

# 四氯化碳催化加氢制氯仿的实验研究

张 霓 卢贵武 李春喜\* 王子镐

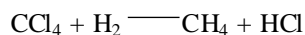
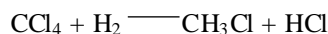
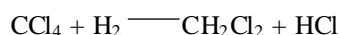
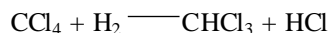
(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 采用浸渍法制备了 Pt/ 活性碳毡催化剂, 并在自制的高压反应釜上考察了该催化剂对四氯化碳加氢制氯仿反应的性能。实验考察了温度、压力、Pt 负载量以及溶剂对四氯化碳转化率和氯仿选择性的影响, 并对实验结果进行了简要讨论。在实验范围内的最佳反应条件下, 即反应温度 393 K, 氢气压力 4 MPa, 催化剂中 Pt 的质量分数为 0.8%, 反应时间为 22 h 时, 四氯化碳的转化率和氯仿的选择性均可达到 90% 以上。

**关键词:** 四氯化碳; 氯仿; 催化加氢; 加氢脱氯; Pt/ 活性碳毡

**中图分类号:** X781.2; TQ222.214

四氯化碳 (CTC) 是一种破坏臭氧层的物质 (ODS), 主要用作氟氯烃 (氟里昂) 的生产原料、化工过程助剂和清洗剂<sup>[1]</sup>。根据蒙特利尔公约和中国 ODS 淘汰的国家方案, 我国将通过行业淘汰的方式于 2005 年 1 月 1 日之前将 CTC 的消费量削减到 1999 年用量的 15%。而作为生产甲烷氯化物的副产物, CTC 的产出是不可避免的, 其年产量约 1~2 万 t。随着 ODS 国家淘汰方案的实施, 我国每年将有大量的 CTC 作为 ODS 污染物需要销毁。然而, 不限制 CTC 作为化工原料生产非 ODS 物质, 开发 CTC 的转化技术是一个十分紧迫的研究课题。利用 CTC 可以生产肉桂酸、四氯乙烯、氯仿、二氯甲烷、一氯甲烷及其它氯代烃、拟除虫菊酯类农药中间体以及无机金属氯化物等<sup>[2-3]</sup>。其中氯仿是一个大宗化学品, 用途广, 用量大, 利用催化加氢转化技术生产氯仿不仅可以解决环境污染问题, 而且具有明显的经济效益, 因此将 CTC 转化成氯仿是处理 CTC 的最佳方案之一<sup>[4]</sup>。CTC 加氢脱氯制氯仿过程中的主要化学反应有:



此外还可能生成极少量的四氯乙烯、六氯乙烷等。



收稿日期: 2002-09-16

基金项目: 国家博士后基金资助课题 (20020302039)

第一作者: 女, 1978 年生, 硕士生

E-mail: Licx@mail.buct.edu.cn

蒋晓原等研究过 CTC 的催化加氢技术<sup>[5]</sup>, 但催化剂的失活问题致使目前尚未实现工业化。国外采用的加氢催化剂也存在选择性低、失活快问题。大量的实验证明: Pt 催化剂对 CTC 加氢还原最为有效<sup>[6-7]</sup>, 载体对催化剂的性能有重要影响。例如在相同条件下, 催化剂 Pt/MgO 对  $\text{CHCl}_3$  的选择性要优于 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[8]</sup>。采用金属 Pd 为催化剂, CTC 的加氢还原产物以甲烷为主<sup>[9]</sup>。研究表明, WC,  $\text{W}_2\text{C}$  和  $\text{MoC}_2$  等第 IV 族过渡金属碳化物也有良好的催化加氢能力, WC 将 CTC 转化为氯仿的选择性可达 99%<sup>[10]</sup>。在此前的液相氢化研究中, 通常都采用二氯甲烷作为稀释剂, CTC 的液相质量分数仅为 10% 左右, 虽然选择性和转化率得到了理想结果, 但是反应器的利用率不高, 而且增加了产品分离成本。

本文拟考察新催化剂载体-活性碳毡和无稀释剂情况下 Pt 催化剂对 CTC 加氢脱氯制备氯仿的影响, 这方面的系统研究还鲜为报道。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

高压管式反应器 (自制, 不锈钢 25 mm × 20 mm × 160 mm, 耐压 5 MPa); KSW-4-16 型管式炉 (天津市中环仪器厂, 控温精度 ±10 K); 7890 型气相色谱仪 (上海天美公司); 四氯化碳 (分析纯); 二氯甲烷 (分析纯); 活性碳毡; 氯铂酸 (自制, 99%)。

### 1.2 催化剂制备

催化剂的制备采用浸渍法。首先将活性碳毡剪成均匀的约 1 cm<sup>2</sup> 的碎块, 根据目标催化剂中 Pt 的含量和碳毡的质量精确称取计算量的氯铂酸, 加水

稀释至刚好使活性炭毡碎块完全浸没于其中,放置 12 h。然后,抽滤除去表面水后放入 353 K 的烘箱中烘干。在管式马弗炉中通入流量为 25 (mL/min) 的氢气流进行还原,分别在 423 K 和 523 K 下保温还原 1 h 和 2 h 后,停止加热,并自然冷却至室温,然后停止通  $H_2$ 。

### 1.3 实验步骤

将一定量的 Pt/ 活性炭毡催化剂和四氯化碳加入管式反应器内。盖紧釜盖,通入氢气至一定的压力,检查反应器和管路的气密性。在确认反应系统无泄漏后,将管式反应器竖直置入管式马弗炉的瓷管内,加热升温,并将氢气的压力升到指定值。5 min 后达到反应温度,开始计时,恒温反应一定时间,将反应器取出,用冷水迅速冷却至室温。缓慢打开阀门释放反应器内的压力,释放气体经 NaOH 碱液吸收后放空,从反应器中取出液样以备分析之用。

产物采用气相色谱分析,色谱分析条件为:毛细管柱 0.25 mm  $\times$  30 m, FID 检测,柱温 60 ,检测室、进样室温度均为 150 ,载气压力 0.35 MPa,进样量 0.4  $\mu$ L。在该条件下  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$  和 CTC 的保留时间分别为 4.60, 3.09 和 2.78 s。其中,CTC 转化率和氯仿选择性分别按下式计算

$$\text{转化率 } x = (A_1 + A_2) / (A_0 + A_1 + A_2) \times 100\%$$

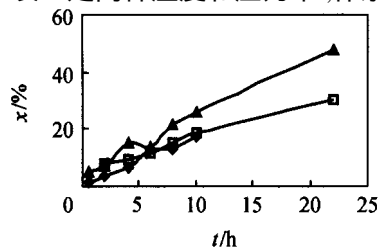
$$\text{选择率 } y = A_1 / (A_1 + A_2) \times 100\%$$

式中:  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  分别为 CTC,  $CHCl_3$  和所有副产物的色谱峰面积之和。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂负载量的影响

在 393 K 和 2 MPa 的氢气压力下,当催化剂的质量分数  $w$  分别为 0.3%, 0.5% 和 0.8% 时,不同时间  $t$  下 CTC 的转化率  $x$  和质量分数  $w$  的关系如图 1 所示。表 1 是同样温度和压力下,体系反应 8 h



( )  $w = 0.8\%$ ; ( )  $w = 0.5\%$ ; ( )  $w = 0.3\%$

图 1 Pt 负载量对转化率的影响

Fig. 1 Effect of Pt load on conversion

后氯仿的相对转化率随催化剂用量的变化情况(以 0.3% Pt 催化剂为参考)。由表 1 可见,CTC 转化成  $CHCl_3$  的相对效率随 Pt 载质量的增加而增加。由于铂是贵金属,其载质量不宜过大,否则催化剂的成本太高。而且,随着铂浓度的增加,金属原子的聚集也使 Pt 的催化效率偏低。本文认为,将铂质量分数控制在 0.8% 左右是比较合适的。

表 1 Pt 负载量对  $CHCl_3$  相对转化效率的影响

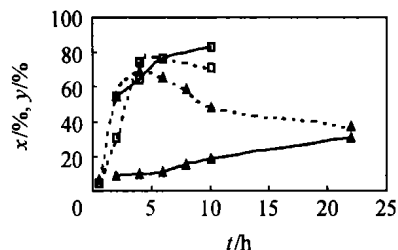
Table 1 Effect of Pt load on relative efficiency of conversion

序号	$w/\%$	催化剂用量/mg	Pt 用量/mg	转化率 $x/\%$	选择率 $y/\%$	相对转化效率
1	0.3	673	2.02	12.69	73.61	1.00
2	0.5	673	3.37	15.06	58.52	1.61
3	0.8	673	5.38	21.38	71.76	1.92

注:  $= \frac{x_i \times y_i}{x_1 \times y_1}, i = 1, 2, 3$ 。

### 2.2 二氯甲烷稀释剂的影响

在四氯化碳催化加氢转化成氯仿的研究中,一般均采用二氯甲烷稀释剂。纯四氯化碳的浓度是 10.3 mol/L,本文配制了浓度为 1.03 mol/L 的 CTC- $CH_2Cl_2$  反应液,并在 393 K,氢气压力为 2 MPa,  $w(\text{Pt}) = 0.5\%$  活性炭毡催化反应条件下考察了稀释剂  $CH_2Cl_2$  在不同时间下对 CTC 转化率  $x$  和氯仿选择性  $y$  的影响,结果如图 2 所示。可见,二氯甲



( ) 无溶剂; ( ) 二氯甲烷为溶剂  
(—) 转化率; (---) 选择性

图 2 二氯甲烷稀释剂对转化率和选择率的影响

Fig. 2 Effect of  $CH_2Cl_2$  as the diluent on conversion and selectivity

烷稀释剂可以大大提高四氯化碳的转化率,转化为氯仿的选择性也有一定程度的提高。但考虑到稀释剂的存在使四氯化碳的浓度降低了 10 倍,从反应效率的角度看,二者的差别不大。因此,本文不推荐采用稀释剂。由图 2 还可以看出,在无溶剂的反应条件下,CTC 转化为氯仿的选择性随时间而变化,且在 4~5 h 处选择性最佳。

### 2.3 氢气压力的影响

提高压力即提高了反应物氢气的浓度,因此氢气的压力对加氢反应性能具有显著影响。在 393 K 和 Pt 催化剂的质量分数为 0.8 % 的条件下,本文考察了氢气压力分别为 2 MPa 和 4 MPa 时 CTC 转化率和选择率随时间的变化规律,结果如图 3 所示。

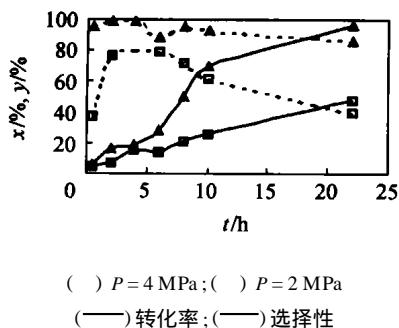


图 3 压力对转化率和选择率的影响

Fig. 3 Effect of pressure on conversion and selectivity

由图 3 可见,在 4 MPa 压力下反应 22 h 后,CTC 的转化率和  $\text{CHCl}_3$  选择性可分别达到 95 % 和 90 % 以上;而在 2 MPa 的同样条件下 CTC 的转化率只能达到 48 %,同时氯仿的选择率下降至 40 %。这表明压力对 CTC 催化加氢反应的转化率和氯仿的选择性都至关重要,而且提高氢气压力对 CTC 的转化反应是有利的。

### 2.4 温度的影响

图 4 是在氢气压力 4 MPa 和 Pt 催化剂质量分数 0.8 %,反应温度分别为 363 K 和 393 K 时转化率和选择率随时间变化的规律。由图 4 可见,当反应温度为 393 K 时,四氯化碳加氢反应表现出较高转化率和较好选择性;而当反应温度降低到 363 K 时,虽氯仿选择性变化不大,但四氯化碳转化率却大为下降。这说明温度与催化反应活性之间存在着比较密切的关系。温度升高,可以提高反应转化率和选

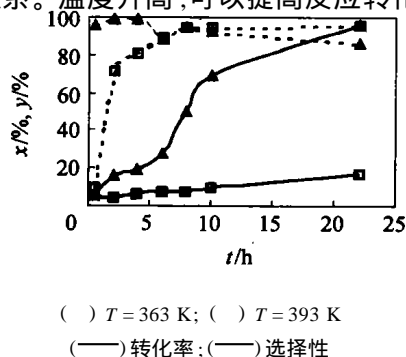


图 4 温度对转化率和选择率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on conversion and selectivity

择性。如果温度过高,会导致催化剂结焦和活性降低。在反应温度为 393 K 时,转化率和选择性均已达到 90 % 以上,因此 393 K 的反应温度较好。

## 3 结 论

(1) 稀释剂二氯甲烷的存在可以提高 CTC 的转化率和生产氯仿的选择性。但综合考虑反应器的利用效率,则稀释剂的存在对转化过程的影响不大。

(2) Pt/ 活性碳毡催化剂对四氯化碳加氢制氯仿具有良好的催化性能。

(3) 温度和压力对催化反应有显著影响。升高温度和压力,可以大大提高反应的转化率和选择率。

(4) 催化剂的活性和选择性随 Pt 载质量的增大而增大。

(5) 在本实验范围内的最佳反应条件下,即反应温度 393 K,氢气压力 4.0 MPa,催化剂中 Pt 的质量分数为 0.8 %,反应时间为 22 h 时,CTC 的转化率和氯仿的选择性均可达到 90 % 以上。

## 参 考 文 献

- [1] 冯拥军,李春喜,徐咏蓝. 四氯化碳作为反应原料的研究进展[J]. 化工进展, 2002, 21: 183 - 184
- [2] 李春喜,汪文川. 四氯化碳过程助剂及其替代技术的应用与发展现状[J]. 氯碱工业, 2000(12): 25 - 28
- [3] Herrick D E, Holder G D, Shah Y T, *et al.* Acceleration of chlorination of alumina using supercritical  $\text{CCl}_4$  [J]. *AIChE J*, 1988, 34(4): 669 - 671
- [4] 吴金亮. 处理四氯化碳的技术方案分析[J]. 氯碱工业, 2000(3): 37 - 38
- [5] 蒋晓原,毛建新,陆维敏,等. 四氯化碳加氢制氯仿 Pt-Pd/C 催化剂的制备与研究[J]. 石油化工, 2000, 29(7): 483 - 485
- [6] Ordonez S, Sastre H, Diez F V. Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 25: 49 - 58
- [7] Zhang Z C, Beard B C. Genesis of durable catalyst for selective hydrodehalogenation of  $\text{CCl}_4$  to  $\text{CHCl}_3$  [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 174: 33 - 39
- [8] Dal Santo V, Dossi C, Recchia S, *et al.* Carbon tetrachloride hydrodechlorination with organometallics based platinum and palladium catalysts on MgO[J]. *J Mol Cat A: Chemical*, 2002, 182 - 183: 157 - 166

(下转第 35 页)

- [8] Antoon M K, Koenig J L. Fourier Transform infrared study of the reversible interaction of water and a crosslinked epoxy matrix [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 1981, 19(10): 1567 - 1575

## Aging mechanism of pultruded carbon fiber/ vinyl ester resin composite used for sucker rods in brine solution

Wang Li-li<sup>1</sup> Yu Yun-hua<sup>1</sup> Yang Xiao-ping<sup>1</sup> Liu Hong-liang<sup>2</sup>

(1. Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. China Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

**Abstract:** The absorption characteristics, the changes in the static mechanical properties and dynamic mechanical thermal properties of the pultruded carbon fiber / vinyl ester (CF/VE) composite, which was used for sucker rod in oil field, were studied as it was immersed in 3 %NaCl aqueous solution at 95 °C. The results show that the composite obeys the Fick's second law in terms of absorption behavior, having an equilibrium moisture content about 0.778 % and a diffusion coefficient of the order of  $4.988 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ , and a decrease in the properties of the composite is very relative to the increase in its moisture content. After the composite had been immersed for 1176 hours, its interlaminar shear strength and flexural strength had a reservation about 63 % and 66 %, respectively. The results of dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and SEM show that changes in properties are caused by swell and plasticization of matrix, interfacial debonding and the microstructure changes of matrix and interface. No chemical changes are found.

**Key words:** carbon fiber; vinyl ester; pultrusion; composite; brine solution; aging

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 20 页)

- [9] Lowry G V, Martin R. Hydrodehalogenation of 1-to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas [J]. Env Sci & Tech, 1999, 33:1905 - 1910
- [10] Delannoy L, Granger P, Leclercq L, et al. Hydrodechlorination of  $\text{CCl}_4$  over group VI transition metal carbides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 37(2): 161 - 173

## Preparation of chloroform via catalytic hydrogenation of carbon tetrachloride

Zhang Ni Lu Gui-wu Li Chun-xi Wang Zi-hao

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Pt/active carbon fiber catalyst was prepared by an impregnation method, and its performance for transforming carbon tetrachloride to chloroform was investigated in a high-pressure static reactor. The effect of temperature, pressure, load of platinum and solvent on the  $\text{CCl}_4$  conversion and selectivity to chloroform was studied experimentally and the results were discussed briefly. Under the optimum conditions of the experiment, such as, at temperature of 393 K,  $\text{H}_2$  pressure of 4.0 MPa, Pt load of 0.8 % and reaction time of 22 h, both the conversion of CTC and the selectivity to  $\text{CHCl}_3$  can exceed 90 %.

**Key words:** carbon tetrachloride; chloroform; catalytic hydrogenation; hydrodechlorination; Pt/active carbon fiber

(责任编辑 云志学)