27]. 稳定性差、氯乙烯选择性低的铜基催化剂, 与同样稳定性差、氯乙烯选择性低的13X相结合, 得到了活性稳定和氯乙烯选择性良好的CuCl₂/13X, 这说明13X与CuCl₂之间具有很好的相互促进作用. 载体与活性组分之间的相互促进, 以及催化剂对反应气的吸附性能, 是CuCl₂/13X具有良好乙炔氯化反应性能的原因.

3.4 空速对CuCl₂/13X反应活性的影响

空速对于工业反应过程至关重要. 空速过低, 催化剂的时空产率不能满足生产需要; 空速过高, 催化剂的活性会有所降低, 而且对于强放热反应, 如乙炔氯化反应, 过高的空速会带来严重的热点问题. 氯乙烯生产中所用的乙炔体积空速通常为30 h⁻¹, 研究中为了考察催化剂的稳定性会进行高空速实验.

本文选取25CuCl₂/13X催化剂, 考察其在乙炔体积空速30~240 h⁻¹范围内的乙炔氯化反应性能, 结果列于图6中. 乙炔空速为30 h⁻¹时, 乙炔转化率维持在78%左右, 反应16 h略微有所上升; 乙炔空速为60和120 h⁻¹

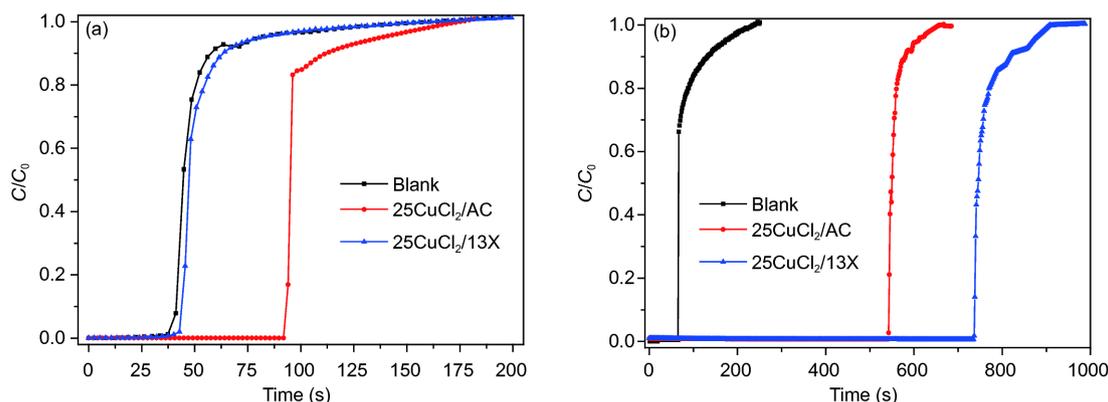


图5 反应气在25CuCl₂/13X和25CuCl₂/AC上的穿透曲线. (a) 乙炔穿透曲线; (b) 氯化氢穿透曲线(Blank为反应管装填石英砂)(网络版彩图)

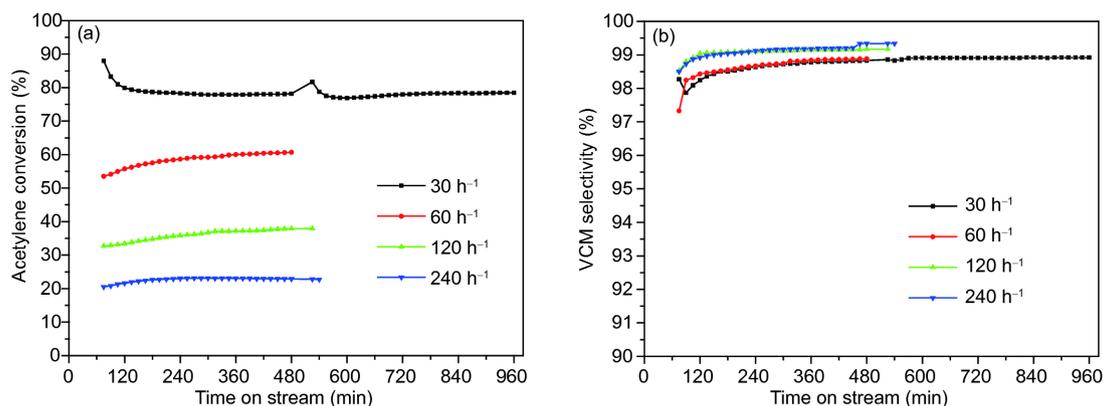


图6 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 在乙炔氢氯化反应中的表现. (a) 乙炔转化率; (b) 氯乙烯选择性(反应器设定温度 220°C , 氮气预处理温度 300°C) (网络版彩图)

时, 乙炔转化率分别达到60%和39%左右, 并在反应8 h 内保持上升; 乙炔空速达到 240 h^{-1} 时, 乙炔转化率维持在22%~23%之间, 没有明显的升降变化. 这与一般规律相吻合, 即空速越低, 催化剂活性越高, 稳定性越好. 同时, 在所有空速下, 稳定后氯乙烯选择性均能达到98.5%以上, 选择性很好. 以上结果进一步说明, $\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 在乙炔氢氯化反应中具有优异的稳定性和氯乙烯选择性.

3.5 预处理温度对催化剂活性的影响

实验发现, 虽然预处理温度的变化对催化剂 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 的氯乙烯选择性影响不大(稳定后氯乙烯的选择性都能达到98.5%以上), 但对催化剂的活性影响却很大. 图7给出了预处理温度从 200°C 升至 400°C 过程中催化剂 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 的活性变化. 预处理温度在 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 范围内时, 随着预处理温度的升高, 催化剂的反应活性逐步升高, 从 200°C 时的约50%升至 350°C 时的约63%; 同时, 催化剂的乙炔转化率在8 h内均能维持稳定, 其中 300°C 预处理后的催化剂乙炔转化率随反应进行升高明显, 表现出最佳的稳定性. 然而, 400°C 预处理后的催化剂活性却低于50%, 其活性甚至低于 200°C 预处理后的催化剂.

图8给出了 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 在氮气气氛下的热重-示差扫描量热(TG-DSC)分析曲线, 可以看到, 350°C 以下, $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 有很明显的吸热失重峰, 重量下降迅速, 这是催化剂吸附的水脱附造成的.

为揭示预处理温度对催化剂的影响, 采用程序升温的方式, 在氮气气氛下原位采集 $25\text{CuCl}_2/13\text{X}$ 的

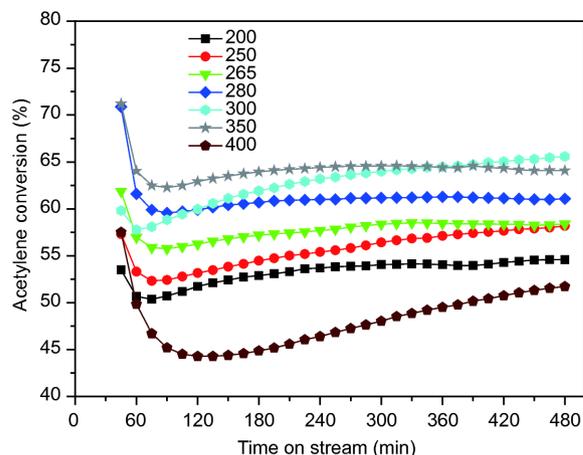


图7 不同温度下预处理后催化剂的乙炔氢氯化反应活性(反应器设定温度 220°C , 乙炔空速 60 h^{-1}) (网络版彩图)

XRD谱图. 具体实验方式如下: 在 20 mL/min 的氮气吹扫下, 先在 30°C 采集XRD谱图, 然后以 10°C/min 的升温速率将样品温度升至 200°C , 保持 10 min 后采集XRD谱图; 之后重复这一过程, 以 10°C/min 的升温速率升至特定温度, 保持 10 min 后采集XRD谱图, 到 450°C 后停止实验. 300°C 及以下的XRD谱图列于图9中. 可以看到, 30°C 的XRD谱图中有明显的碱式氯化铜($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)特征峰($2\theta=16^\circ, 32^\circ, 40^\circ$), 且13X的特征峰强度较低. 随着温度的升高, 200°C 时碱式氯化铜的特征峰有了大幅度的下降, 同时13X的特征峰强度明显增强. 继续升高温度至 250°C , 碱式氯化铜的特征峰强度已经很低, 13X的特征峰强度与 200°C 相差不大. 300°C 时, 已经看不到碱式氯化铜的特征峰, 但13X的特征峰略有下降.

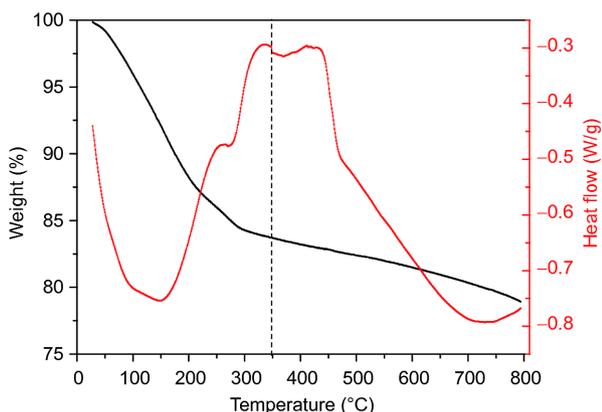


图 8 25CuCl₂/13X的TG-DSC曲线(氮气气氛)(网络版彩图)

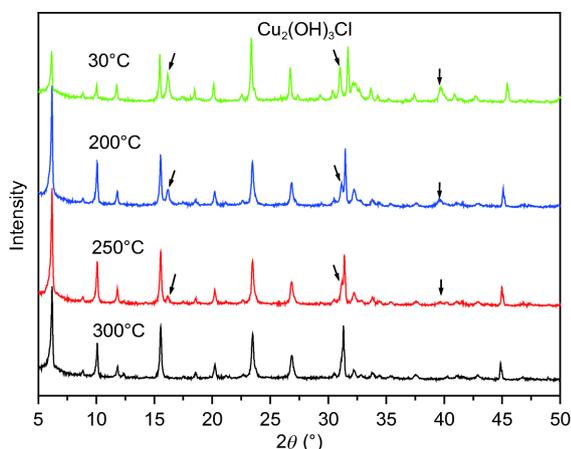


图 9 不同温度下25CuCl₂/13X的XRD谱图(箭头所指的峰对应的是碱式氯化铜的特征峰)(网络版彩图)

之后继续提高温度至450°C, 13X的特征峰逐渐缓慢下降。

张金利等^[32]的研究指出, 铜特征峰的消失指示铜物种在催化剂上分散均匀, 同时碱式氯化铜没有乙炔氢氯化反应活性。与实验数据、表征数据相结合, 可

以推论, 在一定范围内随预处理温度的升高, 催化剂吸附的水减少, 催化剂中无乙炔氢氯化反应活性的碱式氯化铜减少甚至消失, 铜物种分散更加均匀, 这些共同导致催化剂活性的升高。在本课题组^[27]之前的工作中, 我们详细考察了13X分子筛在高温下的乙炔氢氯化反应性能, 发现13X晶体结构的破坏是13X失活的一个重要原因, 13X结晶度下降越多, 其反应活性越低越不稳定。25CuCl₂/13X经过过高温度的预处理会影响催化剂的13X结晶度, 因而350°C预处理后催化剂的稳定性低于300°C, 而400°C预处理后催化剂的活性大幅度下降。

4 结论

将氯化铜与13X结合, 通过浸渍法制备了催化剂CuCl₂/13X, 13X与氯化铜之间具有相互促进作用, 该催化剂表现出优于13X和传统铜基催化剂的稳定性、选择性和可观的活性。氯化铜的负载量对CuCl₂/13X活性影响巨大: 负载量过低时, 活性位点不足, 催化剂活性低; 负载量过高时, 催化剂的孔道被堵塞严重, 也会影响其活性。在140~240°C范围内, CuCl₂/13X均能保持活性稳定, 且随反应温度的升高催化剂活性升高。CuCl₂/13X优于CuCl₂/AC的稳定性和选择性, 与其对反应气的吸附以及载体与活性组分之间良好的相互促进作用有关。空速越低, CuCl₂/13X的活性、稳定性越好, 高空速下CuCl₂/13X的活性依然稳定, 验证了其优异的稳定性。反应前催化剂预处理的温度越高, CuCl₂/13X吸附的水越少, 无活性的碱式氯化铜越少, 铜物种分散度越好, 从而其活性越高。但是, 过高温度的预处理会影响催化剂的13X结晶度从而使其活性降低。原料廉价以及活性稳定, 使得CuCl₂/13X具有一定的应用前景。

参考文献

- Zhu M, Wang Q, Chen K, Wang Y, Huang C, Dai H, Yu F, Kang L, Dai B. *ACS Catal*, 2015, 5: 5306–5316
- Zhang H, Li W, Li X, Zhao W, Gu J, Qi X, Dong Y, Dai B, Zhang J. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 1870–1877
- Davies CJ, Miedziak PJ, Brett GL, Hutchings GJ. *Chin J Catal*, 2016, 37: 1600–1607
- Trotuş IT, Zimmermann T, Schüth F. *Chem Rev*, 2014, 114: 1761–1782
- Xu H, Zhou K, Si J, Li C, Luo G. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 1357–1366
- Smith DM, Walsh PM, Slager TL. *J Catal*, 1968, 11: 113–130

- 7 Shinoda K. *Chem Lett*, 1975, 4: 219–220
- 8 Hutchings G. *J Catal*, 1985, 96: 292–295
- 9 Nkosi B, Coville NJ, Hutchings GJ. *Appl Catal*, 1988, 43: 33–39
- 10 Nkosi B, Coville NJ, Hutchings GJ. *J Chem Soc Chem Commun*, 1988: 71–72
- 11 Zhou K, Wang W, Zhao Z, Luo G, Miller JT, Wong MS, Wei F. *ACS Catal*, 2014, 4: 3112–3116
- 12 Pu Y, Zhang J, Yu L, Jin Y, Li W. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 488: 28–36
- 13 Li G, Li W, Zhang J. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 1821–1828
- 14 Chen K, Kang L, Zhu M, Dai B. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 1035–1040
- 15 Zhao J, Gu S, Xu X, Zhang T, Yu Y, Di X, Ni J, Pan Z, Li X. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 3263–3270
- 16 Zhang H, Dai B, Li W, Wang X, Zhang J, Zhu M, Gu J. *J Catal*, 2014, 316: 141–148
- 17 Zhou K, Jia J, Li C, Xu H, Zhou J, Luo G, Wei F. *Green Chem*, 2015, 17: 356–364
- 18 Johnston P, Carthey N, Hutchings GJ. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 14548–14557
- 19 Krasnyakova TV, Zhikharev IV, Mitchenko RS, Burkhovetski VI, Korduban AM, Kryshchuk TV, Mitchenko SA. *J Catal*, 2012, 288: 33–43
- 20 Dong Y, Zhang H, Li W, Sun M, Guo C, Zhang J. *J Ind Eng Chem*, 2016, 35: 177–184
- 21 Zhang H, Dai B, Wang X, Li W, Han Y, Gu J, Zhang J. *Green Chem*, 2013, 15: 829–836
- 22 Dai B, Chen K, Wang Y, Kang L, Zhu M. *ACS Catal*, 2015, 5: 2541–2547
- 23 Li X, Wang Y, Kang L, Zhu M, Dai B. *J Catal*, 2014, 311: 288–294
- 24 Li X, Pan X, Yu L, Ren P, Wu X, Sun L, Jiao F, Bao X. *Nat Commun*, 2014, 5: 3688
- 25 Wang X, Dai B, Wang Y, Yu F. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2339–2344
- 26 Zhou K, Li B, Zhang Q, Huang JQ, Tian GL, Jia JC, Zhao MQ, Luo GH, Su DS, Wei F. *ChemSusChem*, 2014, 7: 723–728
- 27 Song Z, Liu G, He D, Pang X, Tong Y, Wu Y, Yuan D, Liu Z, Xu Y. *Green Chem*, 2016, 18: 5994–5998
- 28 Hu D, Wang F, Wang J. *RSC Adv*, 2017, 7: 7567–7575
- 29 Chao S, Zou F, Wan F, Dong X, Wang Y, Wang Y, Guan Q, Wang G, Li W. *Sci Rep*, 2017, 7: 39789
- 30 Zhao W, Zhu M, Dai B. *Catalysts*, 2016, 6: 193
- 31 Zhou K, Si J, Jia J, Huang J, Zhou J, Luo G, Wei F. *RSC Adv*, 2014, 4: 7766–7769
- 32 Li H, Wang F, Cai W, Zhang J, Zhang X. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 5174–5184
- 33 Conte M, Carley A, Heirene C, Willock D, Johnston P, Herzing A, Kiely C, Hutchings G. *J Catal*, 2007, 250: 231–239
- 34 Zhao J, Xu J, Xu J, Zhang T, Di X, Ni J, Li X. *Chem Eng J*, 2015, 262: 1152–1160

Performance of $\text{CuCl}_2/13\text{X}$ catalyst in acetylene hydrochlorination

Zhijia Song^{1,2}, Shaofeng Liu^{1,2}, Dawei He^{1,2}, Guangye Liu¹, Yunpeng Xu^{1*}, Zhongmin Liu^{1*}

¹ National Engineering Laboratory for Methanol to Olefins, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: xuyp@dicp.ac.cn; liuzm@dicp.ac.cn)

Abstract: Catalysts $\text{CuCl}_2/13\text{X}$ were prepared from the combination of 13X zeolite and copper chloride, and they exhibited excellent stability and vinyl chloride monomer (VCM) selectivity in acetylene hydrochlorination. The effects of copper chloride loading amount, reaction temperature, acetylene space velocity and pretreatment temperature on $\text{CuCl}_2/13\text{X}$ catalyst's catalytic performance were investigated. It was found that after pretreatment under 300 °C, 25 $\text{CuCl}_2/13\text{X}$ displayed the best catalytic performance at reaction temperature of 220 °C and acetylene space velocity of 30 h^{-1} , and its acetylene conversion and VCM selectivity was higher than 78% and 99%, respectively, and the catalyst's reactivity slightly increased after 16-h reaction. Different techniques including low temperature physical adsorption of nitrogen, breakthrough experiment, thermogravimetric analysis (TG), differential scanning calorimetry (XRD) and X-ray diffraction (XRD) were employed to characterize the catalysts. The results demonstrated that the strong HCl adsorption ability of $\text{CuCl}_2/13\text{X}$ catalyst and the enhancement between 13X and copper chloride explained why the catalytic performance of $\text{CuCl}_2/13\text{X}$ was better than that of CuCl_2/AC .

Keywords: acetylene hydrochlorination, non-mercury catalyst, $\text{CuCl}_2/13\text{X}$, 13X zeolite

doi: [10.1360/N032017-00156](https://doi.org/10.1360/N032017-00156)