

# Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 CCl<sub>4</sub> 氢化脱氯反应

张东宝<sup>a,b</sup> 李明时<sup>a\*</sup> 鲁墨弘<sup>a</sup> 朱建军<sup>a</sup> 单玉华<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>江苏工业学院化工系 常州 213164; <sup>b</sup>南通海迪化工有限公司 海门)

**摘 要** 制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 Pt 单金属催化剂和负载 Pt-Cu 双金属催化剂,比较了二者不同还原温度对其催化 CCl<sub>4</sub> 氢化脱氯反应性能的影响。单金属 Pt 催化剂上主要生成 CHCl<sub>3</sub>,而双金属 Pt-Cu 催化剂上产物随催化剂制备时的还原温度不同而异,当催化剂经 400 ℃ 用 H<sub>2</sub> 还原后产物主要为 CHCl<sub>3</sub>,而当催化剂经 800 ℃ 用 H<sub>2</sub> 还原后产物主要为 CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>。由于 CCl<sub>4</sub> 氢化反应是强放热反应,催化剂表面局部过热使得在反应中生成的 C2 等产物聚合结焦,覆盖了催化剂的活性中心,导致催化剂失活。因此,通过加入甲醇作为稀释剂以带走部分反应热可提高催化剂的稳定性。同时也降低了 CHCl<sub>3</sub> 的选择性,提高了 CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 的选择性。

**关键词** Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 四氯化碳, 氢化脱氯

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)10-1156-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.90745

四氯化碳(CCl<sub>4</sub>)是生产氟利昂制冷剂一氟三氯甲烷(CFCl<sub>3</sub>)和二氟二氯甲烷(CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)的主要原料,因其稳定性高,是属于具有高耗氧指数的化学品,对臭氧层有极强破坏力。由于所有工业化甲烷氯化物生产工艺均会副产 CCl<sub>4</sub>,因此,如何处理或转化 CCl<sub>4</sub> 已成为各氯甲烷生产企业面临的课题。20 世纪 70 年代,Weiss 等<sup>[1-2]</sup>最先研究了 CCl<sub>4</sub> 催化氢化反应、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及经过离子交换法制得的 Ni-Y 催化剂。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 CCl<sub>4</sub> 氢化的转化率仅为约 8%;Ni-Y 催化 CCl<sub>4</sub> 氢化反应的主要产物为六氯乙烷、四氯乙烯、丙烷和丙烯。Choi 等<sup>[3-4]</sup>发现 Pt/MgO 对催化 CCl<sub>4</sub> 氢化脱氯生成 CHCl<sub>3</sub> 具有很好的选择性。Zhang 等<sup>[5]</sup>通过用 NH<sub>4</sub>Cl 溶液处理蛋壳型 0.3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 调变催化剂表面金属,可使 CHCl<sub>3</sub> 的选择性提高至 75%。Delannoy 等<sup>[6]</sup>发现 VI 族金属碳化物(WC、W<sub>2</sub>C、Mo<sub>2</sub>C)中,WC 在相对较低的温度下,表现出优良的催化活性、稳定性及对生成 CHCl<sub>3</sub> 的选择性。而 W<sub>2</sub>C 和 Mo<sub>2</sub>C 催化 CCl<sub>4</sub> 氢化产物则以四氯乙烯为主。国内张霓等<sup>[7]</sup>研究 Pt/C 催化剂对 CCl<sub>4</sub> 氢化脱氯的影响,发现随 Pt 负载量增加,催化活性显著提高,CHCl<sub>3</sub> 选择性达 90%。蒋晓原等<sup>[8-9]</sup>发现 Pt-Pd/C 双金属催化剂比 Pt/C 催化剂有较高的催化活性及较高的 CHCl<sub>3</sub> 选择性。李鹤等<sup>[10]</sup>研究了 CCl<sub>4</sub> 气相催化氢化反应,发现 Co 可促进 Pt/ZSM-5 的催化活性,掺入 Zn 的 Pt/ZSM-5 可以提高 CHCl<sub>3</sub> 的选择性。

本文制备了 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂和 Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双金属催化剂,考察了 2 种催化剂在 H<sub>2</sub> 中的还原温度对催化活性、选择性和催化剂稳定性的影响。证明低温还原有利于提高 CHCl<sub>3</sub> 的选择性,高温还原可提高 CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 选择性。甲醇作为氢化反应稀释剂可提高制备 CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 时催化剂的稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

气体质量流量计(美国艾默生);CP3800 型气相色谱分析仪(美国 Varian),毛细管柱 0.25 mm × 30 m, FID 检测,柱温 60 ℃,检测室、进样室温度分别为 150 和 180 ℃,载气(N<sub>2</sub>气)压力 0.4 MPa,进样量 250 μL;活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (成都科龙化工试剂厂);H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 和 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (分析纯,上海国药公司);四氯化碳(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> (无锡天鸿化工有限公司气体分公司,纯度 ≥ 99.999%)。

1.2 催化剂的制备

活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经磨碎筛 0.84 ~ 0.42 μm 颗粒(比表面积 221.3 m<sup>2</sup>/g),酸洗、干燥和焙烧后浸渍在 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液中 24 h,或浸渍在 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 和 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的混合液(Pt 与 Cu 原子比 1:1)中 24 h,再将其经过 110 ℃ 干燥和 550 ℃ 焙烧,分别制得 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂前体。

1.3 催化剂活性评价方法

催化剂的性能测试在常压固定床微型反应器上进行。将 0.3 g 催化剂装入外径为 6 mm 的石英管(中间装有砂芯固定催化剂)中,H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 流量由质量流量计控制,CCl<sub>4</sub> 由 H<sub>2</sub> 鼓泡带入。 $n(\text{H}_2)/n(\text{CCl}_4)$  由兰氏公式  $\lg p = A - \frac{B}{t + C}$  (式中,A、B 和 C 分别为 6.8793、1212.021 和 226.41) 计算,鼓泡温度由超级恒温槽控制。反应前新制备的催化剂在 H<sub>2</sub> 气氛中以 5 ℃/min 升至 800 ℃ 或者 400 ℃,保温 3 h 还原处理,然后在 N<sub>2</sub> 气氛中降至反应温度后切换成 H<sub>2</sub> 和 CCl<sub>4</sub> 进行反应。

产物采用在线气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂还原温度对催化 CCl<sub>4</sub> 氢化反应的影响

图 1 为 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂分别经 400 ℃ (图 1A) 和 800 ℃ (图 1B) H<sub>2</sub> 还原对 CCl<sub>4</sub> 氢化脱氯反应活性和选择性随反应时间的变化曲线。从图 1 可以看出,400 ℃ H<sub>2</sub> 还原催化剂,CCl<sub>4</sub> 的转化率由初始的 80% 至 9 h 后下降为 18%,CH<sub>4</sub> 的选择性由 38% 下降至 26%,而 CHCl<sub>3</sub> 的选择性由 58% 上升至 70%,但 CCl<sub>2</sub> CCl<sub>2</sub> 的选择性变化不大。800 ℃ H<sub>2</sub> 还原的催化剂,对 CCl<sub>4</sub> 的催化氢化脱氯转化率由初始的 97% 至 9 h 后的 96%,CH<sub>4</sub> 的选择性则由 31% 下降为 24%,CHCl<sub>3</sub> 的选择性由 64% 上升为 72%,CCl<sub>2</sub> CCl<sub>2</sub> 的选择性由初始的 5% 下降为 4%。

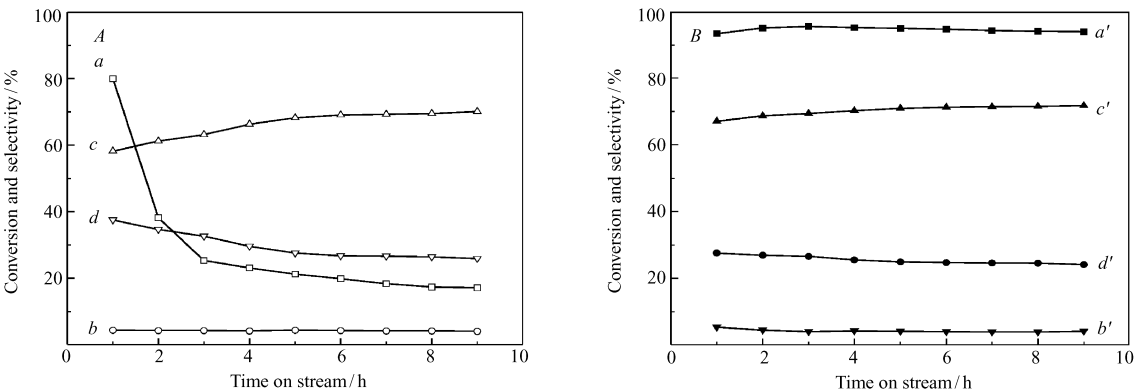


图 1 Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原温度在 400 ℃ (A) 和 800 ℃ (B) 时对催化 CCl<sub>4</sub> 氢化反应的影响

Fig. 1 Effects of reduction temperature of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, at 400 ℃ (A) and 800 ℃ (B), respectively, on hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub>

Reaction conditions: 130 ℃, GHSV = 2500 h<sup>-1</sup>,  $n(\text{H}_2):n(\text{CCl}_4) = 7:1$ ,

a. conversion to CCl<sub>4</sub>/400 ℃; a'. conversion to CCl<sub>4</sub>/800 ℃; b. selectivity to CH<sub>4</sub>/400 ℃; b'. selectivity to CH<sub>4</sub>/800 ℃;

c. selectivity to CHCl<sub>3</sub>/400 ℃; c'. selectivity to CHCl<sub>3</sub>/800 ℃; d. selectivity to CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>/400 ℃; d'. selectivity to CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>/800 ℃

虽然 800 ℃ H<sub>2</sub> 还原的催化剂对 CCl<sub>4</sub> 初始活性比 400 ℃ 的低,但催化剂的稳定性却明显好于 400 ℃ 的。这可能是由于催化剂上活性金属晶粒生长比 400 ℃ 还原良好,晶粒大,高温还原使载体上的分散度减小,催化活性中心减少引起的。

CCl<sub>4</sub> 氢化脱氯产物中,CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub> 的选择性主要取决于中间物种 \*CCl<sub>3</sub> 在催化剂表面的吸附状态和表面解离吸附 \*H 的能力(表面氢的覆盖度)<sup>[11-13]</sup>。由于 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上,金属 Pt 与 \*CCl<sub>3</sub> 形成的键较弱<sup>[14-16]</sup>,\*CCl<sub>3</sub> 很容易在催化剂表面移动而与相邻的 \*H 结合形成 CHCl<sub>3</sub>;但微小金属 Pt 粒子是

一种缺电子体,棱角处的缺电子程度要明显高于金属本身,因而可与 $^* \text{CCl}_3$ 形成较强的键,使得 $^* \text{CCl}_3$ 停留时间较长而导致深度氢化脱氯生成 $\text{CH}_4$ ;当 $\text{H}_2$ 不足时,一部分 $^* \text{CCl}_3$ 可生成 $\text{CCl}_3\text{CCl}_3$ ,然后再与 $^* \text{H}$ 作用生成 $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ 。 $\text{CCl}_4$ 氢化脱氯过程可用以下4式表示:



以上4式均为强放热反应,反应热分别为 $-99.2$ 、 $-83.8$ 、 $-80.1$ 和 $-83.0$   $\text{kJ/mol}$ 。由于反应很难停留在(2)和(3)步,因而反应产物中就只检测到微量 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 。

因为 $800^\circ\text{C}$ 还原 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 $\text{Pt}$ 晶粒要比在 $400^\circ\text{C}$ 还原的晶粒大,在 $\text{CCl}_4$ 催化氢化脱氯反应中,较大的金属晶粒与中间物种 $^* \text{CCl}_3$ 形成的化学键比小金属晶粒形成的化学键弱, $^* \text{CCl}_3$ 在催化剂表面流动性强,因而易与相邻活性位上吸附的 $^* \text{H}$ 结合形成 $\text{CHCl}_3$ 。而在小的 $\text{Pt}$ 金属粒子上,中间物种 $^* \text{CCl}_3$ 不易流动或脱附,则易导致深度氢化脱氯生成 $\text{CH}_4$ 。

图2为 $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Pt}$ 与 $\text{Cu}$ 原子1:1)催化剂 $\text{H}_2$ 还原温度对催化 $\text{CCl}_4$ 氢化反应随反应时间的变化。由图2可见,经 $400^\circ\text{C}$ 还原的 $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (图2A),对催化 $\text{CCl}_4$ 氢化反应的转化率稳定在95%左右;而 $800^\circ\text{C}$ 还原 $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (图2B)催化 $\text{CCl}_4$ 的转化率由初始的64%下降至32%,催化氢化反应的产物分布也发生了改变。 $400^\circ\text{C}$ 还原催化剂上氢化产物以 $\text{CHCl}_3$ 为主要产物, $\text{CH}_4$ 和 $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ 为副产物;而 $800^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$ 还原催化剂,在催化反应的初始阶段主要得到 $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ ,随着反应的进行,生成 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ 选择性下降,生成 $\text{CHCl}_3$ 选择性升高。

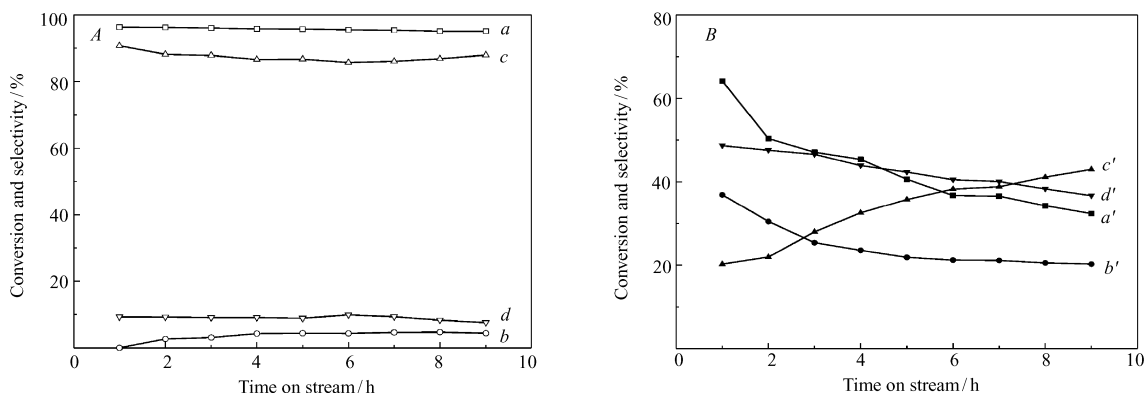


图2  $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Pt}$ 与 $\text{Cu}$ 原子比1:1)还原温度在 $400^\circ\text{C}$  (A)和

$800^\circ\text{C}$  (B)对催化 $\text{CCl}_4$ 氢化反应的影响

Fig. 2 Effects of reduction temperature of  $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $n(\text{Pt}):n(\text{Cu}) = 1:1$ , at  $400^\circ\text{C}$  (A) and  $800^\circ\text{C}$  (B), respectively, on hydrodechlorination of  $\text{CCl}_4$

Reaction conditions:  $130^\circ\text{C}$ ,  $\text{GHSV} = 2500 \text{ h}^{-1}$ ,  $n(\text{H}_2):n(\text{CCl}_4) = 7:1$ ,

a. conversion to  $\text{CCl}_4/400^\circ\text{C}$ ; a'. conversion to  $\text{CCl}_4/800^\circ\text{C}$ ; b. selectivity to  $\text{CH}_4/400^\circ\text{C}$ ; b'. selectivity to  $\text{CH}_4/800^\circ\text{C}$ ;

c. selectivity to  $\text{CHCl}_3/400^\circ\text{C}$ ; c'. selectivity to  $\text{CHCl}_3/800^\circ\text{C}$ ; d. selectivity to  $\text{CCl}_2\text{CCl}_2/400^\circ\text{C}$ ; d'. selectivity to  $\text{CCl}_2\text{CCl}_2/800^\circ\text{C}$

这是因为 $\text{Pt-Cu}$ 双金属催化剂中, $\text{Pt}$ 同时具有吸附离解 $\text{H}_2$ 和 $\text{CCl}_4$ 的能力,而 $\text{Cu}$ 则只吸附离解 $\text{CCl}_4$ <sup>[17-18]</sup>,因此在催化剂 $\text{Pt}$ 位主要生成 $\text{CHCl}_3$ ,而 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ 是副产物;在 $\text{Cu}$ 上主要吸附 $^* \text{CCl}_3$ 和 $^* \text{Cl}$ 而缺乏 $^* \text{H}$ ,易使2个 $^* \text{CCl}_3$ 聚合生成六氯乙烷(式(5)),后者和 $^* \text{Cl}$ 再与由 $\text{Pt}$ 位发生氢溢流到 $\text{Cu}$ 位的 $^* \text{H}$ 分别反应生成 $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ 和 $\text{HCl}$ <sup>[16]</sup>(式(6))。一部分 $^* \text{CCl}_3$ 继续分解为 $^* \text{CCl}_2$ 聚合为 $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ (式(7))。



在 PtCu 合金上,由于 Cu 抑制了金属 Pt 的高活性位,减弱了 Pt 与 \*CCl<sub>3</sub> 的结合力,使得 \*CCl<sub>3</sub> 物种在 PtCu 合金表面流动性增加,易与 \*H 结合生成 CHCl<sub>3</sub> 而很难生成 CH<sub>4</sub> [15]。

由图 2 还可以看出,Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经 400 °C 还原后在 CCl<sub>4</sub> 催化氢化反应中的稳定性要好于经 800 °C 高温还原的。这是因为在催化剂经 800 °C 高温还原后在 CCl<sub>4</sub> 氢化反应中主要产物为 CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>, 而 CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 不如 CHCl<sub>3</sub> 稳定,易于聚合积炭,使催化剂表面钝化。

## 2.2 稀释剂甲醇对 CCl<sub>4</sub> 氢化催化反应的影响

用甲醇为 CCl<sub>4</sub> 氢化反应的稀释剂,考察了对 800 °C H<sub>2</sub> 还原 Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化稳定性的影响(图 3)。与图 2 的 800 °C 还原催化剂性能相比,加入甲醇后,催化剂的活性下降,但稳定性提高。在 9 h 内,CCl<sub>4</sub> 的转化率稳定在 7% ~ 9%。加入甲醇改变了催化反应的产物分布,CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 的选择性升高而 CHCl<sub>3</sub> 的选择性下降。由于甲醇和 CCl<sub>4</sub> 在催化剂表面存在竞争吸附[19],导致 CCl<sub>4</sub> 转化率下降。又因为,甲醇与 H 在催化剂上的竞争吸附,降低了 H 的吸附,因而使生成 CHCl<sub>3</sub> 的选择性下降。

## 3 结 论

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 CCl<sub>4</sub> 催化氢化反应性能受其还原金属的温度影响,单金属 Pt 催化剂在 800 °C 还原后有利于 CHCl<sub>3</sub> 的生成和催化剂稳定性提高;而双金属 Pt-Cu 催化剂在 400 °C 还原后主产物是 CHCl<sub>3</sub>, 而 800 °C 还原后,CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 的选择性增加。

加入稀释剂甲醇虽可以带走部反应热,提高催化剂稳定性但催化剂活性下降,甲醇的加入可提高生成 CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 的选择性。

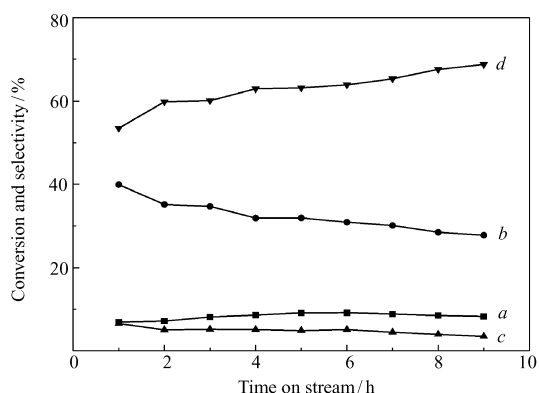


图 3 甲醇作为稀释剂对 Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(Pt 与 Cu 原子比 1:1) 催化 CCl<sub>4</sub> 氢化反应的影响

Fig. 3 Effects of CH<sub>3</sub>OH as solvent on hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> over Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$n(\text{Pt}):n(\text{Cu}) = 1:1$

Reaction conditions: 130 °C, GHSV = 2500 h<sup>-1</sup>,

$n(\text{H}_2):n(\text{CCl}_4) = 7:1$ ,  $n(\text{CH}_3\text{OH}):n(\text{CCl}_4) = 2:1$ ;

a. CCl<sub>4</sub> conversion; b. CHCl<sub>3</sub> selectivity;

c. CH<sub>4</sub> selectivity; d. CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> selectivity

## 参 考 文 献

- Weiss A H, Gambhir B S, Leon R B. *J Catal* [J], 1971, **22** (2): 245
- Weiss A H, Valinski S, Antoshin G V. *J Catal* [J], 1982, **74** (1): 136
- Choi H C, Choi S H, Yang O B, Lee J S, Lee K H, Kim Y G. *J Catal* [J], 1996, **161** (2): 790
- Choi H C, Choi S H, Yang O B, Lee J S, Lee K H, Kim Y G. *J Catal* [J], 1997, **166** (2): 284
- Zhang Z C, Beard B C. *Appl Catal* [J], 1998, **174** (1/2): 33
- Delannoy L, Giraudon J M, Granger P. *Appl Catal* [J], 2002, **37** (2): 161
- JIANG Xiao-Yuan (蒋晓原), MAO Jian-Xin (毛建新), LU Wei-Min (陆维敏). *Chinese J Petrochem Technol* (石油化工) [J], 2000, **29**: 483
- ZHANG Ni (张霓), LU Gui-Wu (卢贵武), LI Chun-Xi (李春喜), WANG Zi-Gao (王子镐). *J Beijing Univ Chem Technol* (北京化工大学学报) [J], 2004, **31** (2): 18
- JIANG Xiao-Yuan (蒋晓原), MAO Jian-Xin (毛建新), LU Wei-Min (陆维敏). *Chinese J Petrochem Technol* (石油化工) [J], 2000, **29** (7): 483
- JIANG Xiao-Yuan (蒋晓原), MAO Jian-Xin (毛建新), LU Wei-Min (陆维敏), ZHENG Xiao-Ming (郑小明), CAO Lai-Zhang (操来章), XU Xiao-Ling (徐小玲). *Chinese J Bull Sci Technol* (科技通报), 2001, **17** (1): 18
- LI He (李鹤), XU Cheng-Hua (徐成华), FENG Liang-Rong (冯良荣). *Chinese J Petrochem Technol* (石油化工) [J], 2005, **34** (9): 880
- Golubina E V, Lokteva E S, Lunin V V. *Appl Catal* [J], 2003, **241** (1/2): 123

- 12 Gómez-Sainero L M, Seoane X L, Arcoya A. *Appl Catal*[J], 2004, **53**(2):101
- 13 Gómez-Sainero L M, Seoane X L, Fierro J L, Arcoya A. *J Catal*[J], 2002, **209**(2):279
- 14 Ordóñez S, Sastre Hdíez F V. *Appl Catal*[J], 2000, **25**(1):49
- 15 Legawiec-Jarzyn M, Bowata A S, Juszczak W, Karpinski Z. *J Mol Catal*[J], 2004, **224**(1/2):171
- 16 Legawiec-Jarzyna M, Bowata A S, Juszczak W. *Appl Catal, A*[J], 2004, **271**(1/2):61
- 17 Chakraborty D, Kulkarni P P, Kovalchuk V I, D'Itri J L. *Catal Today*[J], 2004, **88**(5):169
- 18 Kulkarni P P, Kovalchuk V I, D'Itri J L. *Appl Catal*[J], 2002, **36**(7):299
- 19 Bae J W, Park E D, Lee J S, Lee K H, Kim Y G, Yeon S H, Sung B H. *Appl Catal*[J], 2001, **217**(1):79

## Hydrodechlorination of $\text{CCl}_4$ over $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts

ZHANG Dong-Bao<sup>a,b</sup>, LI Ming-Shi<sup>a\*</sup>, LU Mo-Hong<sup>a</sup>, ZHU Jian-Jun<sup>a</sup>, SHAN Yu-Hua<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164;

<sup>b</sup>Nantong Haidi Chemicals Co., LTD., Haimen)

**Abstract** Hydrodechlorination of  $\text{CCl}_4$  over  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bimetallic catalysts was studied. The influence of reduction temperature of the catalysts on catalytic performance was investigated.  $\text{CHCl}_3$  was the main product over  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , but products varied with reduction temperature over  $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . The main product was  $\text{CHCl}_3$  over  $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  reduced at 400 °C, while the main product was  $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$  over the catalyst reduced at 800 °C. Hydrodechlorination of  $\text{CCl}_4$  is a strongly exothermic reaction, which leads to local overheating on the surface of catalysts. C2 products may carbonize on overheated sites and cover the active sites, which resulted in deactivation of the catalysts. The stability of catalysts can be improved by adding  $\text{CH}_3\text{OH}$  as solvent, which entrapped reaction heat. In addition, the selectivity towards  $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$  was also increased by adding  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

**Keywords**  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , carbon tetrachloride, hydrodechlorination