

乙炔法合成氯乙烯用铜系催化剂的制备及应用研究



宋艳芬¹, 王波², 陆小军², 史篇¹, 汪铁林², 吴广文^{2,*}

¹湖北海力环保科技股份有限公司, 湖北鄂州 4360002

²武汉工程大学化工与制药学院湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北武汉 4300732

摘要: 为落实汞污染防控要求, 攻克电石乙炔法合成氯乙烯传统汞催化剂的毒性与污染难题, 针对现有无汞催化剂活性低、稳定性差等问题, 研发适配现有工艺的高效稳定无汞催化剂至关重要。以预处理后煤质活性炭为载体, 非贵金属铜为主要活性组分, 磷酸和 N-甲基吡咯烷酮作为助剂, 制备无汞催化剂, 在固定床反应器上评价该催化剂活性。结果表明, 在反应温度 100°C、空速 51 h⁻¹、n(HCl)/n(C₂H₂)=1.05 的反应条件下, 制备的 25%Cu-3%Bi-4%Ce-7%H₃PO₄/NMP-AC 无汞催化剂表现出优异的催化性能, 催化剂测试运行 300 h, 乙炔转化率≥80%, 氯乙烯选择性达 99.29%。

关键词: 无汞催化剂; 氯乙烯; 助剂协同作用

DOI: 10.57237/j.cse.2025.01.003

Research on the Preparation and Application of Copper-Based Catalysts for Acetylene-Based Vinyl Chloride Synthesis

Song Yanfen¹, Wang Bo², Lu Xiaojun², Shi Pian¹, Wang Tielin², Wu Guangwen^{2,*}

¹Hubei Haili Environmental Protection Technology Co., Ltd., Ezhou 436000, China

²Hubei Key Laboratory of New Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China

Abstract: To implement mercury pollution prevention and control requirements and address the toxicity and pollution issues of traditional mercury catalysts in the calcium carbide-acetylene method for vinyl chloride synthesis, it is crucial to develop highly efficient and stable mercury-free catalysts suitable for existing processes, overcoming current limitations such as low activity and poor stability of available alternatives. Using pre-treated coal-based activated carbon as the carrier, non-precious metal copper as the main active component, and phosphoric acid and N-methylpyrrolidone as additives, a mercury-free catalyst was prepared, and its activity was evaluated in a fixed-bed reactor. The results show that under the reaction conditions of 100°C, an empty-bed contact time of 51 h⁻¹, and n(HCl)/n(C₂H₂)=1.05, the mercury-free catalyst exhibited excellent catalytic performance. During a 196-hour catalyst test operation, the acetylene conversion reached

基金项目: 湖北省科技创新人才计划 (基金号: 2024DJC044).

*通信作者: 吴广文, wuguangwen_028@163.com

收稿日期: 2025-12-28; 接受日期: 2026-02-06; 在线出版日期: 2026-02-11

<http://www.chemscieng.com>

98.1%, and the vinyl chloride selectivity reached 99.29%.

Keywords: Mercury-free Catalyst; Vinyl Chloride; Synergistic Effect of Additives

1 引言

氯乙烯单体(VCM)是生产聚氯乙烯(PVC)的关键原料, PVC 是一种主要塑料, 目前全球年产量超过5000 万吨[1, 2]。在中国, 工业上 VCM 主要是通过电石乙炔法合成, 使用氯化汞催化剂(HgCl_2/AC)。汞催化剂在催化反应中展现出高效特性, 但其对环境的负面影响尤为突出, 具有极强的危害性与破坏性。据统计每生产一吨 VCM 约释放 0.6 公斤汞[3], 这种汞释放带来了严重的环境和健康风险, 因此亟需开发高效的无汞催化剂应用于乙炔法合成 VCM。

针对这一问题, 研究人员探索了多种替代催化剂, 包括 Pt/AC [4]、Ru/AC [5, 6]、Sn/AC [7]、Pd/AC [8]、Cu/AC [9-11]以及非金属碳基催化剂[12, 13]。在这些无汞催化剂中, 非贵金属铜催化剂因其在乙炔法合成 VCM 中的优异表现而成为一个特别有前景的汞催化剂替代品, 但是目前铜催化剂在工业应用中同样存在问题, 尤其是活性碳活性中心的还原和聚集导致催化剂的快速失活[14], 因此我们尝试, 在制备铜催化剂过程

中引进碱性极性溶剂, 希望可以改善铜基催化剂的寿命缺陷。本文以氯化铜为主活性组分制备无汞催化剂, 考察助剂对乙炔氢氯化催化性能的影响。

2 实验部分

2.1 主要原料

乙炔, 99.99%, 南京上元工业气体厂; 氯化氢, 99.99%, 山东言赫化工有限公司; 二水合氯化铜, 工业级, 苏州富润化工科技有限公司; 五水四氯化锡, 工业级, 上海曼海高施米特化工有限公司生产; 六水硝酸铈, 工业级, 山东德盛新材料有限公司; 氯化铯, 工业级, 上海实验试剂有限公司; 煤制活性炭(比表面积为 900-1400 m^2/g , 灰分 $<6\%$), 重庆宏程活性炭有限公司。1-环己基-2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮, 分析纯, 国药集团。

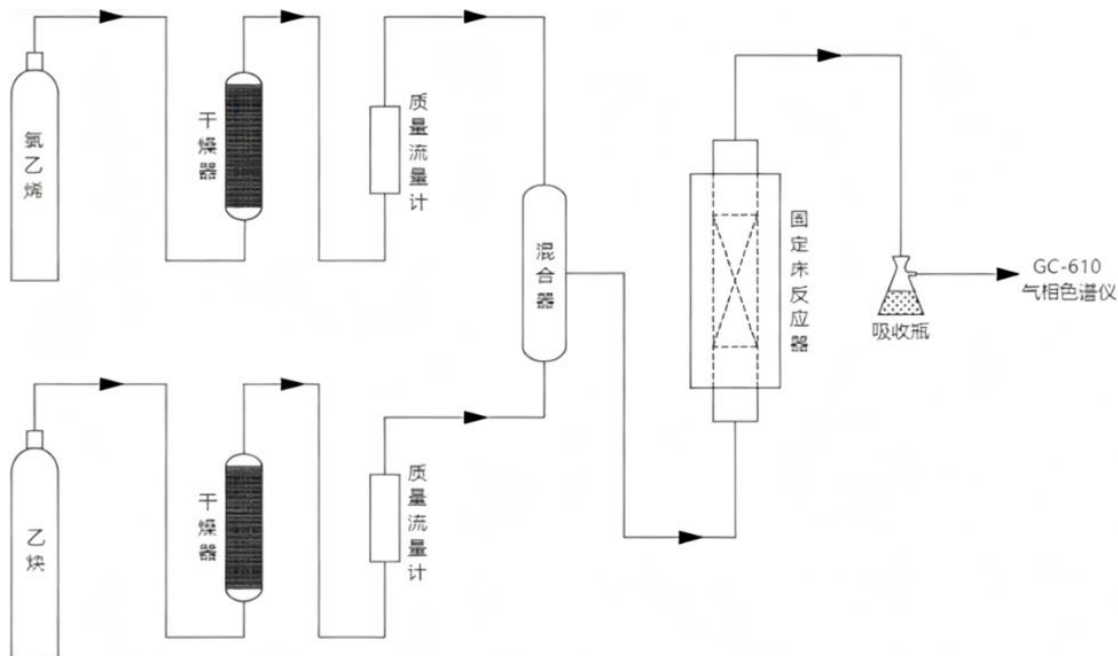


图1 无汞催化剂评价流程

Figure 1 Mercury-Free Catalyst Evaluation Process

2.2 催化剂的制备

活性炭载体的改性：取一定量的活性炭于烧杯中，倒入适量去离子水及载体改性剂没过活性炭，静止浸泡 6h 时间。浸泡完成后，将改性后的活性炭均匀置于搪瓷托盘中，放入真空干燥箱中 110℃ 烘干至恒定重量，得到改性活性炭。

Cu 催化剂的制备：取 150 g 预处理活性炭放入干燥箱内，在 110℃ 下干燥至恒定重量，备用。在搅拌条件下，将 CuCl_2 、 BiCl_3 、 CeCl_3 和 H_3PO_4 完全溶解于盐酸溶液 (1 mol/L) 配置浸渍液，备用。称取烘干后 100g 完成预处理的活性炭于烧瓶中，使用真空泵抽真空 40min，利用负压将浸渍液吸入烧瓶中，开始浸渍，待浸渍液全部吸入烧瓶后，将浸渍后的活性炭放置于旋转蒸发仪，60℃ 下水浴浸渍 24h。浸渍完成后，滤除浸渍液保存，将浸渍后的活性炭均匀置于托盘，放入真空干燥箱中 130℃ 烘干 24h 后得到无汞催化剂。

2.3 催化剂的评价

催化剂的评价采用固定床反应器，工艺流程如图 1 所示。先在反应器中填入 30ml 的石英砂，然后填入制备好的 60ml 催化剂，装填过程中应用木槌或木棒敲击使其装实。通氮气吹扫 0.5 h，再通入氯化氢活化 2 h，再通乙炔开始反应，控制进料比 $n(\text{HCl})/n(\text{C}_2\text{H}_2)=1.05$ 、温度 100℃、空速 51h⁻¹。

在反应进行过程中，为实时监测催化剂性能，每隔

1 h 在进行一次采样操作；采集的尾气样本被送入气相色谱仪进行分析，通过计算得出催化剂的转化率和选择性数据。

GC-610 型气相色谱仪配用氧化铝色谱柱、FID 检测器，柱温 60℃，进样口和检测器的温度为 160℃，分析产物为氯乙烯、乙炔和二氯乙烯。

3 结果与讨论

3.1 载体的改性

许多研究者认为使用改性后的载体有利于催化剂寿命的延长，钟劲光[15]等人对铜系催化剂的研发机理做了深入的研究，发现乙炔法合成氯乙烯包括乙炔活化和氯化氢活化两个方面。金属与 Cl^- 络合形成的金属配合物的标准电极电势越高，乙炔越容易活化； HCl 活化可以通过 MCl_n 与 HCl 的络合作用产生金属络合酸，解离出 H^+ 和 Cl^- ，或者通过引入助剂，利用助剂的溶剂化效应使 HCl 离子化，释放出 H^+ 和 Cl^- 。本文结合前人研究，采用 1-环己基-2-吡咯烷酮 (CHP)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、1-乙基-2-吡咯烷酮 (NEP)、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮 (NHP) 作为配体改性活性炭载体，开发以 CuCl_2 为主活性组分的非贵金属铜基催化剂。制备的四组催化剂在 100℃ 下通氮气 60 min，再通氯化氢活化 120 min。在进料比 $V(\text{HCl}):V(\text{C}_2\text{H}_2)=1.05$ ，空速 200h⁻¹ 的条件下，考察不同溶剂改性载体对催化剂性能的影响，结果如图 2 所示。

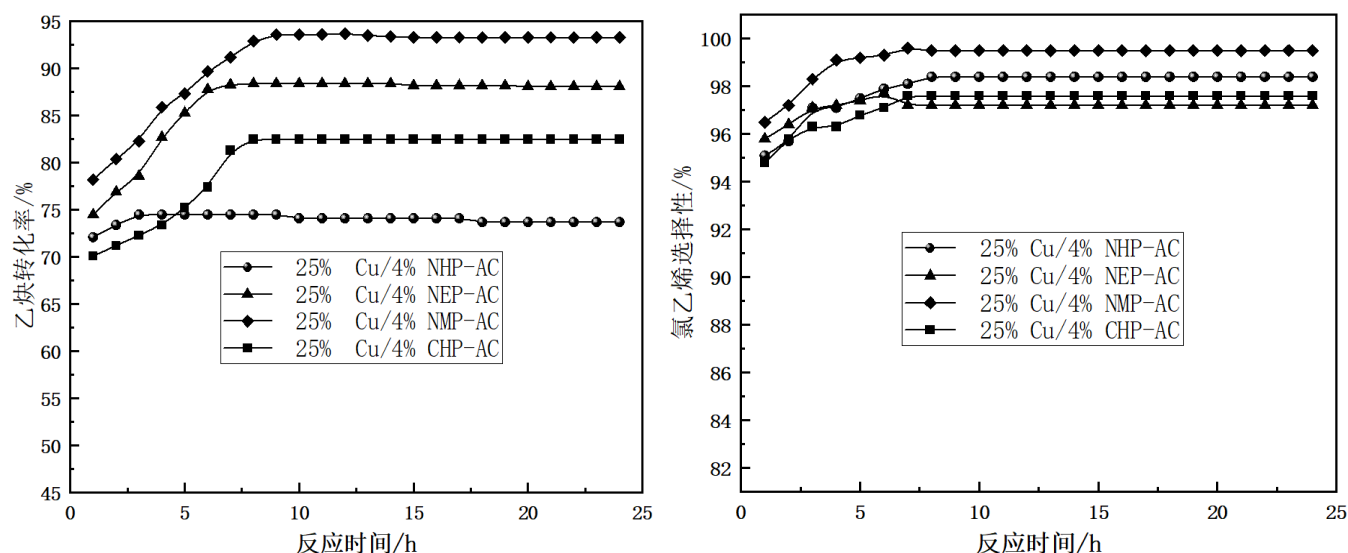


图 2 不同溶剂改性载体对 Cu 催化剂性能的影响

Figure 2 Effect of Different Solvent-Modified Supports on the Performance of Cu Catalysts

由图 2 可知，25%Cu/4%CHP-AC、25%Cu/4%NMP-AC、25%Cu/4%NEP-AC、25%Cu/4%NHP-AC 催化剂的乙炔初始转化率分别为 74.9%、75.7%、71.6%和 72.3%。其中 25%Cu/4%NMP-AC 催化剂的乙炔初始转化率最高 93.6%，CHP 改性催化剂转化率最高为 86.9%，NEP 改性催化剂转化率最高 89.2%，NHP 改性催化剂转化率只有 74.2%。四种溶剂均属于吡咯烷酮类衍生物，区别在于吡咯烷酮环上 N 原子所连接的取代基不同，根据实验结果可以看出，吡咯烷酮环上 N 原子上不同的取代基改性活性炭制备的催化剂或许有着明显区别。使用吡咯烷酮环上 N 原子上甲基取代的衍生物 NMP 改性活性炭制备的催化剂寿命较长。这可能是由于空间位阻效应，不同取代基的引入影响了配体与铜中心的配位能力，从而削弱了催化活性。

3.2 不同活性组分添加量对催化剂性能的影响

催化剂制备过程中配方是最重要，也是最需要优

化的部分，各组分不同的含量制备出来的催化剂活性差异较大。因此有必要对催化剂主要配方的组分含量进行最优化实验。本实验通过正交法设计实验探索各组分含量的最优化。主要选取的是 CuCl_2 - BiCl_3 - CeCl_3 - H_3PO_4 /NMP-AC 催化剂各组分含量。分别为 CuCl_2 (15%、20%、25%、30%)， BiCl_3 (1%、3%、5%、7%)， CeCl_3 (4%、6%、8%、10%)， H_3PO_4 (7%、9%、11%、13%)，每个因素取 4 个水平，代号如下表 1 所示。在一定的反应条件下进行化学反应，通过检测反应尾气中各尾气组分含量进行计算转化率与选择性，分别记录如下表 1。其中反应数据记录是在反应稳定后开始计算，各个催化剂保证反应条件与时间一致记录。

表 1 $L_{16}(4^4)$ 正交因素水平表

Table 1 $L_{16}(4^4)$ orthogonal factor level table

水平	A $\omega(\text{CuCl}_2)/\%$	B $\omega(\text{BiCl}_3)/\%$	C $\omega(\text{CeCl}_3)/\%$	D $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)/\%$
1	15	1	4	7
2	20	3	6	9
3	25	5	8	11
4	30	7	10	13

表 2 正交实验结果及极差分析

Table 2 Orthogonal Experimental Result and Range Analysis

试验号	因素				转化率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	82.4
2	1	2	2	2	88.5
3	1	3	3	3	86.7
4	1	4	4	4	82.2
5	2	1	2	3	88.5
6	2	2	1	4	87.7
7	2	3	4	1	87.5
8	2	4	3	2	88.9
9	3	1	3	4	88.3
10	3	2	4	3	93.3
11	3	3	1	2	83.7
12	3	4	2	1	85.3
13	4	1	4	2	89.4
14	4	2	3	1	85.8
15	4	3	2	4	84.4
16	4	4	1	3	86.2
均值 K1	85.223	87.193	87.505	84.988	
均值 K2	87.903	88.055	86.585	90.153	
均值 K3	89.390	87.730	87.438	87.938	
均值 K4	86.368	85.905	87.355	85.805	
极差	5.23	2.43	0.85	4.51	
最优解	A3	B2	C1	D1	

由上述测试数据如表 2 可以看到, 催化剂各组比较佳配比为当 25%Cu-3%Bi-4%Ce-7% H_3PO_4 /NMP-AC, 乙炔转化率达到 93.3%, 是所有催化剂配方中数据最好的一个, 另外通过极差大小可以看出各因素对催化剂影响主次为 CuCl_2 用量> H_3PO_4 用量 > BiCl_3 用量> CeCl_3 用

量。

通过制备 25%Cu-3%Bi-4%Ce-7% H_3PO_4 /NMP-AC 催化剂, 在一定条件下进行评价, 对优化的较佳催化剂配方进行催化剂性能测试。结果如图 3 所示。

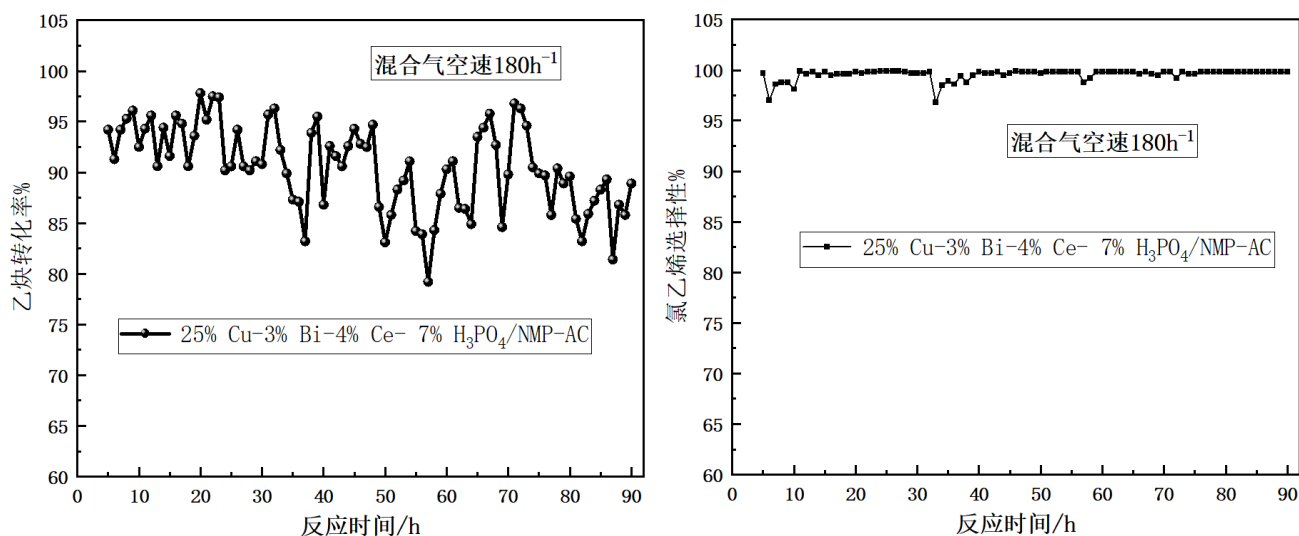


图 3 不同溶剂改性载体对 Cu 催化剂性能的影响

Figure 3 Effect of Different Solvent-Modified Supports on the Performance of Cu Catalysts

由图 3 可知, 优化后的较佳催化剂氯乙烯选择性表现较好基本维持在 99.5%。催化剂混合气空速 180h^{-1} 下进行反应, 前 70h 乙炔转化率基本维持在 90%左右, 反应到 90h 转化率维持在 85%, 乙炔转化率下降较慢, 催化剂的活性与稳定性较好。通过高空速与长时间的测试 Cu 系催化剂, 可以在测试过程中观察 Cu 系催化剂活性的变化, 乙炔转化率波动较大, 可能是与控制的过程有关, 本实验使用的加热方式是油浴, 加热导热油进行控制, 催化剂内部放热量较大之后导热油无法及时将催化剂床层温度移出来, 导致部分催化剂热点过高, 尤其是空速在较大的情况测试, 催化剂活性有所变化。因此我们认为通过使用条件的优化, 进行合理的使用, 该无汞催化剂具有一定的前景。

3.3 铜系催化剂长周期测试

将制备好的 Cu 系催化剂, 进行长周期评价。严格按照以下步骤进行测评:

- (1) 催化剂的装填: 先在反应器内填入陶瓷环, 再取 2 L (约 1.5 Kg) 催化剂填入其中。化剂装填前检查系统气密性, 催化剂装进反应器后要

填结实, 避免架桥与短流引起催化剂反应不均匀。

- (2) 催化剂的干燥: 催化剂评价之前必须进行干燥, 防止催化剂吸湿后结块。
- (3) 催化剂的活化: 催化剂开始使用之前进行活化, 主要是通氯化氢进行活化, 在一定温度下, 通入氯化氢进行活化, 活化一定时间后才能继续进行反应。
- (4) 流量的控制与调节: 流量与温度息息相关, 关注温度的前提下, 缓慢提高混合气空速直到空速达到最大生产能力。
- (5) 温度的记录与调节: 每隔一个小时需对四点温度进行记录 (活化时需记录四点温度最高值), 热点温度会随着反应的进行从第一点逐渐下移, 根据热点温度下降趋势可以计算催化剂的失活速率。
- (6) 出口产物的检测: 每隔 1 h 对各单管出口取样, 在气相色谱中计算转化率并记录。

通常催化剂在运行过程中分为三个时期, 即诱导期、成熟期、衰退期。我们根据前期实验探索后确定催

化剂三个时期的测试条件。诱导期主要是通过控制乙炔与氯化氢混合气空速来控制温度，在温度 $\leq 140^{\circ}\text{C}$ ，逐渐加大混合气空速至 $30\sim 40\text{h}^{-1}$ ；成熟期控制混合气空速

$30\sim 40\text{h}^{-1}$ ，控制反应温度在 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ ；衰退期根据出口乙炔气含量，逐步升高温度。评价数据如下图 4 所示。

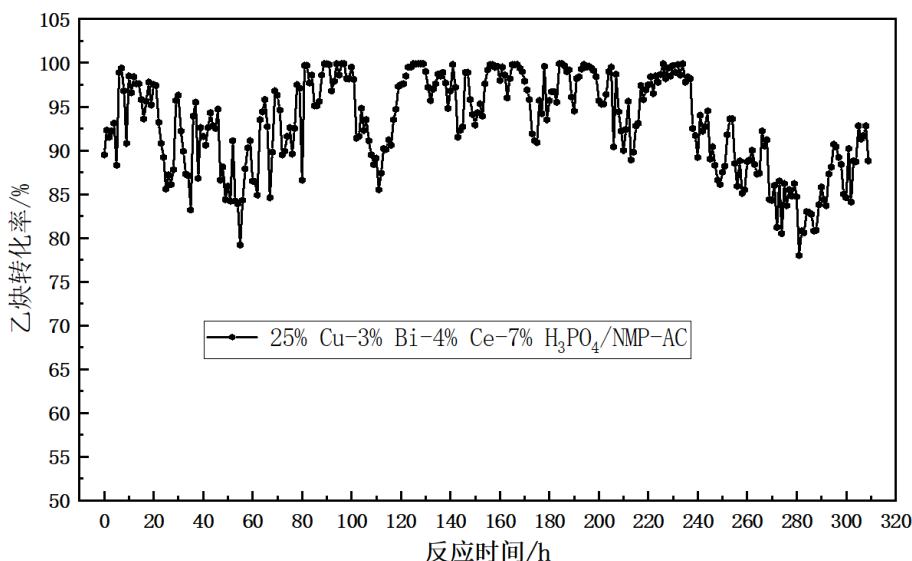


图 4 催化剂乙炔转化率变化趋势

Figure 4 Trend of catalyst acetylene conversion

通过对制备的 Cu 系催化剂进行长周期测试，可以得到上述如图 4 所示数据，数据显示 Cu 系催化剂 300 h 内单管乙炔转化率大于 80%，平均转化率超过 85%。在反应进行 220h 后乙炔转化率略微下降。整个测试过程中样品的检测是通过气相色谱法进行的，在反应前期乙炔转化率逐渐上升，并且保持稳定，在诱导期进行 150h 后逐渐开始加大负荷。整个测试过程中表现较好，乙炔转化率比较稳定。同样在测试过程中没有进行工业上的升温操作，预计 300h 之后进行升温，催化剂寿命可以有效延长。本次实验可以有效观察 Cu 系催化剂的变化趋势，对比本实验前期研究的低汞催化剂，我们开发的无汞催化剂转化率是比较稳定与含汞催化剂想对比基本差异不大，通过无汞催化剂的开发，本实验制备的 Cu 系催化剂有一定的工业前景，可以进行单管测线实验进行工业化验证，前期通过实验积累的部分数据可以进行参考。

4 结论

本研究通过系统的配方设计与优化，成功开发了一种高性能的铜基无汞催化剂，用于乙炔氢氯化反应制备氯乙烯。主要结论如下：

- (1) 载体的改性至关重要，在吡咯烷酮类配体中，NMP 改性活性炭制备的催化剂的效果最佳，

取代基的尺寸和极性（如羟基）会显著影响其配位能力和催化性能，其改变了活性炭表面基团，活性组分更容易进入载体内部，改善了铜基催化剂的寿命。

- (2) 助剂的协同作用至关重要： BiCl_3 、 CeCl_3 和 H_3PO_4 的引入对提升 CuCl_2 的催化活性和选择性起到了关键的协同促进作用。其中，制备的 25%Cu-3%Bi-4%Ce-7% H_3PO_4 /NMP-A 催化剂，在反应温度 100°C ，空速 51h^{-1} 、 $n(\text{HCl})/n(\text{C}_2\text{H}_2)=1.05$ 的反应条件下，催化剂测试运行 300 h，乙炔转化率 $\geq 80\%$ ，氯乙烯选择性达 99.29%。

参考文献

- [1] IMARC 集团. 聚氯乙烯 (PVC) 市场: 2024-2032 年全球行业趋势、份额、规模、增长、机遇与预测 [R/OL]. (2023) (2025-12-10).
- [2] Statista. 2018 年至 2028 年全球聚氯乙烯产能统计 (百万吨) [DB/OL]. (2024-02) (2025-12-10).
- [3] 王胜平, 王悦, 张香文, 等. 乙炔氢氯化反应无汞催化剂研究进展 [J]. 化工进展, 2017, 36(4): 1227-1239.

- [4] Mitchenko S. A, Khomutov E V, Shubin A. A, et al. Mechanochemical activation of K_2PtCl_6 : heterogeneous catalyst for gas-phase hydrochlorination of acetylene [J]. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2003, 39(4): 255-258.
- [5] Zhang M, Zhang H, Li F, et al. Construction of Ru-N single sites for effective acetylene hydrochlorination: effect of polyethyleneimine modifiers [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(42): 13991-14000.
- [6] Li J, Zhang H, Liang H, et al. Construction of Ru single-atom catalyst with abundant Ru-N active domains for highly efficient acetylene hydrochlorination [J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 543: 113158.
- [7] 周维, 张健, 乔文强, 等. 乙酰丙酮配体对 $SnCl_2/AC$ 催化乙炔氢氯化反应的影响 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2022, 35(02): 37-42.
- [8] 王明明, 范宇睿, 黄文君, 等. 乙炔氢氯化无汞催化剂研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2024, 43(9): 796-806.
- [9] Faust A. D, Giannakakis G, Ruiz-ferrando A, et al. Reaction-Induced Formation of Stable Mononuclear Cu(I)Cl Species on Carbon for Low-Footprint Vinyl Chloride Production [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(26): 2211464.
- [10] Zhao W, Zhu M, Dai B. The Preparation of Cu-g-C₃N₄/AC Catalyst for Acetylene Hydrochlorination [J]. 2016, 6(12): 193.
- [11] Han Y, Wang Y, Wang Y, et al. Pyrrolidone ligand improved Cu-based catalysts with high performance for acetylene hydrochlorination [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2021, 35(1): e6066.
- [12] Dong X, Liu G, Chen Z, et al. Activated carbon supported nitrogen-containing diheterocycle mercury-free catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 525: 112366.
- [13] Wu S, Jiang A, Zhou X, et al. Environmentally friendly high-efficient metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination derived from walnut shell-based N-doped biochar [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 532: 112719.
- [14] 王超, 李伟, 张香文, 等. Cu/AC 催化剂在乙炔氢氯化反应中的失活与再生 [J]. *化工学报*, 2015, 66(5): 1742-1749.
- [15] 钟劲光, 刘星, 刘瑞艳. 基于氯化铜的乙炔氢氯化无汞催化剂的研发及应用 [J]. *聚氯乙烯*, 2021, 49(06): 22-27.