碳负载二价金属催化剂 RCl_2/C 催化氯乙烯合成反应机理

陈晓¹, 李凯¹, 刘柳斜^{1*}, 王薇¹, 李来才^{1*}, 田安民²

1. 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066

2. 四川大学化学学院, 成都 610064

*通讯作者, E-mail: llx@sicnu.edu.cn; lilcmail@163.com

收稿日期: 2017-12-19; 接受日期: 2018-01-30; 网络版发表日期: 2018-04-10

四川省自然科学基金(编号: 2014JY0099)资助项目

摘要 聚氯乙烯具有诸多性能, 在工业中应用广泛. 聚氯乙烯是由氯乙烯单体发生聚合反应而制得的, 氯乙烯工业生产过程涉及催化剂活性、催化剂载体以及催化剂中毒效应的相关研究. 本文利用石墨烯模拟活性炭结构表面的活性位, 研究了不同二价金属催化剂 RCl_2/C ($\text{R}=\text{Hg}^{2+}$ 、 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+}) 在碳负载条件下对乙炔氢氯化反应的催化机理以及可行的反应通道. 通过比较不同路径的速控步骤的活化能大小, 确定了最优反应通道, 同时也发现了新频的反应通道. 进一步分析了每种催化剂的催化活性与其微观特性之间的关系, 以及反应活化能与催化剂能隙的关系. 此外, 还考察了系列催化剂的中毒效应, 通过综合比较系列催化剂的作用特征, 从理论上对氯乙烯合成催化剂进行了优化, 也为氯乙烯工业生产提供了有益的信息.

关键词 氯乙烯, 石墨烯, 反应机理, 密度泛函理论, 活化能

1 引言

氯乙烯是工业上生产聚氯乙烯的重要单体^[1,2]. 聚氯乙烯具有诸多性能, 近年来, 其生产产量逐渐上升. 目前工业上制备氯乙烯的方法主要包括乙烷氧氯化法、乙烯氧氯化法和乙炔氢氯化法. 由于我国石油储蓄量少, 煤矿资源丰富, 工业上主要采用乙炔氢氯化法制得氯乙烯^[3,4]. 但现有的工业反应过程中使用的催化剂氯化汞易挥发且生物毒性大, 对人体健康和环境具有很大的危害. 开发无汞催化剂以替代氯化汞显得

尤其重要.

目前, 无汞催化剂已经被大量研究^[5,6], Kiyonori^[7]研究了近20种活性炭负载含氯金属催化剂催化乙炔氢氯化反应的催化活性, 并寻找了乙炔转化生成氯乙烯的转换率与电子亲和势之间的关系. 研究发现, 活性炭负载含氯金属催化剂催化乙炔氢氯化反应生成氯乙烯的转换率分为两种: 其中一种乙炔转化生成氯乙烯的转换率随着电子亲和势的增高而增高; 另外一种傅-克酰基化型催化剂随着电子亲和势的降低而降低. Davies等^[8]研究了活性炭负载含氯金属催化剂和标准电

引用格式: Chen X, Li K, Liu L, Wang W, Li L, Tian A. Mechanism of synthesis of vinyl chloride catalyzed by carbon load bivalent metal catalyst RCl_2/C : a density functional theoretical study. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 759–768, doi: 10.1360/N032017-00212

极电势之间的关系, 得到了不同催化剂催化乙炔和氯化氢生成氯乙烯的催化性能, 其催化活性强度顺序为 $\text{Pd}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$, 同时也发现Au催化剂在催化乙炔生成氯乙烯的过程中也有很好的催化活性^[9-14]. 对于Pt系催化剂, Mitchenko等^[15]研究了 K_2PtCl_4 以及 K_2PtCl_6 在催化乙炔和氯化氢生成氯乙烯中的催化活性, 研究表明, 该催化剂能够完全催化乙炔和氯化氢生成氯乙烯, 催化活性极高. K_2PtCl_4 以及 K_2PtCl_6 盐溶液中有自由移动的 Pt^{2+} 离子和 Pt^{4+} 离子, 乙炔能够与 Pt^{2+} 和 Pt^{4+} 反应生成配合物, 从而使反应进行. 同样, Mitchenko等^[16]研究了其催化性能, 也发现 Pt^{2+} 和 Pt^{4+} 在反应中相互促进. 对于Cu和Bi系催化剂, 邓国才等^[17]制备了三元金属催化剂, 在乙炔氢氯化反应中, 催化乙炔生成氯乙烯的转化率与氯乙烯单体的选择性均较好, 但因为三元金属催化剂组分 SnCl_2 的挥发性比较强, 在催化过程中易于失去活性, 反应不能进行. 本文研究了在活性炭上二价金属催化剂 HgCl_2 、 PdCl_2 、 CuCl_2 、 CdCl_2 、 MgCl_2 、 PtCl_2 对乙炔氢氯化的反应机理, 比较不同路径的速控步骤的活化能大小, 分析每种催化剂活性与其微观特性关系, 希望能为氯乙烯工业生产中绿色环保催化剂的优化提供理论信息.

2 计算方法

文献表明^[18-20], 活性炭由取向混乱的石墨微晶组成, 主体仍为石墨烯的层状结构, 即石墨烯的(001)面. 通过构建(5×5)的石墨烯晶体的超晶胞用以模拟活性炭结构. 相关石墨烯晶体结构的计算模型如图1所示. 本文研究采用Materials Studio软件中的Dmol³程序包^[21]完成, 计算模型选取双层石墨烯结构, 晶格常数为: $a=b=12.3 \text{ \AA}$, $c=19.4 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=60^\circ$. 在研究中, 我们使用周期性边界条件, 并固定了下层的碳原子, 使用16 Å的真空层将石墨烯晶体中上层碳原子充分优化. 实验参数主要有广义梯度近似的GGA-PBE^[22]描述相关函数; 核电子使用Dolg等^[23]和Bergner等^[24]发明的ECP进行描述; 用可极化的DNP^[25]基组对原子轨道基组进行描述. 截断半径的大小定为3.7 Å. 自洽迭代收敛的能量标准设为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ Ha}$. 各能量的收敛标准定为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ Ha}$, 力的误差设为0.002 Ha/Å. 采用LST/QST^[26]方法找寻反应中的过渡态, 并通过频率分析和以NEB^[27]为基础的最小能量路径(MEP)验证所得到的

图1 石墨烯晶体结构(网络版彩图)

Figure 1 The crystal structure of graphene (color online).

过渡态的结构.

3 计算结果

本文分别研究了 RCl_2/C ($\text{R}=\text{Hg}^{2+}$ 、 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+}) 在碳负载条件下, 乙炔与氯化氢反应生成氯乙烯的反应机理, 研究了3条不同的催化反应路径的催化机理. 路径1与赵璞君等^[28]研究的石墨烯负载氯化铜作为催化剂, 催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯的反应机理相同; 路径2与路径3是我们新发现的机理. 在路径2和路径3中, 催化剂 RCl_2/C 中的配体Cl原子没有参与反应过程.

3.1 催化路径1

在催化路径1中, 首先二价金属催化剂 RCl_2 吸附在石墨烯载体上, 其次二价金属催化剂 RCl_2 中的活性中心R和乙炔的碳碳三键配位形成稳定中间体M1, 中间体M1中催化剂上的一个Cl原子靠近乙炔中的C原子, 通过过渡态TS1逐步形成中间体M2 (图2). 中间体M2吸附HCl即形成中间体M3. 在中间体M3中, HCl分子中的H原子逐渐靠近乙炔的C原子, 而HCl分子中Cl原子则逐渐靠近中心原子R, 经过渡态TS2生成氯乙烯

图2 路径1中M1生成M2的过程(网络版彩图)

Figure 2 The process of M1 producing M2 in path 1 (color online).

(即产物P), 在此催化反应过程中催化剂配位原子参与了反应过程. 表1中列出了系列催化剂反应过程中分子几何结构参数. 在碳负载条件下, 当催化剂分别为

HgCl₂、PdCl₂、CuCl₂、CdCl₂、MgCl₂、PtCl₂时, 在过渡态TS1中Cl(2)原子逐渐远离活性中心R原子与C(4)原子靠近. TS1中Cl(2)-R的键长分别由0.233、0.231、

表 1 路径1反应过程各驻点构型参数

Table 1 The optimized geometry configurations of each stationary point in the reaction path 1

R	化合物	键长 (nm)								
		C(3)-R	C(4)-R	Cl(2)-R	Cl(2)-C(4)	C(3)-R	C(4)-R	Cl(3)-H(1)	Cl(3)-R	C(3)-H(1)
Hg ²⁺	M1	0.387	0.399	0.233	0.372	0.329	0.326			
	TS1	0.419	0.410	0.264	0.245	0.234	0.298			
	M2	0.412	0.414	0.352	0.174	0.208	0.304			
	M3	0.410	0.414			0.208		0.130	0.380	0.405
	TS2	0.423	0.420			0.248		0.163	0.275	0.160
	P	0.395	0.403			0.435		0.343	0.232	0.109
Pd ²⁺	M1	0.392	0.392	0.231	0.309	0.216	0.216			
	TS1	0.347	0.303	0.287	0.238	0.201	0.247			
	M2	0.316	0.239	0.353	0.174	0.197	0.297			
	M3	0.280	0.281			0.197		0.132	0.427	0.443
	TS2	0.271	0.279			0.299		0.220	0.319	0.264
	P	0.279	0.287			0.389		0.298	0.231	0.109
Cu ²⁺	M1	0.395	0.410	0.214	0.325	0.210	0.210			
	TS1	0.401	0.410	0.280	0.242	0.194	0.250			
	M2	0.407	0.411	0.345	0.175	0.188	0.291			
	M3	0.403	0.429			0.190		0.133	0.264	0.306
	TS2	0.402	0.424			0.309		0.139	0.247	0.198
	P	0.397	0.418			0.441		0.278	0.210	0.109
Cd ²⁺	M1	0.360		0.234	0.354	0.292	0.288			
	TS1	0.361		0.289	0.254	0.240	0.284			
	M2	0.363		0.346	0.176	0.211	0.304			
	M3	0.369				0.212		0.132	0.301	0.339
	TS2	0.412				0.229		0.152	0.265	0.155
	P	0.367				0.291		0.466	0.231	0.109
Mg ²⁺	M1	0.358		0.223	0.339	0.254	0.253			
	TS1	0.338		0.249	0.234	0.219	0.260			
	M2	3.300		0.266	0.184	0.210	0.272			
	M3	0.360				0.211		0.137	0.251	0.299
	TS2	0.406				0.305		0.264	0.220	0.110
	P	0.371				0.354		0.440	0.221	0.109
Pt ²⁺	M1	0.372		0.232	0.316	0.209	0.209			
	TS1	0.328		0.291	0.237	0.198	0.256			
	M2	0.291		0.353	0.174	0.197	0.301			
	M3	0.362				0.197		0.136	0.345	0.325
	TS2	0.395				0.203		0.254	0.253	0.159
	P	0.357				0.415		0.331	0.224	0.109

0.214、0.234、0.223、0.232 nm被拉伸到0.264、0.287、0.280、0.289、0.249、0.291 nm, 而 $\text{Cl}(2)-\text{C}(4)$ 键距分别由0.372、0.309、0.326、0.354、0.339、0.316 nm缩短至0.245、0.238、0.242、0.254、0.234、0.237 nm, 有成键的趋势. 过渡态 TS1 为四元环结构, 通过频率分析只有一个虚频, 系列催化剂的虚频分别为321、264、270、928、213、283 i cm^{-1} , 根据过渡态理论判据, 我们所得的过渡态是真实的. 当催化剂分别为 HgCl_2 、 PdCl_2 、 CuCl_2 、 CdCl_2 、 MgCl_2 、 PtCl_2 时, 经过过渡态 TS1 反应的能垒分别为: 23.96、5.36、14.23、21.24、17.39、12.53 kcal mol^{-1} , 由中间体 $\text{M1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow$ 中间体 M2 反应过程, 只有催化剂为 MgCl_2 和 PtCl_2 时, 反应为吸热反应, 其他为放热反应过程.

中间体 M3 经过过渡态 TS2 生成氯乙烯的过程如图3所示. 当碳负载催化剂分别为 HgCl_2 、 PdCl_2 、 CuCl_2 、 CdCl_2 、 MgCl_2 、 PtCl_2 时, 在过渡态 TS2 中 $\text{C}(3)-\text{R}$ 的键长分别由0.208、0.197、0.190、0.212、0.211、0.197 nm被拉伸到0.248、0.299、0.309、0.229、0.305、0.203 nm, $\text{Cl}(3)-\text{H}(1)$ 的键长分别由0.130、0.132、0.133、0.132、0.137、0.136 nm增长到0.163、0.220、0.139、0.152、0.264、0.254 nm, $\text{Cl}-\text{H}$ 键有断裂的趋势; 而 $\text{C}(3)-\text{H}(1)$ 和 $\text{Cl}(3)-\text{R}$ 的键长缩短, $\text{C}(3)-\text{H}(1)$ 和 $\text{Cl}(3)-\text{R}$ 键有成键趋势, 过渡态 TS2 也是五元环结构. 通过频率分析, 过渡态 TS2 只有一个虚频, 系列催化剂作用对应的过渡态虚频分别为1470、468、858、361、237、468 i cm^{-1} , 根据过渡态理论判据, 过渡态 TS2 是真实的. 当催化剂分别为 HgCl_2 、 PdCl_2 、 CuCl_2 、 CdCl_2 、 MgCl_2 、 PtCl_2 时, 经过过渡态 TS2 反应的能垒分别为: 30.49、9.94、14.54、33.36、12.34、13.58 kcal mol^{-1} . 中间体 M3 经过过渡态 TS2 形成产物 P 的过程反应热分别为: -16.01、-29.46、-27.99、-23.59、-30.07、6.77 kcal mol^{-1} , 只有 PtCl_2 催化作用下该反应为吸热反应, 其他均为放热反应过程.

3.2 催化路径2

在路径2中, 首先二价金属催化剂 RCl_2 吸附在石墨烯载体上, 生成碳负载催化载体 RCl_2/C , 然后二价金属催化剂 RCl_2 中的活性中心 R 原子分别与乙炔中的碳碳三键以及氯化氢配位形成中间体 Me , 中间体 Me 中的 Cl 原子和 H 原子逐步靠近乙炔两端的 C 原子, 通过过渡态 TS 形成氯乙烯(即产物 P), 此过程是一步催化完成,

如图4所示. 表2中列出了系列催化剂催化反应过程分子的几何结构参数. 当催化剂为 HgCl_2 、 PdCl_2 、 CuCl_2 、 CdCl_2 、 MgCl_2 、 PtCl_2 时, 通过频率分析, 过渡态 TS 只有一个虚频, 分别为126、54、375、215、205、146 i cm^{-1} , 根据过渡态理论判据所得过渡态是真实的. 碳负载催化剂分别为 HgCl_2 、 PdCl_2 、 CuCl_2 、 CdCl_2 、 MgCl_2 、 PtCl_2 时, TS 中 $\text{Cl}(3)-\text{H}(3)$ 的键长分别由0.130、0.230、0.131、0.130、0.136、0.131 nm增长至0.402、0.319、0.266、0.378、0.427、0.361 nm, $\text{Cl}-\text{H}$ 键有断裂的趋势; 而 $\text{Cl}(1)-\text{C}(3)$ 分别由0.369、0.369、0.322、0.370、0.335、0.306 nm缩短至0.327、0.329、0.282、0.335、0.313、0.303 nm, $\text{C}(4)-\text{H}(3)$ 分别由0.415、0.414、0.381、0.414、0.378、0.437 nm缩短至0.232、0.257、0.296、0.258、0.218、0.250 nm, $\text{Cl}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键有成键的趋势, 生成产物. 过渡态 TS 也是个五元环结构. 系列催化剂 RCl_2/C ($\text{R}=\text{Hg}^{2+}$ 、 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pt^{2+})经过过渡态 TS 生成产物的能垒分别为: 8.27、9.89、24.02、15.31、18.11、36.30 kcal mol^{-1} . 以催化路径2进行的催化反应过程, 均为放热反应过程. 上述催化剂催化反应过程的焓变分别为: -32.14、-34.39、-28.90、-30.55、-24.21、-11.81 kcal mol^{-1} .

3.3 催化路径3

在催化反应路径3中, 反应起始是二价金属催化剂 RCl_2 吸附在石墨烯载体上生成 RCl_2/C . 然后二价金属催化剂 RCl_2 中的活性中心 R 原子分别与乙炔中的碳碳

图3 路径1中 M3 生成 P 的过程(网络版彩图)

Figure 3 The process of M3 producing P in path 1 (color online).

图4 路径2中 Me 生成 P 的过程(网络版彩图)

Figure 4 The process of Me producing P in path 2 (color online).

表 2 路径2反应过程各驻点构型参数

Table 2 The optimized geometry configurations of each stationary point in the reaction path 2

化合物	化学键 (nm)	R					
		Hg ²⁺	Pd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Mg ²⁺	Pt ²⁺
Me	Cl(1)-R	0.233	0.232	0.215	0.232	0.222	0.225
	Cl(3)-H(3)	0.130	0.130	0.131	0.130	0.136	0.131
	Cl(1)-C(3)	0.369	0.369	0.322	0.370	0.335	0.306
	C(4)-H(3)	0.415	0.414	0.381	0.414	0.378	0.437
TS	Cl(1)-R	0.235	0.235	0.218	0.235	0.225	0.230
	Cl(3)-H(3)	0.402	0.349	0.266	0.378	0.427	0.361
	Cl(1)-C(3)	0.327	0.329	0.282	0.335	0.313	0.303
	C(4)-H(3)	0.232	0.257	0.296	0.258	0.218	0.250
P	Cl(1)-R	0.325	0.253	0.302	0.302	0.258	0.312
	Cl(3)-H(3)	0.551	0.543	0.532	0.552	0.541	0.543
	Cl(1)-C(3)	0.175	0.177	0.174	0.176	0.178	0.174
	C(4)-H(3)	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109

三键以及氯化氢配位形成中间体**Me**。这一步反应过程与路径2相同, 中间体**Me**中的H原子逐步靠近乙炔中的C原子, 经过TS_A逐步形成中间体**Me1**, 反应过程如图5所示。中间体**Me1**中Cl原子逐步靠近乙炔另一个C原子, 经过过渡态TS_B生成氯乙烯(产物**P**), 反应过程如图6所示。表3中列出了系列催化剂催化反应过程分子几何结构参数。当催化剂RCl₂/C (R=Hg²⁺、Pd²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Mg²⁺、Pt²⁺)时, 其中H(3)原子逐渐远离Cl(3)原子, 逐渐靠近C(4)原子, TS_A中Cl(3)-H(3)的键长分别由0.130、0.130、0.131、0.130、0.136、0.131 nm增长至0.251、0.131、0.184、0.202、0.224、0.137, 而Cl(3)-R分别由0.342、0.341、0.347、0.339、0.259、0.475 nm缩短至0.261、0.297、0.238、0.251、0.241、0.265 nm。C(4)-H(3)分别由0.415、0.414、0.381、0.414、0.378、0.437 nm缩短至0.116、0.233、0.126、0.123、0.116、0.194 nm, 完成了H迁移过程。在此过程中, 不同催化剂HgCl₂、PdCl₂、CuCl₂、CdCl₂、MgCl₂、PtCl₂催化反应过程所需活化能垒分别为: 35.51、3.56、25.11、26.64、27.59、26.65 kcal mol⁻¹。

在图6所示的反应过程中, 中间体**Me1**中Cl(1)原子逐步靠近乙炔另一端C原子, 经过过渡态TS_B生成氯乙烯(产物**P**)。当催化剂为HgCl₂、PdCl₂、CuCl₂、CdCl₂、MgCl₂、PtCl₂时, 通过频率分析, 过渡态TS_B只有一个虚频, 分别为347、382、383、269、288、

图 5 路径 3 中Me生成Me1的过程(网络版彩图)

Figure 5 The process of Me producing Me1 in path 3 (color online).

图 6 路径 3 中Me1生成P的过程(网络版彩图)

Figure 6 The process of Me1 producing P in path 3 (color online).

281 i cm⁻¹, 根据过渡态理论判据所得过渡态都是真实的。在RCl₂/C (R=Hg²⁺、Pd²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Mg²⁺、Pt²⁺)系列催化剂作用下, 过渡态TS_B中Cl(1)-R的键长分别由0.239、0.228、0.216、0.242、0.229、0.228 nm增长到0.249、0.234、0.222、0.256、0.233、0.229 nm, C(3)-R的键长分别由0.336、0.325、0.327、0.332、0.325、0.325 nm增长至0.353、0.334、0.341、0.343、0.329、0.344 nm, 说明生成产物过程同时远离

表 3 路径3反应过程各驻点构型参数

Table 3 The optimized geometry configurations of each stationary point in the reaction path 3

化合物	化学键 (nm)	R					
		Hg^{2+}	Pd^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Mg^{2+}	Pt^{2+}
Me	Cl(3)-R	0.342	0.341	0.347	0.339	0.259	0.475
	Cl(3)-H(3)	0.130	0.130	0.131	0.130	0.136	0.131
	C(4)-R	0.320	0.317	0.216	0.316	0.256	0.208
	C(4)-H(3)	0.415	0.414	0.381	0.414	0.378	0.437
TS_A	Cl(3)-R	0.261	0.297	0.238	0.251	0.241	0.265
	Cl(3)-H(3)	0.251	0.131	0.184	0.202	0.224	0.137
	C(4)-R	0.330	0.318	0.306	0.320	0.295	0.324
	C(4)-H(3)	0.116	0.233	0.126	0.123	0.116	0.194
Me1	Cl(1)-R	0.239	0.228	0.216	0.242	0.229	0.228
	Cl(1)-C(3)	0.366	0.354	0.327	0.352	0.342	0.356
	C(3)-H(1)	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108
	C(3)-R	0.336	0.325	0.327	0.332	0.325	0.325
TS_B	Cl(1)-R	0.249	0.234	0.222	0.256	0.233	0.229
	Cl(1)-C(3)	0.302	0.295	0.291	0.312	0.309	0.286
	C(3)-H(1)	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.106
	C(3)-R	0.353	0.334	0.341	0.343	0.329	0.344
P	Cl(1)-R	0.338	0.255	0.329	0.313	0.261	0.258
	Cl(1)-C(3)	0.174	0.175	0.173	0.176	0.177	0.175
	C(3)-H(1)	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109
	C(3)-R	0.409	0.363	0.401	0.387	0.352	0.365

催化剂。而Cl(1)-C(3)分别由0.366、0.354、0.327、0.352、0.342、0.356 nm缩短至0.302、0.295、0.291、0.312、0.309、0.286 nm,说明Cl-C键有成键趋势,过渡态 TS_B 为五元环结构。

3.4 能量分析

表4中列出了3条不同催化反应路径各步反应活化能,3条不同催化反应路径的各步反应能级示意图如图7所示。比较 HgCl_2/C 和 CdCl_2/C 催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯3条反应通道控制步骤反应活化能大小,反应沿通道2进行所需活化能最低(分别为8.27和15.31 kcal mol⁻¹),所以 HgCl_2/C 和 CdCl_2/C 催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯是一步加成完成的(沿反应通道2进行); PdCl_2/C 催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯3条反应通道活化能比较,反应沿通道3进行,反应控制步骤为 $\text{Me1} \rightarrow \text{TS}_\text{B}$ (活化能为6.69 kcal mol⁻¹); CuCl_2/C 和

MgCl_2/C 催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯3条反应通道控制步骤反应活化能较小的反应通道为反应通道1,其控制步骤反应活化能大小分别为14.54和17.39 kcal mol⁻¹,但反应控制步骤不同,即 CuCl_2/C 催化反应控制步骤为 $\text{M3} \rightarrow \text{TS2}$, MgCl_2/C 催化反应控制步骤为 $\text{M1} \rightarrow \text{TS1}$ 。综合比较 RCl_2/C ($\text{R}=\text{Hg}^{2+}$ 、 Pd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mg^{2+})系列催化剂作用下,乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯3条反应通道控制步骤反应活化能,反应控制步骤需活化能大小顺序为: $\text{PdCl}_2<\text{HgCl}_2<\text{CuCl}_2<\text{CdCl}_2<\text{MgCl}_2$,活化能越小催化剂活性越强。Hutchings等^[12]研究报道的系列催化剂催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯反应,得到系列催化剂催化活性强弱关系,我们的研究结果与实验结果一致。

经过研究 PtCl_2/C 催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯的3条不同反应通道活化能大小的比较可知,反应沿通道1进行相对易于发生,其反应通道控制步骤为

表 4 反应各步骤的活化能

Table 4 The reaction activation energies

活化能 (kcal mol ⁻¹)	路径1	路径2	路径3
RCl ₂	M1→TS1	M3→TS2	Me→TS
HgCl ₂	23.96	30.49	8.27
PdCl ₂	5.36	9.94	9.89
CuCl ₂	14.23	14.54	24.02
CdCl ₂	21.24	33.36	15.31
MgCl ₂	17.39	12.34	18.11
PtCl ₂	12.53	13.58	36.30
	Me1→TS _A	Me1→TS _B	
	35.51	10.20	
	3.56	6.69	
	25.11	0.36	
	26.64	1.78	
	27.59	1.75	
	26.65	6.21

图 7 各步骤的反应能级图(网络版彩图)

Figure 7 The diagram of relative energies along the channels (color online).

M3→TS2 (活化能: 13.58 kcal mol⁻¹), 反应所需的活化能也很小, 所以我们预测催化剂PtCl₂/C对乙炔反应生成氯乙烯也有很好的催化性能, 这与文献^[15,16,29-31]报道的结论相符. 通过系列催化剂反应机理的研究, 不同催化剂催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯可行反应通道是不同的, 即不同催化剂催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯有着不同的可行反应机理. 我们发现, 乙炔和

氯化氢反应生成氯乙烯催化反应路径2和3是真实存在的, 发现了新频反应通道, 为实验科学提供更多催化剂使用信息.

同时, 我们计算了系列催化剂PdCl₂、HgCl₂、CuCl₂、CdCl₂、MgCl₂碳负载RCl₂/C稳定结构的能隙值, 希望能揭示催化剂活性更多的微观信息. HgCl₂、PdCl₂、CuCl₂以中空位的方式吸附在石墨烯的表面最

表 5 乙炔和氯乙烯在催化剂 RCl_2/C 上的吸附能 E_{ad} **Table 5** The adsorption energies of acetylene and vinyl chloride on catalyst RCl_2/C

E_{ad} (kcal mol ⁻¹)	HgCl ₂ /C	PdCl ₂ /C	CuCl ₂ /C	CdCl ₂ /C	MgCl ₂ /C	PtCl ₂ /C
C ₂ H ₂	-11.22	-28.21	-65.37	-31.98	-42.85	-58.02
C ₂ H ₃ Cl	-8.74	-49.08	-63.49	-26.29	-37.24	-44.15

稳定, 而 CdCl_2 、 MgCl_2 、 PtCl_2 以顶位吸附的方式吸附在石墨烯的表面相对稳定. 催化剂吸附在石墨烯表面稳定结构 RCl_2/C ($\text{R}=\text{Pd}^{2+}$ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mg^{2+})的能隙计算结果分别为: 0.001、0.064、0.065、0.067、0.068 eV. 相对于石墨烯的能隙值, 我们的计算结果为0.98 eV, 其能隙值均减小.

系列催化剂碳负载稳定结构能隙值大小为: $\text{PdCl}_2 < \text{HgCl}_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CdCl}_2 < \text{MgCl}_2$, 而我们通过反应机理研究得出的各催化剂催化乙炔氯乙烯化的催化活性强度关系为: $\text{PdCl}_2 > \text{HgCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{MgCl}_2$. 实验研究系列催化剂活性大小顺序, 对应能隙, 可见碳负载 RCl_2/C 催化剂的活性与能隙有关联, 催化性能随着能隙值的增大而逐渐降低. 此结果与文献^[7]报道的类似. PtCl_2/C 的能隙值(0.035 eV)也较小, 实验也报道了 PtCl_2 对催化乙炔反应生成氯乙烯也有很好的催化性能^[15].

表5给出了反应物乙炔、产物氯乙烯吸附在催化剂 RCl_2/C 上的吸附能. 当催化剂为 PdCl_2/C 时, 产物氯乙烯在催化剂 PdCl_2/C 上的吸附能相对于反应物乙炔在催化剂 PdCl_2/C 上的吸附能增大, 产物不易从催化剂表面脱附, 导致反应的活性位点减少, 催化剂在乙炔反应生成产物氯乙烯的过程中, 催化剂 PdCl_2 会部分失活. 表5中数据显示, 其他催化剂在乙炔反应生成产物氯乙烯的过程中, 氯乙烯在催化剂上的吸附能减小, 催化剂

对产物的脱附性能比较好, 不易造成催化反应过程中反应活性位点被产物过多占据, 而使得催化剂不易失活.

4 结论

本文采用从头算方法研究了不同二价金属催化剂 RCl_2/C ($\text{R}=\text{Hg}^{2+}$ 、 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+}) 在碳负载条件下, 催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯的微观反应机理. 系列催化剂 RCl_2/C ($\text{R}=\text{Hg}^{2+}$ 、 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+}) 在碳负载条件下催化乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯存在3条不同的反应路径. 通过比较每条反应路径速控步骤活化能大小, 确定每种催化剂的最优反应通道. 综合比较每种催化剂的最优反应通道速控步骤活化能大小, 得到了系列催化剂的催化性能. 对乙炔和氯化氢反应生成氯乙烯反应而言, 催化剂性能强弱关系为: $\text{PdCl}_2 > \text{HgCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{MgCl}_2$, 与实验结论一致. 此外, 还研究了系列催化剂的催化性能与其碳负载稳定结构能隙之间的关系, 可以得出, 能隙越小催化剂 RCl_2/C 催化性能越强. 同时讨论了在乙炔和氯化氢催化反应生成氯乙烯反应过程中, 催化剂失活和催化剂中毒特征, 为该反应催化剂的优化使用提供理论依据.

参考文献

- Zhang H, Dai B, Li W, Wang X, Zhang J, Zhu M, Gu J. *J Catal*, 2014, 316: 141–148
- Pan ZR, Luo YW, Weng ZX, Huang ZM. *Sci China Ser B*, 1994, 24: 921–929 (in Chinese) [潘祖仁, 罗英武, 翁志学, 黄志明. 中国科学B辑: 化学, 1994, 24: 921–929]
- Keane DP, Stobaugh RB, Townsend PL. *Hydrocarb Process*, 1973, 52: 99–110
- McPherson RW, Starks CM, Fryar GJ. *Hydrocarb Process*, 1979, 3: 75–88
- Li HH, Li J, Wu TX. *Polyvinyl Chloride*, 2011, 39: 5–10 (in Chinese) [李红海, 李婧, 吴天祥. 聚氯乙烯, 2011, 39: 5–10]
- Wang X, Wu J, Liu Z. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 496–499
- Kiyonori S. *Chem Lett*, 1975, 3: 219–220
- Davies CJ, Miedziak PJ, Brett GL, Hutchings GJ. *Chin J Catal*, 2016, 37: 1600–1607

- 9 Nkosi B, Coville NJ, Hutchings GJ. *J Chem Soc Chem Commun*, 1988, 1: 71–72
- 10 Nkosi B. *J Catal*, 1991, 128: 366–377
- 11 Zhi LX, Li Y, Tang HD, Liu HZ, Pei WJ. *Chem React Engineer Technol*, 2015, 31: 343–351 (in Chinese) [支林轩, 李瑛, 唐浩东, 刘华章, 裴文俊. *化学反应工程与工艺*, 2015, 31: 343–351]
- 12 Hutchings GJ, Haruta M. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 291: 2–5
- 13 Hutchings GJ. *Top Catal*, 2008, 48: 55–59
- 14 Nkosi B, Coville NJ, Hutchings GJ. *Appl Catal*, 1988, 43: 33–39
- 15 Mitchenko SA, Khomutov EV, Shubin AA, Shul'ga YM. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, 212: 345–352
- 16 Mitchenko SA, Krasnyakova TV, Mitchenko RS, Korduban AN. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 275: 101–108
- 17 Deng GC, Wu BX, Li TS, Liu GD, Wang LF, Zhou W, Chen RT. *Polyvinyl Chloride*, 1994, 6: 5–8 (in Chinese) [邓国才, 吴本湘, 李同树, 刘光大, 王丽芳, 周伟, 陈荣悌. *聚氯乙烯*, 1994, 6: 5–8]
- 18 Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. *Carbon*, 1999, 37: 1379–1389
- 19 McDougall GJ. *J S Afr I Min Metall*, 1991, 91: 109–120
- 20 Rodríguez-Reinoso F. *Carbon*, 1998, 36: 159–175
- 21 Delley B. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756–7764
- 22 Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 23 Dolg M, Wedig U, Stoll H, Preuss H. *J Chem Phys*, 1987, 86: 866–872
- 24 Bergner A, Dolg M, Küchle W, Stoll H, Preuß H. *Mol Phys*, 1993, 80: 1431–1441
- 25 Delley B. *J Chem Phys*, 1990, 92: 508–517
- 26 Halgren TA, Lipscomb WN. *Chem Phys Lett*, 1977, 49: 225–232
- 27 Henkelman G, Jónsson H. *J Chem Phys*, 2000, 113: 9978–9985
- 28 Zhao PJ, Wang FM, Cai WF, Zhang JL, Zhang XB. *J Mol Catal*, 2014, 28: 259–267 (in Chinese) [赵璞君, 王富民, 蔡旺锋, 张金利, 张旭斌. *分子催化*, 2014, 28: 259–267]
- 29 Mitchenko RS, Shubin AA, Krasnyakova TV. *Theor Exp Chem*, 2006, 42: 314–319
- 30 Song QL, Wang SJ, Shen BX, Zhao JG. *Pet Sci Tech*, 2010, 28: 1825–1833
- 31 Mitchenko SA, Krasnyakova TV. *Kinet Catal*, 2014, 55: 722–728

Mechanism of synthesis of vinyl chloride catalyzed by carbon load bivalent metal catalyst RCl_2/C : a density functional theoretical study

Xiao Chen¹, Kai Li¹, Liuxie Liu^{1*}, Wei Wang¹, Laicai Li^{1*}, Anmin Tian²

¹ College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China

² College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

*Corresponding authors (email: llx@sicnu.edu.cn; lilcmail@163.com)

Abstract: Polyvinyl chloride is widely used in industry due to its many properties, and polyvinyl chloride is produced by the polymerization of vinyl chloride monomer. The process of production of vinyl chloride is related to catalyst activity, catalyst carrier and catalyst poisoning effect. In this paper, by using graphene to simulate the surface of activated carbon structure surface, the catalytic mechanism and the feasible reaction channels of synthesis for vinyl chloride catalyzed by RCl_2/C ($\text{R}=\text{Hg}^{2+}$, Pt^{2+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+}) were theoretically studied under the carbon load conditions. By comparing the activation energy of the velocity control steps of different paths, the optimal reaction channel was determined, and the new reaction channels have been found. Furthermore, the relationship between the catalytic activity of each catalyst and its microscopic properties was analyzed, and the relationship between the reaction activation energy and energy gap of catalyst was also discussed. At the same time, we have studied the poisoning effect of the series of catalysts, and the synthesis catalyst of vinyl chloride was optimized by comparing the characteristics of series catalysts. The results of some experiments are well explained from this work, and our results also provide useful information for the production of vinyl chloride industry.

Keywords: polyvinyl chloride, grapheme, reaction mechanism, density functional theory, activation energy

doi: [10.1360/N032017-00212](https://doi.org/10.1360/N032017-00212)