

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.029

乙炔氢氯化合成氯乙烯催化剂的研究进展

申玉海¹, 朱峰云¹, 李宝瑞², 陈海天², 梁栋³, 王纲¹, 黄太仲³

(1. 山东鲁泰控股集团有限公司石墨烯高分子复合材料研发中心, 山东济宁 272000; 2. 山东鲁泰化学有限公司, 山东鱼台 272350; 3. 济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 随着“水俣公约”实施日期的逐渐逼近, 低/非汞催化剂的研究成为电石法生产氯乙烯的关键性因素, 概述了近几年来国内外电石法乙炔氢氯化合成氯乙烯催化剂的研究现状, 主要调查了低汞催化剂, 以 Au 为代表的非贵金属催化剂, 以 Cu, Ni, Fe, Co 等为代表的非汞非贵金属催化剂, 以及以 C-N 复合材料为代表的非金属催化剂的研究现状, 重点综述了不同催化剂的改性处理手段和催化机理的研究现状。指出在各种催化剂中, 贵金属催化剂价格昂贵, 很难实现工业化; 非贵金属催化剂性能仍需进一步提升; 新兴的 C-N 复合材料具有优越的催化性能, 有很大的应用前景, 此类非金属材料催化剂将成为新的研究热点。

关键词: 低/非汞催化剂; 贵金属/非贵金属催化剂; 非金属催化剂; 乙炔氢氯化; 氯乙烯

中图分类号: TQ 426.94 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0153-06

Development of Researches on Catalysts for Acetylene Hydrochloride to Synthesis Chloroethylene

Shen Yuhai¹, Zhu Fengyun¹, Li Baorui², Chen Haitian², Liang Dong³, Wang Gang¹, Huang Taizhong³

(1. Shandong Lutai Holding Group Graphene Polymer Composites R & D Center, Jining 272000, China; 2. Shandong Lutai Chemical Co. Ltd., Yutai 272350, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: With the approaching of the date of the application of “Minamata convention”, researches on the low/non-mercury catalysts for the production of chloroethylene of calcium carbide method becomes the key factor. The status of the catalysts for ethylene hydrochlorinate to prepare chloroethylene in China and other countries were reviewed. The progress of the low-mercury catalysts, the precious metal based catalysts that delegated by gold, the non-precious metal based catalyst that delegated by copper, nickel, iron, cobalt and carbon-nitrogen delegated non-metal based composite catalysts was summarized. The emphasis was played on the status of the modification of different catalysts and catalytic mechanism. It is pointed out that in all of the catalysts, the price of the precious metal based catalysts is high, which make it difficult to be industrialized; the performance of non-precious metal based catalyst still need to be improved; as a novel catalyst, the carbon-nitrogen based composite catalysts show superior performance and have promising prospect for application, which will be a hot-point for researches in non-metal based material fields.

Keywords: low/non-mercury catalyst; precious metal/non-precious metal catalyst; nonmetallic catalyst; acetylene hydrochloride; chloroethylene

聚氯乙烯(PVC)作为当今一种应用十分广泛的化工原料,被广泛应用于建筑管材、板材等方面,具有轻质高强、可塑性强等优点,大大减少了木材、金属材料等的应用。

根据世界各国的能源结构不同,制备氯乙烯单体的工艺主要有乙炔氢氯化法、乙烯氧氯化法和乙烷法。由于我国能源结构存在石油资源相对较少、煤炭资源相对丰富的特

点,我国主要采用乙炔氢氯化的方法制备氯乙烯单体。该方法具有工艺流程简单,乙炔转化率高的优点。但是,现在乙炔氢氯化制备氯乙烯工艺基本上都是以 HgCl_2 为催化剂的, HgCl_2 催化剂具有易分解、易挥发的特点,这不仅导致催化剂失活,而且对环境有极大的污染。

2017 年我国 PVC 的产出量为 2 300 万 t, 占世界总产量

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2018MB036), 博士基金项目(ZR2018BB020), 山东省重点研发计划项目(2017GGX40115)

通讯作者: 黄太仲, 博士, 副教授, 主要研究方向为催化剂、新型金属功能材料以及新型能源材料 E-mail: chm_huangtz@ujn.edu.cn

收稿日期: 2019-02-12

引用格式: 申玉海, 朱峰云, 李宝瑞, 等. 乙炔氢氯化合成氯乙烯催化剂的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(5):153-158.

Shen Yuhai, Zhu Fengyun, Li Baorui, et al. Development of researches on catalysts for acetylene hydrochloride to synthesis chloroethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):153-158.

的40%,而我国80%的PVC是利用电石法乙炔氢氯化的方法生产的,相应的Hg损耗量相当大,带来的污染可想而知。伴随着“水俣公约”的签订以及保护环境的迫切需要,乙炔氢氯化合成氯乙烯绿色无汞催化剂的研究迫在眉睫,目前国内研究主要从以下几个方面展开:首先是催化剂本身的研究,主要通过对活性组分利用改性、掺杂等方式制备复合型催化剂,在保证其催化活性的同时减少污染、降低成本;然后是从催化剂载体方面出发,通过寻找更优秀的载体材料以及对现有的载体材料进行改性处理,增加催化活性。

1 催化剂研究

1968年D. M. Smith等^[1]通过在SiO₂上负载金属氯化物研究,发现金属氯化物的氢氯化活性顺序为: $\text{Hg}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$,并提出金属的催化活性与其阳离子的电子亲和力紧密相关。

K. Shimoda^[2]对20多种金属的催化活性和其阳离子的电子亲和力进行关联,发现几种较高活性的金属离子顺序为: $\text{Pd}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$ 。在他们研究的基础上,国内外学者对乙炔氢氯化催化剂做了大量研究。

1.1 低汞催化剂

随着无汞催化剂的不断研究,低汞催化剂的研究也在不断进行,目前工业生产中低汞催化剂中HgCl₂的含量已降低到10%左右,国内的科学家们还通过添加其它金属氯化物作为助剂,在保证活性的同时,降低汞的含量,减少在催化过程中汞的损失。

唐晓宁等^[3]以氯化锌(ZnCl₂)、氯化铈(ScCl₃)和氯化铈(CeCl₃)为助催化剂,采用浸渍法制备氯乙烯合成用低汞复合催化剂HgCl₂-ZnCl₂-ScCl₃-CeCl₃/C。活性组分的最佳比例为1:3:1:1, HgCl₂的百分含量2%。C₂H₂的转化率达98%以上,氯乙烯选择合成率几乎是100%。

李武斌等^[4]以HgCl₂为主要活性组分,以CuCl₂和KCl为助剂,活性炭为载体制备了HgCl₂-CuCl₂-KCl/C复合催化剂,最佳配比为4% HgCl₂-3% CuCl₂-3% KCl/C,在乙炔空速为30 h⁻¹, C₂H₂与HCl体积比为1:1.05的条件下,反应720 h,乙炔氢氯化反应的转化率可达到97.25%, HgCl₂损失率降低到1.5%。

但是此类催化剂仍以HgCl₂为主要活性成分,在催化过程中不可避免有Hg的损失,虽然可以在一定程度上减少Hg带来的危害,但是不能从根本上解决问题,而且该类催化剂存在易失活的现象。

支林轩等^[5]以活性炭为载体,通过浸渍法制备了低汞催化剂,对其失活机理进行了研究。结果显示,在运行超过800 h的条件下,发现其失活较慢,且其失活原因主要是由于催化剂表面积炭及硫中毒, HgCl₂损失较少。说明低汞催

化剂的失活原因主要是由于表面积炭,并不是由于HgCl₂的流失。

Liu C^[6]等利用多种方法对失活的低汞催化剂进行了表征。研究结果显示,失活后的催化剂HgCl₂仍均匀分布在活性炭表面,活性炭表面的官能团种类也没有太大变化,说明表面积炭、孔隙堵塞、P和S中毒是导致催化剂失活的主要原因。

虽然HgCl₂的流失不是低汞催化剂失活的主要原因,但是其失活之后无法再生的现象仍是造成污染的主要原因,所以说根本问题没法得到解决。

1.2 非汞催化剂

相对于低汞催化剂的研究,目前更倾向于非汞催化剂的研究。非汞催化剂主要包括金属催化剂(Au, Pt, Pd等贵金属的氯化物以及Zn, Ni, Cu, Co等非贵金属的氯化物,以及多种金属组成的复合催化剂),非金属催化剂(主要是C-N复合材料),以及金属与非金属复合催化剂。

(1) 金属催化剂

① 贵金属催化剂

G. J. Hutchings^[7]实验证明了金催化剂在乙炔氢氯化过程中的催化活性,之后B. Nkosi等^[8]在G. J. Hutchings研究的基础上,对金基催化剂进行了很深入的研究,以2% HAuCl₄/C为催化剂,在60~100℃的低温条件下和120~180℃的高温条件下容易发生失活现象,在低温下主要是由于积炭而失活,高温下主要是由于Au(Ⅲ)被还原成Au(Ⅱ)和Au(0)而活性降低,并且通过实验探究发现在一定温度下用空气吹扫可以除去积炭,用Cl₂和NO等气体吹扫可以氧化Au(0)。所以该催化剂有很大的局限性,在之后的研究中,研究者通过添加其它金属的氯化物作为助剂,增加Au(Ⅲ)的稳定性,减少贵金属的用量。

代斌课题组^[9]在Au基催化剂方面做了很全面的研究,分别对Au, Au-Cu(Ⅱ), Au-Co(Ⅲ), Au-Co(Ⅲ)-Cu(Ⅱ)的性能以及对改性载体作出了相应的研究。研究结果显示, Au(Ⅰ), Au(Ⅲ)都对乙炔氢氯化反应有一定的活性,但是Au(Ⅲ)活性明显高于Au(Ⅰ),当AuCl₃与AuCl物质的量比为2:1时催化剂的稳定性和活性最好。并且在之后的研究中通过加入CuCl₂与AuCl₃发生协同作用,防止催化过程中三价金的还原。

Zhang H Y等^[10]制备了球状活性炭(SAC)负载Au-Co(Ⅲ)-Cu(Ⅱ)的Au-Co(Ⅲ)-Cu(Ⅱ)/SAC三元催化剂, Co(Ⅲ)和Cu(Ⅱ)的加入不仅抑制了积炭的形成,而且能与三价金离子产生协同作用增加催化剂的寿命。1Au-3Co(Ⅲ)-1Cu(Ⅱ)/SAC的配比性能最好,其最佳条件是在140~160℃下乙炔与HCl体积比1:1.5,空速30 h⁻¹,在此

条件下乙炔转化率高达 99.7%,氯乙烯单体的选择性高达 99.9%,寿命可达 6513 h。

王声洁等^[11-14]也对金基催化剂做了一定的改性研究,以 $\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$ 为前驱体, KCl 为助剂制备了 Au-K/C 复合催化剂,优化条件为:反应温度 170°C ,空速 240 h^{-1} ,原料 HCl 与乙炔体积比 $1.10:1$ 。在此优化条件下连续测试 120 h ,催化剂活性没有明显下降,乙炔的转化率均大于 96.0%,氯乙烯选择性均在 99.5% 以上。此外还制备了 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$, $\text{AuCl}_3\text{-PdCl}_2$, $\text{AuCl}_3\text{-CuCl}_2$ 。研究结果显示 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$, $\text{AuCl}_3\text{-PdCl}_2$ 催化剂与单相催化剂相比无明显改善, $\text{AuCl}_3\text{-CuCl}_2$ 催化剂性能显著提高, $\text{AuCl}_3\text{-CuCl}_2$ 催化剂活性组分的优化组成为 $\text{Au}:\text{Cu}=1:6$,其载体优选椰壳质活性炭,在使用前需用 HNO_3 进行预处理。结果表明由于金铜之间的协同作用,双组分催化剂与单组分金催化剂相比,一方面催化剂的还原温度明显提高,这使得活性组分不容易发生还原,具有高活性的氧化状态活性位更加稳定;另一方面,分散度明显提高,在活性提高的同时,金用量明显降低,这使得催化剂的成本大幅降低。

曾建军等^[15]也对 $\text{AuCl}_3\text{-CuCl}_2$ 双金属无汞催化剂进行了单管试验及表面积炭结构研究。结果显示,氯乙烯的选择率均在 99% 以上,初始乙炔转化率 >98%;随着反应的进行,乙炔转化率缓慢下降,当反应 1600 h 后,乙炔转化率降至 89%。通过反应前后无汞催化剂的对比表征结果表明,乙炔氢氯化反应活性下降是由催化剂表面的芳环结构积炭导致的。

Wang L 等^[16]对活性炭负载的 Au-Cu-K 三组分催化剂进行了研究,并在单管固定床反应器中进行了测试,在 165°C ,空速 40 h^{-1} , HCl 与乙炔体积比 $=1.05:1$ 条件下测试 1600 h,乙炔转化率由 98% 降低到 89%,氯乙烯单体的选择性维持在 99.7%。

李韡课题组^[17]通过密度泛函计算研究了 AuCl_3/C 的催化反应机理,在反应中, Eley-Rideal (ER) 和 Langmuir-Hinshelwood (LH) 机制都是可能的途径,但对于 LH 机制来说,转化效率 (TOF) 的值要比 ER 机制高得多,表明 LH 机制是主导机制。

S. A. Mitchenko^[18]及杨琴^[19]等对 Pt 基催化剂做了一定研究。S. A. Mitchenko 等制备了 K_2PtCl_6 , 杨琴分别以 PdCl_2 和 PtCl_4 作为基本活性组分,并添加其它碱金属氯化物 (BiCl_3 , CuCl 等) 作助剂制备了一系列的负载型非汞催化剂。对比考察了上述催化剂在乙炔氢氯化反应中的催化效果,并对其失活原因进行了初步探索。结果显示,铂基催化剂的选择性高,助剂的加入显著提高了铂基催化剂的稳定性,但是在催化过程中可能是生成了某种高沸点的碳氢化合物覆盖

了活性位点,从而降低了活性,可通过煅烧的方法使其再生。

戴卉等^[20]对氧改性活性炭负载 Ru 催化剂进行了研究,首先对椰壳活性炭煅烧之后进行了氧化处理,然后负载 Ru 基催化剂并对其催化活性进行研究。结果表明,不同温度煅烧处理对载体的氧含量和表面含氧官能团密切相关,改性后载体表面富含酸酐和羰基基团,制备的钌基催化剂,主要活性组分为 RuO_2 和 RuO_x ,能减少催化剂表面的积炭含量;改性后最好的催化剂是以 800°C 下煅烧并利用硝酸酸化的活性炭作为载体的 Ru/C800-A5 催化剂,在反应温度为 180°C ,乙炔空速为 150 h^{-1} 时,乙炔初始转化率可以达到 97%。近期该课题组又研究了 Ru/活性炭(AC) ,四丙基过钨酸铵 (TPAP)/AC, TPAP/AC- HNO_3 和 TPAP/AC- HCl 催化剂^[21],最优催化剂为 TPAP/AC- HCl ,其在乙炔空速 180 h^{-1} , HCl 与乙炔体积比 $1.15:1$, 180°C 条件下乙炔的转化率在 48 h 内由 97% 降低为 91%,可见酸化处理增加了催化活性。

Wang B 等^[22]也对 Ru 基催化剂的催化机理进行了研究,通过密度泛函计算结果表明 HCl 对乙炔逐步从 Ru 中心的外部协调球进行攻击。反应本质上是 HCl 对炔烃的亲电性。因此,质子倾向于攻击碳碳三键的带负电荷的碳,从而导致马氏产物。

总的来说,贵金属催化剂具有很高的催化活性,但是成本较高、易失活等特点制约了该类催化剂在工业上的应用,虽然科学家们通过添加助剂的方式提高了其稳定性,降低了负载量,但是依旧需要很高的成本,很难实现工业化生产。

②非贵金属催化剂。

由于贵金属催化剂成本较高,很难工业化生产,所以有很多研究者从非贵金属催化剂出发,寻找一种相对活性高,成本低的乙炔氢氯化催化剂。主要从 Fe, Co, Ni, Cu, Zn 等过渡金属出发,通过掺杂 N 进行改性处理等方法提高其催化活性,在该方面取得了一定进展。

赵璞君等^[23]对铜基催化剂的催化机理进行了研究。研究结果表明,铜系催化剂催化乙炔氢氯化反应过程中,乙炔碳-碳三键与催化剂活性位点 Cu 形成 $\pi-\sigma$ 配位体,乙炔 π 电子经由上述配位键向催化剂转移,三键电子云密度因降低而弱化,乙炔 π 分子被活化。活化的乙炔分子与氯化铜作用生成氯乙烯基,中间产物继续与 HCl 反应生成氯乙烯,同时催化剂恢复初始配位结构,在反应过程中, Cu^{2+} 会因为被还原而失活。

魏小波等^[24]采用浸渍法制备了以 SiO_2 为载体,铋、铜等金属的氯化物和磷酸盐为活性组分的无汞催化剂,制得的 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2\text{-BiPO}_4/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{-BiPO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂具有很高的初始活性。测试结果显示,以 SiO_2 为载体使其具有一定的再生性,引入 PO_4^{3-} 提高了催化活性,在 200°C 反

应温度下,其初始反应活性为工业 HgCl_2 催化剂的 $1/3$,但是随着反应的进行,催化剂在反应和再生过程中存在失活现象,失活主要是由 Bi 以 BiCl_3 的形式流失造成的,反应过程中的积炭是造成催化剂失活的另一个原因。

Hu D 等^[25-26]也对以 Bi 为活性组分的催化剂做了一定研究,制备了磷酸修饰的 Bi/AC 乙炔氢氯化催化剂,以及 S 改性的 Bi 基催化剂。研究结果显示, BiPO_5/AC 具有最高的催化活性,氯乙烯选择性为 82%,乙炔转化率为 92%;后者在 H_2SO_4 ($\text{S}/\text{Bi}=0.5 \text{ mol/mol}$) 时具有最优活性,乙炔转化率为 81%。表征结果显示,磷酸及 S 的加入促进了 Bi 活性成分的分散,增强了金属与支架之间的相互作用,减少了乙炔在氯化氢处理过程中活性组分的损失。

郭燕燕等^[27]利用超声波法制备了 $\text{SnCl}_2\text{-ZnCl}_2/\text{C}$ 无汞乙炔氢氯化催化剂,并通过加入稀土化合物稳定催化剂的性能。测试结果显示, SnCl_2 与 ZnCl_2 的最优质量比为 $2:1$ 。优选制备工艺,发现在反应温度 140°C ,乙炔空速 300 h^{-1} , HCl 与乙炔体积比 $1.10:1$ 时,由 $0.67 \text{ g SnCl}_2, 0.33 \text{ g ZnCl}_2, 0.05 \text{ g Tb}_4\text{O}_7$ 以及 4 g 焙烧过的活性炭组成的催化剂,其乙炔平均转化率最高,为 67.70%。

赵文丽等^[28-29]对 Cu, Co 和 Fe 基催化剂做了研究,分别制备了 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\text{AC}$, Co-N-AC , Co-P-AC , Fe-N-AC 和 $\text{Fe}_3\text{C-N-C}$ 。测试结果显示,温度 180°C , HCl 与乙炔体积比 $1.15:1$,乙炔空速 72 h^{-1} 条件下 $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\text{AC}$ 催化剂乙炔转化率达 79%,反应 450 min 后催化活性几乎不变; Co-N-AC 催化剂的最高转化率达 66%, Co-P-AC 催化剂的最高乙炔转化率为 36%。温度 180°C , HCl 与乙炔体积比 $1.15:1$,乙炔空速 36 h^{-1} 条件下 Fe-N-AC 催化剂的乙炔转化率仅为 45%, $\text{Fe}_3\text{C-N-C}$ 最高乙炔转化率仅为 36%。此类催化剂跟汞基催化剂和贵金属催化剂相比还具有一定差距。

Xu H 等^[30]研究了 Cu/AC 动力学模型以及在固定床反应器中的模拟。研究结果显示,在 Cu/AC 催化下乙炔氢氯化的反应活化能为 $(24.09 \pm 0.93) \text{ kJ/mol}$,对应的 HCl 为零级反应,乙炔为一级反应,速率常数为 $k_R=(2.09 \pm 1.29) \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{cat})$,采用二阶失活,失活率常数 $k_d=3.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$,两个参数 k_R 和 k_d 为催化剂比较提供了定量标准。

Dai H 等^[31]在金属氮化物方面进行了一定研究,制备了 VN/AC , $\text{Mo}_2\text{N}/\text{AC}$ 和 $\text{W}_2\text{N}/\text{AC}$ 催化剂。测试结果显示,它们对氯乙烯单体的选择性保持在 98%,在 HCl 气体过量的情况下,乙炔的转化率能达到 80%,相比较而言 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{AC}$ 和 $\text{W}_2\text{N}/\text{AC}$ 的稳定性比 VN/AC 更强, $\text{Mo}_2\text{N}/\text{AC}$ 更容易吸附乙炔而积炭进而影响其活性, $\text{W}_2\text{N}/\text{AC}$ 相对稳定、不易失活,有望成为一种绿色环保的催化剂。之后他们又对

活性炭负载的 Mo-Ti-N 二元氮化物做了相应研究^[32]。结果显示,当 Mo/Ti 物质的量比为 $3:1$ 时,乙炔的转化为 89%,氯乙烯选择性超过 98.5%。钛在钼基催化剂上的掺杂降低了乙炔的吸附能力,同时也增加了氯化氢的吸附量。最重要的是,由于 Mo 和 Ti 之间的协同作用, BTMN 的性能优于单个过渡金属氮化物的性能。

虽然现在对非贵金属的研究做了大量工作,但是较贵金属和汞催化剂而言,催化活性还不是那么乐观,仍需要进一步探索和改进。

(2) 非金属催化剂。

近年来对非金属催化剂的研究也取得了不错的进展,主要包括 C-N 复合材料以及其它氮化物的研究,这类催化剂的制备为乙炔氢氯化催化剂的研究提供了新的方向

Chao S 等^[33]利用 ZIF-8 为前驱体,得到了掺氮碳材料用作高性能的乙炔氢氯化催化剂,该催化剂对乙炔的转化率高达 92%, 220°C 下反应 200 h 后催化活性开始降低,失活的原因主要是由于积炭。

Li X 等^[34]同样利用 ZIF-8 衍生出多种形貌的掺氮碳材料,通过在球形活性炭上修饰 ZIF-8,然后进行高温碳化,衍生出碳纳米颗粒和竹节状碳纳米管 (B-CNTs),高分散的碳纳米颗粒增加了氮活性位点的效率, B-CNTs 不仅可以改变复合材料的孔隙度,而且还表现出良好的乙炔氢氯化反应活性。制备的最优材料 17% ZIF-8/SAC 有利于反应物的吸附,抑制氯乙烯的吸附,乙炔转化率能达到 81%。

Li P 等^[35]对多孔 BN 的乙炔氢氯化催化性能进行了研究,与市面上的立方 BN 相比, 280°C 下乙炔的转化率为 99%,氯乙烯选择性为 99%。研究结果显示,多孔 BN 跟六方 BN 相比缺陷更多,缺陷和边缘位点导致多孔 BN 具有催化乙炔氢氯化活性及耐久性。

Dong X 等^[36]通过 S, N 共掺杂改性介孔碳,制备得到一种新型的乙炔氢氯化催化剂,表征结果证明了与吡啶 N 相邻的 C 原子是活性位点, S 的加入提高了 N 掺杂碳材料中吡啶 N 的含量,因此 S, N 共掺杂具有更高的乙炔转化率, NS-C-NH_3 催化剂作用下,乙炔的转化率为 80%。

R. Lin 等^[37]对 N 改性的碳材料的电导率以及催化活性进行了系统性的研究。结果显示, N 改性的碳材料催化作用主要受吡啶 N 和导电性两方面影响。高含量的吡啶 N,增加了对反应物的吸附;良好的导电性,影响表面吸附物的扩散,但是电导率的增加能够降低吡啶 N 的含量,所以要协调二者关系,达到最优催化效果。

通过对非金属材料的研究发现, C-N 复合材料,特别是吡啶 N 对乙炔氢氯化具有很高的催化活性,主要通过利用碳氮复合材料的协同作用,增加催化活性;另外其它非金属氮

化物的研究也取得了一定进展,而且催化活性也十分可观,研究表明此类催化剂有很大的研究前景,有望成为一种新型的、绿色的乙炔氢氯化催化剂。

2 载体改性处理

在研究了大量催化剂的基础上,很多科学家从载体的角度出发,对已有的催化剂进行改性处理,使得活性组分更好地发挥其作用,暴露更多的活性位,减少活性组分的流失,此类工作也取得很大进展。

马宁等^[38]研究了以尿素、三聚氰胺为改性剂制备氮改性介孔碳作为载体催化剂。实验结果表明,以三聚氰胺改性的介孔碳(MOMC)作为载体的Au基催化剂Au/MOMC性能最好,在180℃,乙炔空速180 h⁻¹,HCl与乙炔体积比1.15:1,Au的负载量为1%的反应条件下,Au/MOMC催化剂的乙炔转化率可达到89%(比Au/OMC提高34%),选择性接近99.99%。

Jia Y等^[39]利用浸渍法制备了硼改性的金基催化剂,通过N₂解吸附及多种表征方法对催化剂进行分析。研究结果显示,硼元素的加入有效抑制了炭沉积,缓解了催化剂的烧结并且稳定了三价金离子,增加了催化剂对HCl的吸附能力。Au 0.25%/BAC 20%催化剂表现出最好性能,在空速770 h⁻¹,150℃条件下,乙炔转换率增长21.4%,氯乙烯单体的选择性超过99.5%。

胡静逸等^[40]利用离子液体作催化剂载体、氯化钯作活性组分制备了一种新型的绿色催化剂(PdCl₂/质子酸离子液体催化体系)。研究结果显示,在反应温度为180℃,乙炔流速5 mL/min,氯化氢与乙炔的流速比为1.2:1,PdCl₂的物质的量浓度为0.04 mol/L的条件下,催化体系可获得75%的乙炔转化率和99.3%的氯乙烯选择性,反应6 h内具有良好的稳定性。

Zhao J等^[41]也通过离子液体体系下在三价金中加入CuCl₂稳定三价金做了一定研究,所制备的Au-Cu-IL/AC催化剂对乙炔的转化率高于72.1%,并且在反应500 h后仍具有很高活性。

罗国华课题组^[42]从理论上研究了离子液体对金催化乙炔氢氯化的协调作用。

李韡课题组^[43]通过将Ru催化剂分散到离子液体四苯基溴化磷(TPPB)中,利用等体积浸渍法得到不同配比的Ru@TPPB/AC催化剂,最优配比为1% Ru@15% TPPB/AC,该催化剂在170℃,乙炔空速360 h⁻¹和乙炔与HCl流速比1:1.15的条件下,乙炔的转化率在48 h内保持在99.7%。表征发现,TPPB有效提高了Ru的分散性,抑制了活性成分的损失以及积炭现象的出现;而且低负载量的0.1% Ru@15% TPPB/AC具有更高的稳定性。

虽然最近离子液体广受关注但是由于其黏性大影响了他们的应用,所以邢华斌课题组^[44]制备了一种离子液体-溶剂双相系统的乙炔氢氯化催化剂。反应过程中金属纳米颗粒与离子液体生成液滴,构成微型反应器,而黏度的降低加快了传质的过程。

赵飞^[45]以纳米碳为研究对象,采用计算化学的手段研究乙炔氢氯化反应在碳基催化剂上的反应机理。分别探索了C原子掺杂的B₁₂N₁₂笼(B₁₁N₁₂C, B₁₂N₁₁C)和三种缺陷石墨烯(单空位石墨烯MVG、双空位石墨烯DVG和Stone-wales缺陷石墨烯SWDG)上的反应机理。研究结果表明,C掺杂后的B₁₁N₁₂C和B₁₂N₁₁C笼相较于掺杂前对反应物乙炔和HCl的吸附得到明显增强。

可见载体的改变能够更好地发挥活性组分的性能,无论是对活性炭进行掺氮处理还是利用离子液体稳定活性组分,此类研究不论在活性还是稳定性方面对催化剂性能都有很大的改善。

3 未来与展望

乙炔氢氯化催化剂的研究在贵金属、非贵金属和非金属催化剂方面,以及载体改性、无载体催化剂研发等各个方面都有突破,但是都没有真正走出实验室,替代汞基催化剂受到设备、生产成本等限制很难工业化生产,导致如今依旧应用低汞催化剂。但是随着经济的发展,科技的进步,科学家们的不懈努力,寻找新触媒,改进新工艺,相信实现乙炔氢氯化无汞生产的目标会越来越近。

参考文献

- [1] Smith D M, et al. Journal of Catalysis, 1968, 11(2):113-130.
- [2] Shinoda K. Chemistry Letters, 1975, 4(3):219-220.
- [3] 唐晓宁,等. 功能材料, 2015(B12):88-92.
Tang Xiaoning, et al. Journal of Functional Materials, 2015(B12):88-92.
- [4] 李武斌,等. 石油炼制与化工, 2017, 48(12):74-77.
Li Wubin, et al. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2017, 48(12):74-77.
- [5] 支林轩,等. 化学反应工程与工艺, 2015, 31(4):343-351.
Zhi Linxuan, et al. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2015, 31(4):343-351.
- [6] Liu C, et al. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(2):364-372.
- [7] Hutchings G J. Journal of Catalysis, 1985, 96(1):292-295.
- [8] Nkosi B, et al. Journal of Catalysis, 1991, 128(2):378-386.
- [9] 王琴琴,等. 石河子大学学报: 自然科学版, 2015, 33(1):1-6.
Wang Qinqin, et al. Journal of Shihezi University: Natural Science, 2015, 33(1):1-6.
- [10] Zhang H Y, et al. Journal of Catalysis, 2014, 316(7):141-148.
- [11] Ma J, et al. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2013,

- 110(1):177-186.
- [12] 王声洁,等.石油学报(石油加工),2010,26(2):201-207.
Wang Shengjie, et al. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 26(2):201-207.
- [13] 王声洁,等.华东理工大学学报:自然科学版,2010,36(1):20-24.
Wang Shengjie, et al. *Journal of East China University of Science and Technology: Social Science Edition*, 2010, 36(1):20-24.
- [14] 王声洁.乙炔氢氯化非汞催化反应制取氯乙烯单体研究[D].上海:华东理工大学,2010.
Wang Shengjie. Study on non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination to produce vinyl chloride monomer (VCM) [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.
- [15] 曾军建,等.现代化工,2016(2):72-76.
Zeng Junjian, et al. *Modern Chemical Industry*, 2016(2):72-76.
- [16] Wang L, et al. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017, 95(6):1 069-1 075.
- [17] Wan F, et al. *Catalysis Communications*, 2017, 101:120-124.
- [18] Mitchenko S A, et al. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2004, 212(1-2):345-352.
- [19] 杨琴,等.四川化工,2007,10(5):13-15.
Yang Qin, et al. *Sichuan Chemical Industry*, 2007, 10(5):13-15.
- [20] 戴卉,等.石河子大学学报:自科版,2014,32(6):677-682.
Dai Hui, et al. *Journal of Shihezi University: Natural Science*, 2014, 32(6):677-682.
- [21] Li X, et al. *Catalysts*, 2017, 7(11):311-324.
- [22] Wang B, et al. *Organometallics*, 2017, 36(3):523-529.
- [23] 赵璞君,等.分子催化,2014,28(3):259-267.
Zhao Pujun, et al. *Journal of Molecular Catalysis*, 2014, 28(3):259-267.
- [24] 魏小波,等.过程工程学报,2008,8(6):1 218-1 222.
Wei Xiaobo, et al. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2008, 8(6):1 218-1 222.
- [25] Hu D, et al. *Rsc Advances*, 2017, 7(13):7 567-7 575.
- [26] Hu D, et al. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(9):1 413-1 416.
- [27] 郭燕燕,等.应用化学,2014,31(5):624-626.
Guo Yanyan, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2014, 31(5):624-626.
- [28] 赵文丽. Cu、Co和Fe基催化剂的乙炔氢氯化催化性能研究[D].石河子:石河子大学,2017.
Zhao Wenli. The catalytic performance study of Cu, Co and Fe based catalysts for acetylene hydrochlorination[D]. Shihezi: Shihezi University, 2017.
- [29] Zhao W L, et al. *Catalysis Communications*, 2017, 98:22-25.
- [30] Xu H, et al. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2017, 15(4):1 542-1 580.
- [31] Dai H, et al. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2017, 50:72-78.
- [32] Dai H, et al. *Catalysts*, 2017, 7(7):200-213.
- [33] Chao S, et al. *Sci Rep*, 2017, 7:39 789-39 796.
- [34] Li X, et al. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(7):4 913-4 926.
- [35] Li P, et al. *Acs Catalysis*, 2017, 7:8 572-8 577.
- [36] Dong X, et al. *Journal of Catalysis*, 2018, 359:161-170.
- [37] Lin R, et al. *Acs Catalysis*, 2018, 8(2):1 114-1 121.
- [38] 马宁,等.石河子大学学报:自科版,2013,31(3):377-381.
Ma Ning, et al. *Journal of Shihezi University: Natural Science*, 2013, 31(3):377-381.
- [39] Jia Y, et al. *Journal of Catalysis*, 2017, 348:223-232.
- [40] 胡静逸,等.化学反应工程与工艺,2016,32(3):231-236.
Hu Jingyi, et al. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2016, 32(3):231-236.
- [41] Zhao J, et al. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 206:175-183.
- [42] Xu H, et al. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(4):1 176-1 182.
- [43] Shang S, et al. *Acs Catalysis*, 2017, 7(5):3 510-3 520.
- [44] Yang L, et al. *Aiche Journal*, 2018, 64(7):2 536-2 544.
- [45] 赵飞.纳米碳催化乙炔氢氯化反应机理的DFT研究[D].石河子:石河子大学,2017.
Zhao Fei. A DFT study of the mechanism of nanocarbon catalyze for acetylene hydrochlorination reaction[D]. Shihezi: Shihezi University, 2017.

(上接第147页)

- [26] Xu Yunsheng, et al. *Composite Interfaces*, 2000, 7(4):243-256.
- [27] Huang Xingyi, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(25):13 629-13 639.
- [28] Zhou Yongcun, et al. *Scientific Reports*, 2014, doi:10.1038 / srep04779
- [29] Wahab Z, et al. *IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology*, 2017, 7(2):165-177.
- [30] 肖彬,等. CN105086740A.2015-11-25.
Xiao Bin, et al. CN105086740A.2015-11-25.
- [31] Rivière L, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 85:115-125.
- [32] Wang Nannan, et al. *RSC Advances*, 2017, 7:35 265-35 273.
- [33] 苏亚男,等.新型炭材料,2017,32(2):152-159.
Su Yanan, et al. *New Carbon Materials*, 2017, 32(2):152-159.
- [34] 刘浏.石墨烯对碳纤维增强聚醚醚酮复合材料性能的影响[D].长春:长春工业大学,2016.
Liu Liu. Effect of graphene on the carbon fiber reinforced poly(ether ether ketone) composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2016.
- [35] 孙诗良,等.塑料科技,2015,43(5):52-55.
Sun Shiliang, et al. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(5):52-55.
- [36] 侯天武,等. CN107459770A.2017-12-12.
Hou Tianwu, et al. CN107459770A.2017-12-12.