

# 乙烯氧氯化催化剂动力学特征及其机理研究

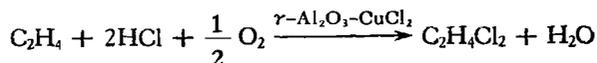
谢有畅 张慧心 王荣华\*

(北京大学化学系) (北京化工研究院)

## 摘 要

本文得到氧氯化催化剂的转化率-空速关系曲线。由高空速到低空速和由低空速到高空速所测得的曲线差异较大,在高空速下催化剂活性衰减比低空速下快得多;其根源是催化剂的成份、结构和活性随反应气氛而变化。文中建议用络合-还原氧化机理来解释有关现象。此催化剂在一定温度和原料配比下有一“最宜空速”,在此空速下 HCl 转化率最高,低于此空速 HCl 转化率不但不增高反而降低,原因是生成的二氯乙烯再裂解生成 HCl。副反应由乙烯氧化生成的 CO 和 CO<sub>2</sub> 是并联反应,它是 CuCl<sub>2</sub> 催化氧化的结果。

在聚氯乙烯生产中,由成本高、耗电量大的乙炔路线改为廉价的石油乙烯路线<sup>[1-3]</sup>,其中氧氯化反应是个关键反应。



常用催化剂为浸渍于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 CuCl<sub>2</sub>。此催化剂所得的动力学方程和反应机理已有不少报道<sup>[4-11]</sup>,但结果差异颇大。我们发现此催化剂具有很特别的活性衰减规律,因而探讨了活性衰减的机理,并分析了文献中动力学数据分歧很大的原因。证明催化剂成分、结构和活性随反应气氛变化,发现转化率-空速曲线有一极大点,并搞清了一些副反应的机理。

## 一、实 验

用微型固定床玻璃反应器,内径为  $\phi 15$  毫米和  $\phi 25$  毫米,中央有一  $\phi 3$  毫米热电偶测温管。催化剂装量约 1 毫升,用高温灼烧的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  稀释,稀释比为 1:1。反应管放在电动搅拌的恒温盐浴内。热电偶测温误差小于  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

催化剂为商品和自制,成份都是  $\text{CuCl}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,含 Cu 约 5%。原料乙烯纯度为 99.9%,氯化氢纯度大于 99.5%,空气经  $\text{CaCl}_2$  干燥。三种原料气经稳压后通过流量计按一定配比在混合器中混合,混合后的气体由流量计计量送至反应器。反应器出口管绕有电热丝加热,以防反应产物中途冷凝。反应后的气体经水吸收氯化氢,用 NaOH 滴定分析 HCl 转化率,尾气经色谱仪,分析  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O}_2$ , CO 和  $\text{CO}_2$  等含量。

本文 1978 年 12 月 5 日收到,1979 年 12 月 14 日收到精简稿。

\* 北京大学化学系 1977 年毕业生顾奎华、王慧星、李廷芳、王斌、郑永年、罗国庆等参加了实验工作。

## 二、催化剂活性衰减的研究

### 1. 测试历程对催化剂活性的影响

我们发现测试历程不同,催化剂表现的活性不同. 表 1 及图 1 为商品催化剂的实验结果.

表 1 测试历程对商品催化剂活性的影响  
(实验条件: 反应温度 225°C, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:HCl:空气=1.1:2:3.6)

空速 (时 <sup>-1</sup> )	接触时间 (秒)	I (空速由高到低)		II (空速由低到高)	
		实验顺序	HCl%	实验顺序	HCl%
10000	0.36	↓	14.3	↑	10.2
7000	0.51		21.0		23.1
5000	0.72		27.5		36.8
3000	1.2		34.8		58.0
1000	3.6		71.1		89.7
500	7.2		84.2		99.9
250	14.4		93.9		99.7

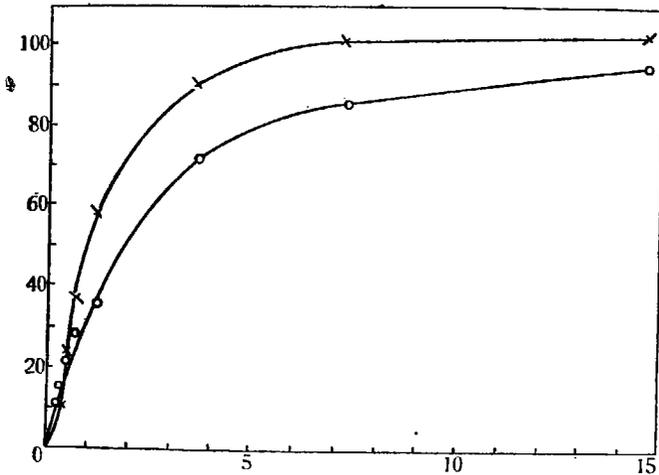


图 1 测试历程对催化剂活性影响  
(× 为空速由低到高, ○ 为空速由高到低)

从表 1 和图 1 中可看到,对同一空速而言,由低空速到高空速所得的转化率和由高空速到低空速所得的转化率差异颇大. 例如从低空速做到高空速,得 3000 时<sup>-1</sup>的 HCl 转化率为 58.0%,而从高空速做到低空速,3000 时<sup>-1</sup>的 HCl 转化率只有 34.8%,两者相差 67%. 又如低空速做到高空速,在 250 时<sup>-1</sup> HCl 转化率为 99.7%,而从高空速做到低空速,在 250 时<sup>-1</sup> HCl 转化率仅为 93.9%.

自制的各种氧氯化催化剂也有完全类似的规律. 其原因何在? 我们认为可由催化剂活性衰减来解释. 因为对于同一空速的实验点,两种不同操作顺序,反应的时间和经历不同,可能衰减程度不同,因而所得转化率不同. 为此,我们进行了下面的活性衰减试验.

### 2. 不同空速下的活性衰减规律

两种催化剂在不同空速下的活性衰减试验结果见图 2。由图 2 可见,自制催化剂活性比商品催化剂高,两种催化剂都有活性衰减现象,衰减规律是类似的,高空速下衰减较快,低空速下衰减较慢。现将不同空速下反应 36 小时后接近稳定的催化剂活性与初活性的比较,列于表 2。

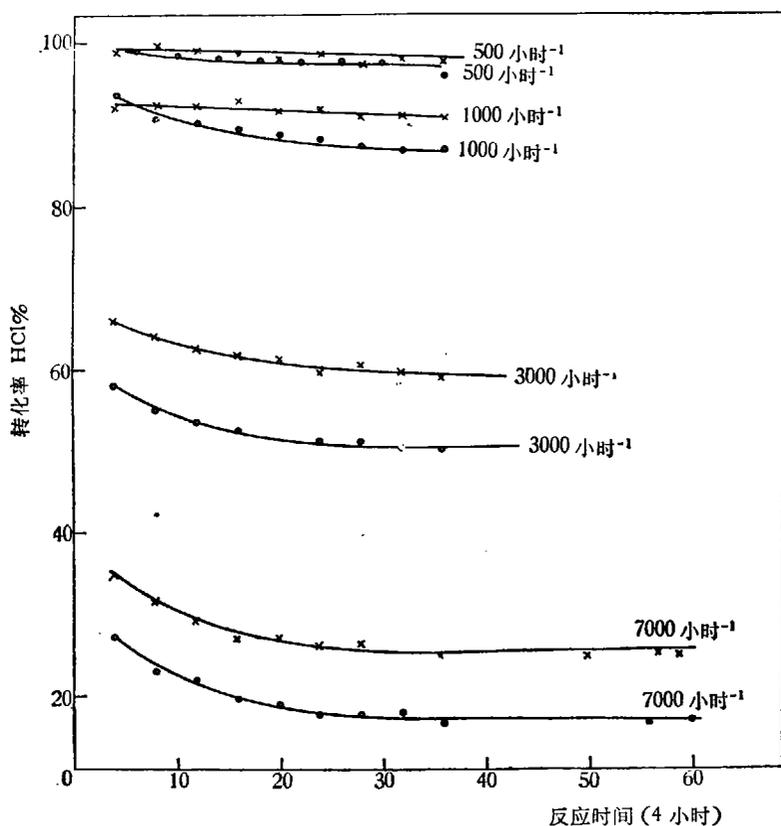


图 2 不同空速下氧氯化催化剂衰减曲线  
(○ 为商品催化剂, × 为自制催化剂)

表 2 催化剂初活性与反应 36 时后活性比较  
(实验条件同表 1)

空速(小时 <sup>-1</sup> )	接触时间(秒)	商品催化剂			自制催化剂		
		初始转化率 HCl%	36 时后转化率 HCl%	衰减 %	初始转化率 HCl%	36 时后转化率 HCl%	衰减 %
7000	0.51	28.4	18.0	36.4	34.8	24.8	28.8
3000	1.2	58.1	49.8	14.2	65.9	58.9	10.7
1000	3.6	93.5	87.1	6.8	92.0	90.5	1.6
500	7.2	98.9	95.8	3.1	98.7	97.3	1.5
250	14.4	99.8	99.8	0	99.7	99.7	0
100	36.0	95.5	—	—	96.2	—	—

从表 2 可看出,在高空速下,经反应 36 小时,活性衰减的幅度是很大的,为 30% 左右。而在低空速高转化率的情况下,活性衰减幅度要小得多,如在 500 时<sup>-1</sup>衰减很小,在 250 时<sup>-1</sup>几乎

不衰减。

氧氯化催化剂在高空速下活性衰减幅度较大较快,在开始 20 小时尤其明显,直到 36 小时仍有衰减,由此可见,要取得稳定的动力学数据,起码要稳定 36 小时以上。但文献 [5—13] 中获得动力学数据的时间都较短,一般在几十小时内改变多个实验条件(原料气配比),而得到许多数据,估计很可能是没有稳定的数据。再加上测试历程不同所得数据不同,这也许就是不同作者得到的动力学方程和机理解释各不相同的重要原因之一。氧氯化催化剂在高空速下活性衰减速度比低空速下快,是不是因为在高空速下活性组分流失快,或是单位时间处理的原料气量大催化剂中毒多呢? 我们进行了化学分析。证明在我们的试验条件下,催化剂在反应过程中基本上没有  $\text{CuCl}_2$  的流失。另外,我们进行了变换空速比较催化剂活性的实验(见表 3)。发现反应 36 小时所用空速愈低,在  $7000 \text{ 时}^{-1}$  测得的转化率愈高。甚至比新鲜催化剂在  $7000 \text{ 时}^{-1}$  测得的转化率还高;反之,在  $7000 \text{ 时}^{-1}$  反应 36 小时的催化剂改在  $500 \text{ 时}^{-1}$  测得的转化率,甚至比空速  $1000 \text{ 时}^{-1}$  条件下反应 36 小时后的转化率 87.1% 还低。这些结果说明,高低空速下活性衰减快慢不同,不是原料气流过量不同,中毒程度不同,而是反应气氛不同,催化剂的成份和结构起变化,因而催化剂固有的活性起变化的结果。因为空速不同,原料气的转化率不同,反应床中气体平均成份不同,有可能使催化剂的成份结构和活性起变化。为此我们又做了下面试验。

表 3 空速对商品催化剂活性的影响\*

反 应 36 小 时		经 左 边 反 应 的 催 化 剂		新 鲜 催 化 剂 $7000 \text{ 时}^{-1}$ 转 化 率 HCl%
所 用 空 速 $\text{时}^{-1}$	转 化 率 HCl%	改 用 空 速 $\text{时}^{-1}$	转 化 率 HCl%	
500	95.8	7000	39.3	28.4
1000	87.1	7000	31.9	28.4
3000	49.8	7000	26.1	28.4
7000	16.2	500	80.2	—

\* 实验条件同表 1。

### 3. 气氛不同对催化剂活性的影响

将  $7000 \text{ 时}^{-1}$  空速下反应 70 小时活性已经衰减的催化剂单独通空气、乙烯和 HCl 处理后,再在  $7000 \text{ 时}^{-1}$  正常条件下测定 HCl 转化率,发现催化剂的活性的确差异很大(见表 4)。

表 4 不同气氛对商品催化剂活性的影响  
(实验条件:  $225^\circ\text{C}$ ,  $7000 \text{ 时}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{HCl}:\text{空气}=1.1:2:3.6$ )

通 气 量 毫 升 / 分				通 气 时 间 小 时	通 气 前 转 化 率 HCl%	通 气 后 转 化 率 HCl%
$\text{N}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	HCl	空 气			
—	—	—	62.7	7	18.4	18.4
—	—	34.8	62.7	1	18.4	15.8
62.7	19.2	—	—	1	15.8	18.2
62.7	—	34.8	—	1	18.2	12.6

我们采用新鲜自制催化剂也发现,通  $\text{C}_2\text{H}_4$  半小时,活性即上升, HCl 的转化率为 42.2%, 比该催化剂的初始活性 37% 相对提高 14%。如果新鲜催化剂用  $\text{C}_2\text{H}_4$  和空气处理,活性提高

更多, HCl 转化率可达 45%, 比初始活性相对提高 21.6%。

由此可见, 反应气氛对催化剂活性影响很大, HCl 气氛可使催化剂活性下降, 乙烯气氛可使催化剂活性上升, 空气的影响则不明显。这些结果恰好能说明空速不同催化剂衰减的速度和幅度不同; 也可说明经低空速反应过的催化剂在高空速时表现的活性比新鲜催化剂还高的原因。因为我们在模拟工业生产的条件下做实验, 所用原料气分子比为  $C_2H_4:HCl:空气 = 1.1:2:3.6$ , 即按氧氯化反应式计, 乙烯稍微过量, 氧大大过量。在低空速下, 原料气流速慢、停留时间长、转化率高, 原料气进入催化剂床, 大部分 HCl 在床的前段就转化掉, 剩余的 HCl 很少, 床中催化剂大部分处在过剩的  $C_2H_4$  和  $O_2$  气氛中(如图 3a 所示)。这种乙烯多 HCl 少的气氛使催化剂活性高衰减慢。反之, 在高空速下大部分 HCl 还未来得及反应就离开了催化剂床层, 使整个催化剂床都处在较高浓度的 HCl 气氛中(如图 3b), 因而使催化剂活性下降较快。操作历程由高空速到低空速和由低空速到高空速所得的活性数据不同, 也可由反应时间和经历的气氛不同衰减程度不同来解释。我们认为可能是反应气氛不同和反应气氛接触的催化剂成份、结构(特别是表面结构)变化的结果。为此我们分析了不同空速下反应过的催化剂 Cu 和 Cl 的比例, 结果见表 5。

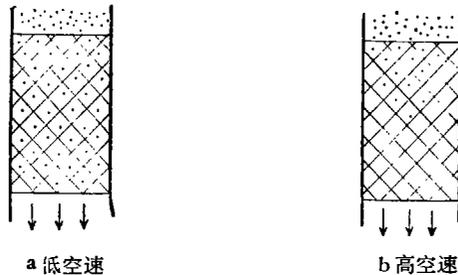


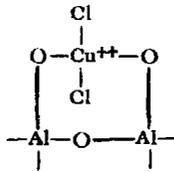
图 3 不同空速下反应床中 HCl 浓度分布示意图  
(图中黑点为 HCl 分子)

由表 5 可见, 随着空速的增加(反应气氛中 HCl 的平均浓度增大) Cl:Cu 比值有规律地变大, 说明催化剂成份的确随反应气氛而变化。高空速时催化剂活性衰减较快, 可以认为是催化剂吸附 HCl 使成份和表面结构变化活性降低的结果。单通乙烯可使催化剂活性升高, 是因为乙烯与催化剂中的 Cl 反应生成二氯乙烷, 使催化剂中的 Cl 减少可以提高活性。文献[8, 11, 12]认为催化剂通乙烯可生成二氯乙烷, 且将二价  $Cu^{++}$  还原为一价  $Cu^+$ 。我们用新鲜催化剂通乙烯也证实有二氯乙烷生成。反应气氛不同, 催化剂中一价铜含量不同<sup>[8,12]</sup>, 对催化剂的活性也会有影响。

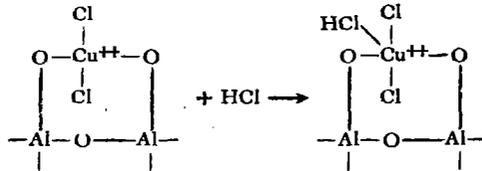
表 5 不同空速下反应过的催化剂氯铜比

实 验 条 件	Cl%	Cl/Cu
通 2 小时 HCl	2.26	0.81
新鲜催化剂	5.96	2.13
500 时 <sup>-1</sup> 反应 4 小时	6.82	2.44
3000 时 <sup>-1</sup> 反应 4 小时	7.36	2.63
7000 时 <sup>-1</sup> 反应 4 小时	7.84	2.80
通 2 小时 HCl	8.99	3.22

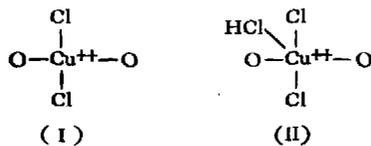
HCl 气氛是怎样具体影响催化剂的结构,我们有如下设想:  $\text{CuCl}_2$  晶体为链状结构<sup>[15]</sup>,但 X 光实验表明,附载在高比表面的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的活性组分  $\text{CuCl}_2$  是以单分子层分布的,  $\text{Cu}^{++}$  通常具有四配位正方形结构 ( $d^2sp$  杂化轨道),可能在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面具有下列结构



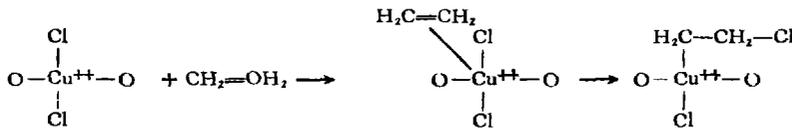
$\text{Cu}^{++}$  的最高配位数可达六,催化剂表面的  $\text{Cu}^{++}$  配位并未饱和,当 HCl 存在时,由于 HCl 是极性分子,Cl 电负性很大,容易吸附在  $\text{Cu}^{++}$  周围使 Cu 由四配位变为五(或六)配位。



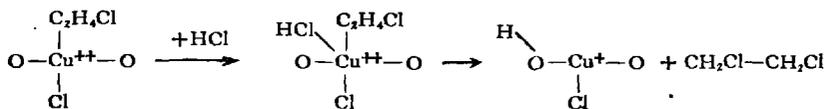
这样催化剂中的 Cl 便增多了,Cl/Cu 升高。此时催化剂可能有两种活性中心即:



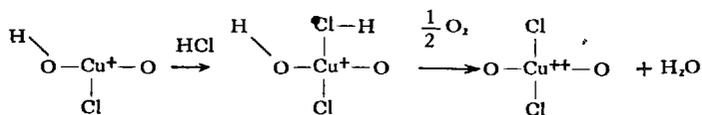
由于电子和空间效应,使得两种活性中心和乙烯的络合能力不同,因而活性也不同。实验结果表明催化剂上含 Cl 量多活性低,说明了 (I) 的活性可能高于 (II)。这可能是含 Cl 较多的 (II) 存在空间效应和电子效应不利于乙烯分子和  $\text{Cu}^{++}$  生成  $\pi$  键络合物。乙烯氯化催化反应机理在文献中争论很多,有些认为是氧化还原机理<sup>[6,11,12]</sup>,乙烯吸附是控制步骤;有些认为是氧化乙烯机理<sup>[6,7]</sup>,吸附氧与乙烯反应生成类似环氧乙烷的中间体再和另一吸附中心吸附的 HCl 反应。我们建议下述络合-氧化-还原机理模型:首先乙烯以  $\pi$  键络合吸附在催化剂表面  $\text{Cu}^{++}$  周围,使乙烯双键活化;接着乙烯双键打开,和周围的 Cl 结合;由于 Cu—C 键很不稳定,立即



又与周围的 Cl (可能主要是  $\text{Cu}^{++}$  吸附的 HCl) 结合生成二氯化乙烷,因而  $\text{C}_2\text{H}_4$  将活性中心上的二价  $\text{Cu}^{++}$  还原为一价  $\text{Cu}^+$ 。文献 [12] 已报道,我们用新鲜催化剂通乙烯也证实有二氯化乙烷生成,可以作为旁证。



由于生成的  $\text{Cu}^+$  配位不饱和,又继续吸附 HCl 并和氧作用生成  $\text{Cu}^{++}$  和水,使催化剂恢复其原有状态。



此反应机理的细节(如原子的具体配位和最后一步氧化反应的基元过程等),虽然不能完全肯定,但一些主要方面还是合理的。不同作者所得的动力学方程不同,但都是乙烯浓度对反应速度影响最大,表明乙烯络合吸附一步是控制步骤;如果催化剂已经吸附了较多的 HCl,  $\text{Cu}^{++}$  周围的 Cl 增多,无论从空间阻碍或从 Cl 的电负性较大,有电子效应来看,都不利于乙烯的  $\pi$  络合,(乙烯  $\pi$  络合是亲核反应,  $\text{Cu}^{++}$  周围 Cl 多时不利)。这可能就是 HCl 浓度增大,使催化剂活性降低衰减较快的根源。

催化剂成份随反应气氛而变化是一个值得特别注意的问题,因为改变原料气成分进行动力学研究时,催化剂成份和结构都在改变,所测定的不是同一催化剂而是许多不同成份结构的催化剂的数据。一般文献中用此数据探讨反应机理时,都不考虑催化剂成份结构的改变,这也许就是文献中关于氧氯化动力学方程和机理有多种说法的重要原因之一。在某些其他固相催化剂的动力学研究中,是否也存在类似值得注意的问题?

### 三、催化剂的动力学性能研究

#### 1. 空速对转化率的影响

由于催化剂有活性衰减现象,为得到较切合生产实际的数据,我们在每个空速下,都取反应 36 小时后比较接近稳定的数据,结果见表 6 和图 4。由图 4 可见,曲线有一极大点(商品催化剂在 250 时<sup>-1</sup>附近,自制催化剂在 350 时<sup>-1</sup>附近),过了这点,空速进一步降低, HCl 转化率不但不增大反而有降低的趋势。这可用串连反应,即反应产物二氯乙烷的进一步裂解、氧化再度产生 HCl 来解释。下节的副反应机理研究证实这一结论。曲线极大点的空速可称为“最宜空速”,它对不同催化剂是不同的,在一定温度下活性高的催化剂最宜空速较高,活性低的催化剂最宜空速较低。

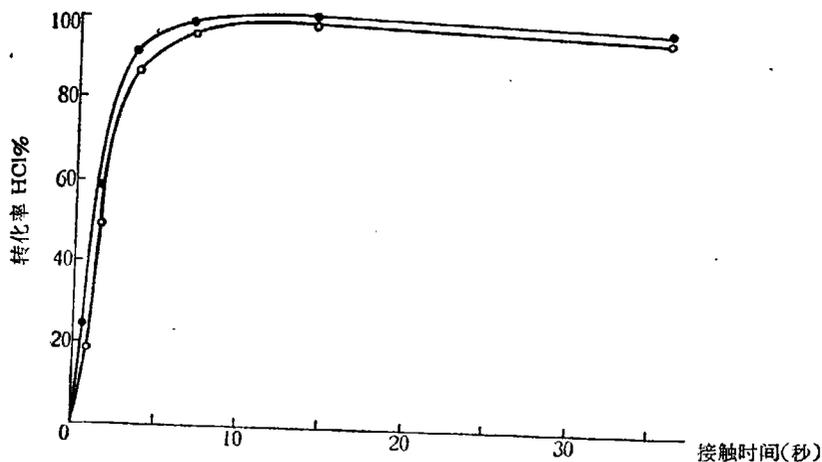


图 4 接触时间对转化率的影响

(反应条件: 225°C,  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{HCl}:\text{空气}=1.1:2:3.6$ , ● 为自制催化剂, ○ 为商品催化剂)

表 6 不同空速下的转化率

空速(时 <sup>-1</sup> )	接触时间(秒)	HCl%	
		商品催化剂	自制催化剂
7000	0.52	18.0	24.8
3000	1.2	49.8	58.9
1000	3.6	87.1	90.5
500	7.2	95.8	97.3
250	14.4	99.6	99.7
100	36.0	95.6	96.2

## 2. 温度对转化率的影响

由图 5 可见,在高空速区,两种催化剂的转化率随温度升高而有规律地增大,但在低空速区有交叉现象,原因如前所述。在一定温度下对一定的催化剂有一“最宜空速”,超过此空速转化率反而下降,故在每一温度下的曲线都有“极大点”,使不同温度的曲线在低空速区域出现交叉。对同一种催化剂,温度愈高“极大点”的“最宜空速”也愈高。由于“最宜空速”随温度而变化,当空速固定时,达到最高转化率也有一个“最宜温度”,在此温度之上或之下,转化率都达不到最高值。工业生产中常利用这些规律选择最优生产条件。

## 3. 原料气分子比对转化率的影响

我们在 225℃, 250 时<sup>-1</sup>下,考察了变动分子比对转化率的影响,结果表明,两种催化剂在乙烯分子比值大于 1.05 时,可以保证工业要求的高 HCl 转化率(>99.0%)。若低于 1.05 就不能保证 HCl 高转化率,所以工业生产中使乙烯稍微过量是十分重要的。

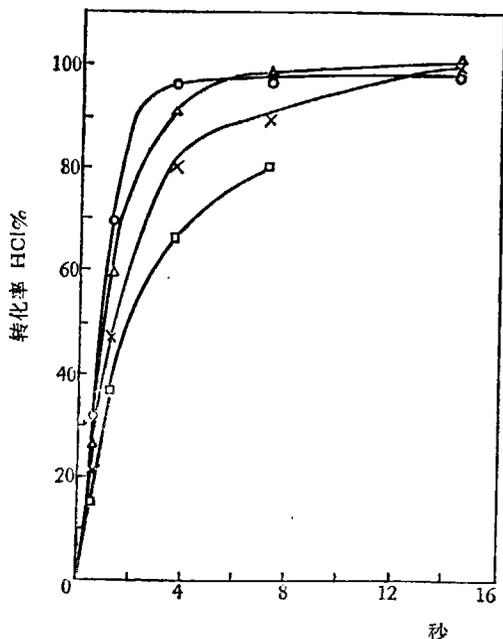


图 5a 自制催化剂在不同温度下的动力学曲线  
( $C_2H_4:HCl:空气=1.1:2:3.6$  ○ 为 235℃,  
△ 为 225℃, × 为 215℃, ◇ 为 205℃)

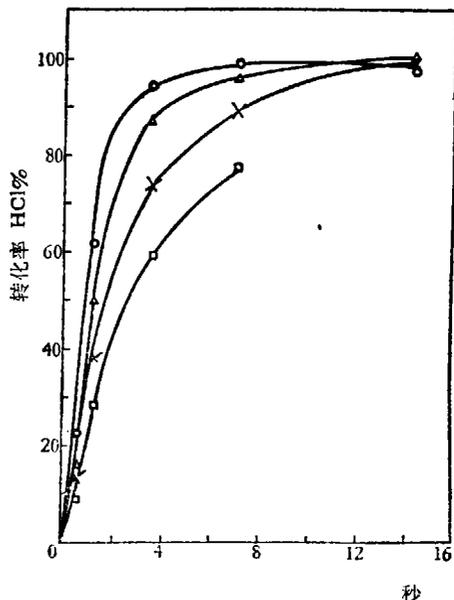


图 5b 商品催化剂在不同温度下的动力学曲线

## 四、催化剂的选择性和副反应机理探讨

副反应中燃烧反应是最主要的,它涉及乙烯的利用率。我们考察了空速、温度和原料气克分子比对燃烧反应的影响,以尾气中  $\frac{\text{CO} + \text{CO}_2}{2} \%$  (相当于折合乙烯%)为比较标准。结果见表7。由表7可见,温度增高,空速减低和乙烯分子比加大,都使燃烧反应增多。

表7 接触时间、温度和原料气分子比对选择性的影响

温度 225°C, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :HCl = 1.1:2				空速 250 时 <sup>-1</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :HCl=1.1:2			温度 225°C, 空速 250 时 <sup>-1</sup>		
空速时 <sup>-1</sup>	接触时间秒	HCl%	$\frac{\text{CO}+\text{CO}_2}{2} \%$	温度°C	HCl%	$\frac{\text{CO}+\text{CO}_2}{2} \%$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :HCl	HCl%	$\frac{\text{CO} + \text{CO}_2}{2} \%$
1000	3.6	87.1	~0	215	99.7	0.63	1.1:2	99.9	1.5
500	7.2	99.8	0.59				1.08:2	99.8	0.96
250	14.4	99.9	1.5	225	99.9	1.5	1.05:2	99.3	0.59
100	36.0	95.2	2.5	235	98.5	2.3	1.02:2	97.6	0.49

为了查明主要副反应是并联或串联反应,以及载体和活性组分在副反应中的作用,我们又进行了实验,结果列于表8。

表8 副反应机理探讨实验  
(实验条件 225°C, 空速 250 时<sup>-1</sup>)

编号	催化剂和载体	通气情况	产物分析结果	结论
1	催化剂	二氯乙烷+空气	生成 HCl CO <sub>2</sub> = 2.1% 氯乙烯 0.0076%	催化剂引起二氯乙烷裂解、氧化
2	催化剂	二氯乙烷 + HCl	CO <sub>2</sub> = 1.41% 氯乙烯 0.0062%	HCl 对二氯乙烷裂解、氧化有抑制
3	载体	二氯乙烷+空气	生成 HCl 5毫克分子/时 CO <sub>2</sub> 0.16% 氯乙烯 0.53%	载体使二氯乙烷裂解, 氧化反应甚微
4	载体	二氯乙烷+空气 + HCl	氯乙烯 0.034%	HCl 抑制二氯乙烷裂解
5	催化剂	乙烯+空气	CO <sub>2</sub> = 3.6%	CuCl <sub>2</sub> 对乙烯有催化氧化反应
6	载体	乙烯+空气	CO <sub>2</sub> 极微	载体 γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 对乙烯氧化不起作用
7	催化剂	乙烯+空气+HCl	CO <sub>2</sub> 微量	HCl 抑制乙烯燃烧反应
8	催化剂	乙烯	有二氯乙烷产生	CuCl <sub>2</sub> 可使乙烯氯化生成二氯乙烷

## 五、结 论

(1) 乙烯氧氯化催化剂 (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>), 在高空速下活性衰减比低空速下快得多。原因是反应气氛不同引起催化剂组成、结构变化,因而活性也变化。HCl 含量高的气氛下反应过的催化剂,含 Cl 量增大,活性降低;乙烯含量高 HCl 含量低的气氛下反应过的催化剂,含氯量降低,活性增高;空气对催化剂活性影响不大。可用“络合-还原-氧化”机理模型,解释含 Cl 量高

的催化剂活性下降的原因。由于氧氯化催化剂具有成份、结构和活性随气氛变化的特点,在进行动力学研究时,由高空速做到低空速和由低空速做到高空速,所得的动力学曲线差异很大。文献中关于氧氯化催化剂动力学方程以及有关反应机理的报道各说纷纭,可能与这一点有关。

(2) 一定的氧氯化催化剂在一定分子比,一定温度下,有一“最宜空速”。在此空速下 HCl 转化率有极大值。空速低于“最宜空速”,转化率不但不增高反而降低,原因是串联反应,即生成的二氯乙烷进一步裂解氧化生成 HCl 和 CO、CO<sub>2</sub>。同一催化剂在温度升高时,最宜空速升高。

(3) 氧氯化催化剂的副反应,由乙烯氧化生成 CO 和 CO<sub>2</sub> 是并联反应,它是 CuCl<sub>2</sub> 催化氧化的结果,载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不起作用, HCl 可抑制这个燃烧反应。在空速增高,温度降低, HCl 转化率低时,燃烧反应生成 CO<sub>2</sub> 和 CO 减少。氧氯化生成的二氯乙烷在催化剂作用下,进一步发生裂解和氧化反应生成 HCl, 氯乙烯和 CO、CO<sub>2</sub>。裂解反应主要是载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化裂解的结果,裂解产生的氯乙烯的进一步氧化则是 CuCl<sub>2</sub> 催化的结果, HCl 对裂解和氧化反应有一定的抑制作用。

致谢 本工作得到唐有祺教授,北京大学物质结构研究室、北京化工研究院二室同志们的大力支持和帮助,在此深表谢忱。

### 参 考 文 献

- [1] 北京化工研究院,石油化工,2(1973),216.
- [2] 中国科学院甘肃化物所,石油化工,2(1973),157.
- [3] 山东石油化学研究所,石油化工,4(1975),105.
- [4] Allen, J. A. & Clark, A. J., *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 21(1971), 145.
- [5] Sharpe, P. K., etc., *Catalysts Proceeding of the Sixth International Congress on Catalysis*, London, 1976, 225.
- [6] 浙江大学化学工程教研组,石油化工,4(1975),626.
- [7] Carabba, R. V., etc., *Ind. Eng. (P. D. D)*, 9(1970), 44.
- [8] 官口等,工业化学杂志,71(1968),695.
- [9] Менделеева, Д. И., *Журнал всеобщего химического общества*, 1969, №. 14, 288.
- [10] Allen, J. A., *J. Appl. Chem.*, 12(1962), 406.
- [11] Arganbright, R. P., *J. Org Chem.*, 27(1962), 1205.
- [12] 藤堂尚之等,触媒,7(1965),367;工业化学杂志,69(1966),1463.
- [13] 小南直也,触媒,11(1969),151;石油化学会志,9(1966),100.
- [14] Wells, A. F., *Structure Inorganic Chemistry*, Sec. Ed., 619.