

[研究简报]

# 乙烷氧氯化制氯乙烯的研究

吕学举<sup>1</sup>, 费强<sup>1</sup>, 程铁欣<sup>1</sup>, 毕颖丽<sup>1</sup>, 甄开吉<sup>1</sup>, 张春雷<sup>2</sup>, 崔元俊<sup>2</sup>

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130023; 2. 大庆油田有限责任公司天然气利用研究所, 大庆 163457)

关键词 乙烷氧氯化; 氯乙烯的选择性和收率; 乙烷转化率

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)03-0522-03

氯乙烯单体(VCM)是重要的基本化工原料,是生产聚氯乙烯的单体,其应用十分广泛。生产VCM的传统方法是以乙烯为原料,分步生成目的产物,首先通过氧氯化反应生成1,2-二氯乙烷,然后脱氯化氢得到VCM。由于乙烯法生产氯乙烯工艺复杂、成本较高,因此B. F. Goodrich公司、孟山都公司及比利时的EVC公司等世界各大化学公司都一直在研究开发乙烷一步法制氯乙烯的技术,以此来降低生产成本。欧洲乙烯公司以乙烷为原料,采用直接氧氯化法,经过9年多的开发研究,成功地半工业化生产出氯乙烯单体,使VCM生产成本大大降低<sup>[1]</sup>。原料气乙烯在我国一直很短缺,但在我国具有丰富的天然气和油气资源,其中乙烷含量很大,因此用乙烷法生产氯乙烯不但具有很大的潜力和竞争力,而且还为综合利用油气和天然气开辟了更广阔的途径,降低了VCM的生产成本。

本文以乙烷为原料,经氧氯化催化合成氯乙烯,此条合成路线迄今国内尚无报道。初步研究结果表明,乙烷氧氯化法是制备VCM非常有应用前景的工艺路线。

## 1 实验部分

1.1 催化剂制备 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和KCl为活性组分,采用常规浸渍法制备不同组分含量的系列催化剂<sup>[2]</sup>。将载体与活性组分溶液浸渍搅拌12 h,于120℃干燥2 h,550℃焙烧4 h后,压片成型,粉碎后制成20~40目的催化剂备用。

1.2 催化剂的活性考察 乙烷氧氯化反应在常压固定床石英反应器中进行, $n(\text{C}_2\text{H}_6)/n(\text{O}_2)/n(\text{HCl})=1/1/2$ ,反应温度450℃。反应前催化剂需用氧气和氯化氢于反应温度下活化40 min<sup>[3]</sup>。反应产物用岛津GC-8A型气相色谱仪分析,FPD检测器,Porapak Q色谱柱。

1.3 催化剂的表征方法 采用粉末X射线衍射对催化剂的体相结构和晶相性质进行表征。Cu靶,Ni滤片,扫描范围 $2\theta=18^\circ\sim 70^\circ$ 。

## 2 结果与讨论

2.1 铜含量对催化剂性能的影响 保持催化剂活性组分氯化钾(钾质量分数6%)不变,只改变铜的质量分数(1%,3%,5%,7%,9%)时,催化性能有很大改变。从实验结果看,铜质量分数为3%的催化剂对乙烷的转化率最高,随着铜质量分数的增加,乙烷转化率不断下降(图1)。铜质量分数为5%和9%的催化剂对氯乙烯的选择性和收率最高(图2)。乙烯的选择性和收率随铜质量分数的增加而增加,当铜质量分数为7%时出现极大值,将铜质量分数继续增加到9%时,乙烯收率和选择性同时下降(图3)。由图2和图3可以看出,氯乙烯选择性与乙烯选择性之间有竞争。

催化剂中铜的质量分数对乙烷氧氯化制氯乙烯反应有重要影响,从所得数据可以看出,在所研究的催化剂中,铜质量分数为5%时的催化剂性能最好。

2.2 钾含量对催化剂的影响 乙烷转化率随着钾质量分数的增加而升高,并在钾质量分数为6%时乙

收稿日期: 2002-05-22

基金项目: 大庆油田有限责任公司天然气利用研究所资助

联系人简介: 程铁欣(1963年出生),男,博士,副教授,从事低碳烃催化转化研究。E-mail: ctx@mail.jlu.edu.cn

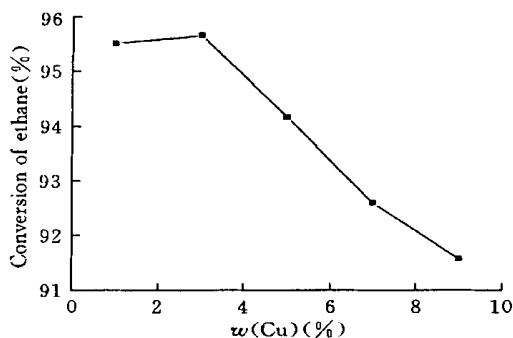


Fig 1 The influence of mass fraction of Cu on the conversion of ethane

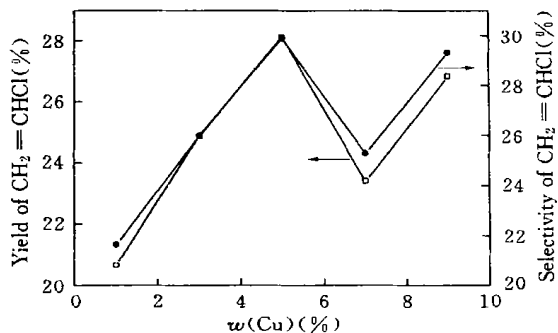


Fig 2 The influence of mass fraction of Cu on the yield and selectivity of CH<sub>2</sub>=CHCl

烷转化率达到了最大值(94%, 图 4), 而氯乙烯的收率和选择性亦随钾含量的升高而升高(图 5), 并同样在钾质量分数 6% 时达到最大值。由图 5 和图 6 可以明显看出(K 质量分数 4%, 6%, 8%), 氯乙烯和乙烯的选择性有激烈竞争, 当钾质量分数为 6% 时, 乙烯和氯乙烯整体选择性最好。由此可见, 作为电子助剂的钾对催化剂的催化性能具有重要作用。

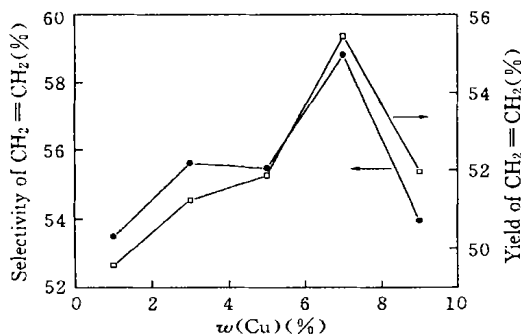


Fig 3 The influence of mass fraction of Cu on the yield and selectivity of CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>

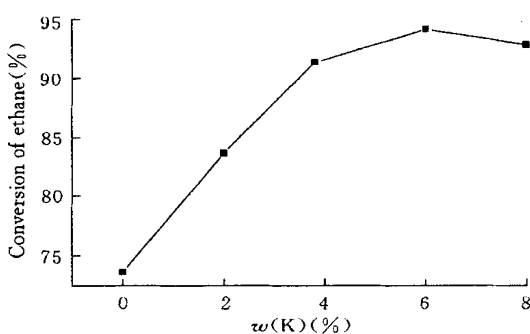


Fig 4 The influence of mass fraction of K on the conversion of ethane

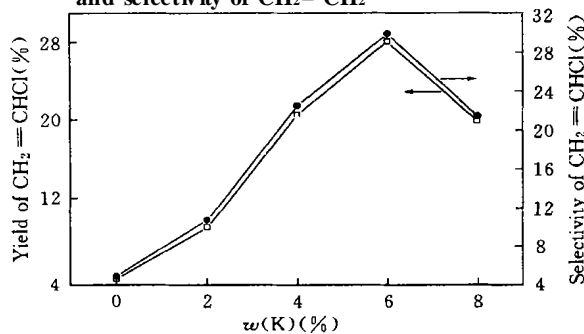


Fig 5 The influence of mass fraction of K on the yield and selectivity of CH<sub>2</sub>=CHCl

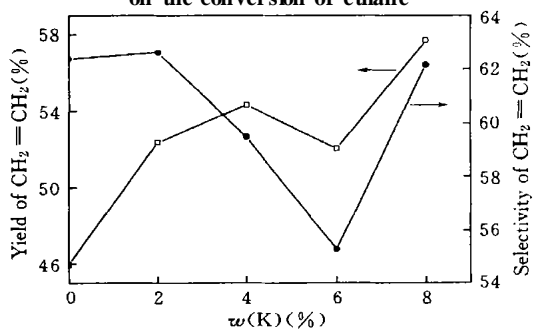


Fig 6 The influence of mass fraction of K on the yield and selectivity of CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>

在催化剂的 XRD 谱中不存在氯化铜的 2θ 衍射峰, 说明氯化铜高度分散在载体表面<sup>[4]</sup>, 而氯化钾则以晶态存在于载体表面上。在低 K 浓度时, 大部分乙烷只能被氧氯化到一氯乙烷, 进一步脱除氯化氢生成乙烯。而随着 K 浓度的增加, 一氯乙烷和乙烯可以被进一步氧化至 1, 2-二氯乙烷, 接着脱除氯化氢生成目的产物 VCM, 从而提高了乙烷的转化率。总之, 适量 K 的加入可提高氧氯化催化剂的活性和选择性。

从上述数据可以得出结论, 催化剂中铜和钾的含量对乙烷氧氯化反应生成目标产物氯乙烯有着重要影响, 在所研究的催化剂系列中, 当铜质量分数在 5%, 钾质量分数在 6% 时, 催化剂有较好的催化性能。

2.3 温度对催化活性影响 在不同反应温度(320, 395, 440, 495 °C)下考察催化剂的催化性能(图 7 和图 8)。随着温度升高, 乙烷转化率和氯乙烯产率都不断升高, 于 440 °C 达到一极大值, 继续升高温

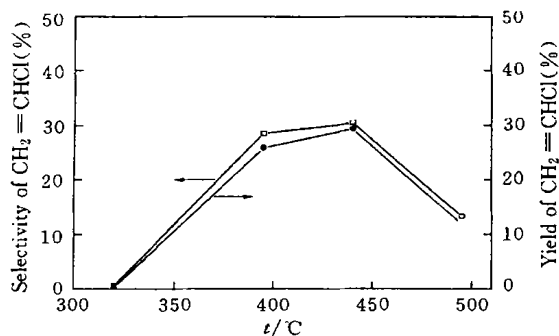


Fig 7 The influence of temperature on the yield and selectivity of  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

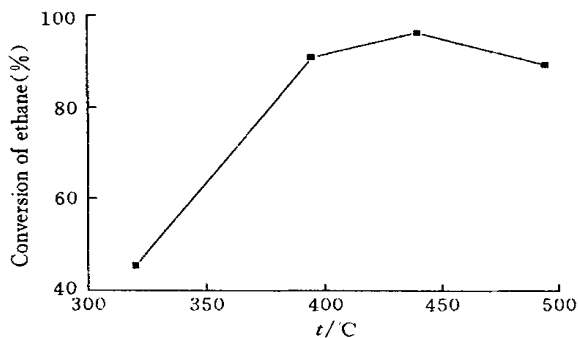


Fig 8 The influence of temperature on conversion of ethane

度则两项指标均下降。氯乙烯的选择性在 440 °C 最佳, 而乙烯的产率和选择性则随温度的升高而不断升高。在 320 °C, 乙烷转化率很低, 大部分转化为一氯乙烷, 乙烯和氯乙烯极少, 即催化剂对脱氯化氢活性不高。在 495 °C, 乙烷大部分转化为乙烯, 一氯和二氯产物趋于零, 在高温下乙烷直接脱氢生成乙烯, 乙烯产率升高, 氯乙烯产率下降。440 °C 是提高乙烷转化率、乙烯和氯乙烯产率的最佳温度。

### 参 考 文 献

- [1] YI Hua (易 华), XU Ming-Xia (徐明霞), JING Xiao-Yan (景晓燕). *Chemical Engineer (化学工程师)* [J], 2001, (4): 39—64
- [2] Leofanti G., Padovan M., Garilli M. *et al.* *Journal of Catalysis* [J], 2000, **189**: 91—104
- [3] Flid M. R., Kuryandskaya L. L., Treger Yu. A. *et al.* *The Proceeding of 3rd World Congress on Oxidation Catalysis* [C], San Diego: Elsevier Science B. V., 1997: 305—313
- [4] Camello D., Finocchio E., Marsella A. *et al.* *Journal of Catalysis* [J], 2000, **191**: 354—363

## A Study on Catalytic Oxychlorination of Ethane to Vinyl Chloride

LU Xue-Ju<sup>1</sup>, FEI Qi-jiang<sup>1</sup>, CHENG Tie-Xin<sup>1\*</sup>, BI Ying-Li<sup>1</sup>,  
ZHEN Kai-Ji<sup>1</sup>, ZHANG Chun-Lei<sup>2</sup>, CU I Yuan-Jun<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130061, China;

2. Institute of Natural Gas Utilization, Daqing Oilfield Company, Daqing 163457, China)

**Abstract** A alumina supported  $\text{CuCl}_2$  catalyst for oxychlorination of ethane was prepared by impregnation of alumina with an aqueous solution of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KCl}$  of various mass fractions. Some samples containing 1%, 3%, 5%, 7%, 9% of Cu and 0%, 2%, 4%, 6%, 8% of K respectively have been investigated. The experiment results indicate that the catalyst containing 5% Cu and 6% K shows the highest yield and selectivity of vinyl chloride. With raising reaction temperature, the catalytic properties of the sample changes dramatically. The conversion of ethane was increased sharply from 320 to 395 °C and it was increased slightly from 395 to 440 °C. At 440 °C the conversion of ethane and the yield of vinyl chloride are the highest. Then they are decreased slowly.

**Keywords** Oxychlorination of ethane; Selectivity and yield of vinyl chloride; Conversion of ethane;

(Ed: V, X)