

学校编码: 10384

分类号__密级__

学号:

UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

磺化活性炭负载型 Au 催化剂应用于乙炔氢 氯化反应的研究

A study of sulfonated activated carbon-supported gold
catalyst for acetylene hydrochlorination

尹 燕

指导教师姓名: 袁友珠 教授, 段新平 博士

企业导师姓名: 鲁文质 高级工程师

企业导师单位: 上海浦景化工技术股份有限公司

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2017 年 05 月

论文答辩时间: 2017 年 05 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**A study of sulfonated activated carbon-supported gold
catalyst for acetylene hydrochlorination**

Yan Yin

Supervisor: Professor Youzhu Yuan
Senior Engineer Wenzhi Lu
Dr. Xinping Duan

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces
and National Engineering Laboratory for Green Chemical
Production of Alcohols-Ethers-Esters
College of Chemistry and Chemical Engineering
Department of Chemical and Biochemical Engineering

Xiamen University

May, 2017

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 前 言	1
1.2 氯乙烯的简介	3
1.2.1 氯乙烯的理化性质.....	4
1.2.2 氯乙烯的用途.....	4
1.2.3 氯乙烯的毒性与防治.....	5
1.3 氯乙烯生产技术	6
1.3.1 乙烯法.....	6
1.3.2 乙烷法.....	8
1.3.3 乙炔法.....	9
1.3.4 “姜钟法”.....	10
1.3.5 其他方法.....	12
1.4 乙炔法催化剂研究现状	12
1.4.1 固相催化剂.....	13
1.4.2 液相催化剂.....	15
1.4.3 离子液体.....	17
1.5 乙炔法金催化剂	17
1.5.1 Au 基催化剂的机理研究.....	17
1.5.2 Au 基催化剂的优化.....	18
1.5.2.1 Au/AC 催化剂的助剂.....	18
1.5.2.2 Au/AC 催化剂的载体.....	19
1.6 研究目的与思路	21
1.7 本论文的主要内容概况	22

参考文献	24
第二章 实验部分	34
2.1 反应原理	34
2.2 实验原料与试剂	34
2.3 仪器与设备	35
2.4 催化剂的制备	36
2.4.1 过二硫酸钾改性 AC 负载型 Au 催化剂制备	36
2.4.2 硫酸改性 AC 负载型金催化剂的制备	37
2.4.3 硫酸改性 AC 负载型 Ru, Pt, Pb, Cu 催化剂制备	37
2.5 催化剂活性评价	38
2.6 产物分析与计算	39
2.7 载体及催化剂表征方法	40
2.7.1 低温 N ₂ 物理吸附 (N ₂ -Adsorption)	40
2.7.2 X 射线荧光光谱 (XRF)	41
2.7.3 拉曼光谱 (Raman).....	41
2.7.4 X 射线粉末衍射 (XRD)	41
2.7.5 透射电子显微镜 (TEM)	41
2.7.6 X 射线光电子能谱 (XPS)	42
2.7.7 热重分析 (TGA)	42
2.7.8 程序升温还原 (H ₂ -TPR)	42
2.7.9 傅里叶红外变换光谱仪 (FT-IR)	43
2.7.10 程序升温脱附 (C ₂ H ₂ -TPD)	43
2.7.11 程序升温脱附 (HCl-TPD)	43
参考文献	44
第三章 磺化活性炭负载型 Au 催化剂的乙炔氢氯化性能	45
3.1 引言	45
3.2 结果与讨论	46
3.2.1 过二硫酸钾改性 AC 负载型 Au 催化剂	46
3.2.2 硫酸改性 AC 负载型 Au 催化剂	48

3.2.3 硫酸改性 AC 负载型 Ru, Pt, Pb, Cu 催化剂	51
3.3 本章小结	52
参考文献	54
第四章 磺化活性炭负载型 Au 催化剂的结构表征.....	56
4.1 引言	56
4.2 结果与讨论	56
4.2.1 N ₂ 吸附-脱附分析	56
4.2.2 FT-IR 表征.....	57
4.2.3 Raman 表征	58
4.2.4 XRD 表征分析	59
4.2.5 TEM 表征	63
4.2.6 XPS 表征	64
4.2.7 H ₂ -TPR 表征.....	66
4.2.8 TG 表征	67
4.2.9 HCl 和 C ₂ H ₂ -TPD	68
4.2.10 不同硫物种与转化率和失活率的关联.....	70
4.3 本章小结	72
参考文献	73
第五章 碳材料负载 Au 催化剂的理论研究与构效关联	76
5.1 引言	76
5.2 乙炔氢氯化反应机理研究的文献分析	76
5.3 磺化 AC 负载 Au 催化剂上乙炔氢氯化的理论计算和讨论	81
5.3.1 磺化 AC 的表面官能团组成和其稳定性	81
5.3.2 磺化 AC 负载 Au 的活性中心组成和结构	82
5.4 磺化 AC 负载 Au 催化剂的乙炔氢氯化反应机理	85
5.5 小结	93
参考文献	94
第六章 结论.....	96

硕士期间发表论文目录.....	98
致 谢.....	99

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 General Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Introduction of vinyl chloride	3
1.2.1 The physical and chemical properties of vinyl chloride	4
1.2.2 The application of vinyl chloride	4
1.2.3 The toxicity and prevention of vinyl chloride	5
1.3 The production technology of vinyl chloride	6
1.3.1 Ethane oxychlorination	6
1.3.2 Ethane process	8
1.3.3 Hydrochlorination of acetylene	9
1.3.4 “Jiangzhong method”	10
1.3.5 Other method	12
1.4 Process of catalyst for acetylene hydrochlorination	12
1.4.1 Solid catalysis system	13
1.4.2 Liquid catalysis system	15
1.4.3 Ionic liquid catalysis system	17
1.5 Gold-base catalyst for hydrochlorination of acetylene	17
1.5.1 Research on mechanism of gold catalyst	17
1.5.2 Research on optimization of gold catalyst	18
1.5.2.1 Assistant of Au/AC catalysts	18
1.5.2.2 Support of Au/AC catalysts	19
1.6 Objectives of This Thesis	21
1.7 Main outline	22

References	24
Chapter 2 Experimental	34
2.1 Reaction mechanism	34
2.2 Experimental materials	34
2.3 Instrument and equipment	35
2.4 Catalyst preparation	36
2.4.1 Gold catalyst preparation on the AC.....	36
2.4.2 AC supported gold catalysts preparation with sulfuric acid modification...	37
2.4.3 Catalysts preparation of other metals.....	37
2.5 Activity evaluation of catalyst	37
2.6 Analysis and Calculation of Production	39
2.7 Carrier and catalysts characterization methods	40
2.7.1 Lower temperature N ₂ -Adsorption/desorption.....	40
2.7.2 X-ray fluorescence (XRF)	41
2.7.3 Raman spectrum (Raman).....	41
2.7.4 Power X-ray diffraction (XRD)	41
2.7.5 Transmission electron microscope (TEM)	41
2.7.6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	42
2.7.7 Thermogravimetric analysis (TGA)	42
2.7.8 Temperature programmed reduction (H ₂ -TPR)	42
2.7.9 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR).....	43
2.7.10 C ₂ H ₂ -TPD.....	43
2.7.11 HCl-TPD	43
References	44
Chapter 3 Acetylene hydrogenation Catalytic performance of Sulfonated activated carbon supported Au catalyst	45
3.1 Introduction	45
3.2 Results and discussion	46
3.2.1 Potassium peroxydisulfate modified AC-supported Au catalyst	46

3.2.2 Sulfuric acid modified AC supported Au catalyst.....	48
3.2.3 Sulfuric acid modified AC supported Ru, Pt, Pb, Cu catalyst	51
3.3 Conclusion	52
References.....	54
Chapter 4 Structural characterization of sulfonated activated carbon supported Au catalysts	56
4.1 Introduction.....	56
4.2 Discussion.....	56
4.2.1 BET	56
4.2.2 FT-IR.....	57
4.2.3 Raman	58
4.2.4 XRD	59
4.2.5 TEM	63
4.2.6 XPS	63
4.2.7 H ₂ -TPR.....	66
4.2.8 TG	67
4.2.9 HCl-TPD and C ₂ H ₂ -TPD.....	68
4.2.10 Different sulfur species for hydrochlorination	70
4.3 Conclusions.....	72
References.....	73
Chapter 5 Theoretical study on structure and structure-related of Au catalyst supported on Carbon material	76
5.1 Introduction.....	76
5.2 Literature analysis on the reaction mechanism for ethyne hydrochlorination	76
5.3 Theoretical calculation and discussion.....	81
5.3.1 Surface functional groups and their stability of sulfonated AC.....	81
5.3.2 The active sites and structure of sulfonated AC-support Au catalysts.....	82
5.4 Reaction mechanism of sulfonated AC-supported Au catalysts for ethyne	

hydrochlorination	85
5.5 Conclusions	93
References	94
Chapter 6 Conclusions	96
List of Publication	98
Acknowledgement	99

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库