

# 活性碳上羧酸根锚定 $\text{AuCl}_3$ 催化乙炔 氢氯化反应的理论研究

张冠如, 宁利超, 谭 凯, 吕 鑫\*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用密度泛函 B3LYP 方法, 运用分子模型对活性碳(AC)上羧酸根负载  $\text{AuCl}_3$  催化剂的活性结构、稳定性以及催化乙炔氢氯化反应机制进行了详细的理论探讨。结果表明,  $\text{AuCl}_3$  催化剂可以被表面羧酸根单中心级分散锚定, 形成  $\text{AC-COOH-AuCl}_3$  表面活性中心, 进而在氢氯化过程中与乙炔发生协同加成生成氯乙烯, 同时形成具有螯合结构的表面活性中心  $\text{AC-CO}_2\text{>AuCl}_2$ , 进而催化氢氯化反应遵循分步反应异步加成机制: 乙炔活化吸附到  $\text{Au(III)}$  中心,  $\text{HCl}$  异裂亲核加成到乙炔伴随羧酸根质子化, 分子内质子迁移形成  $\text{Au(III)-氯乙烯 d-}\pi$  配键络合物, 氯乙烯脱除恢复  $\text{AC-CO}_2\text{>AuCl}_2$  螯合结构。计算还表明,  $\text{AC-COOH-AuCl}_3$  表面活性中心比  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  催化组分更不易被乙炔还原失活。

**关键字:** 乙炔氢氯化反应; 活性碳; 羧酸官能团;  $\text{AuCl}_3$

**中图分类号:** O 643.12    **文献标志码:** A

氯乙烯(vinyl chloride)是合成聚氯乙烯的重要化工原料<sup>[1-2]</sup>, 其年产量的 1/3 由活性碳(AC)负载的氯化汞( $\text{HgCl}_2$ )催化乙炔氢氯化获得<sup>[3-6]</sup>。然而,  $\text{HgCl}_2$  有毒且污染环境, 寻找非汞催化剂是当务之急<sup>[7-13]</sup>。Hutchings<sup>[14]</sup>最先发现碳载  $\text{AuCl}_3$  在温和条件下的催化活性远超  $\text{HgCl}_2$  催化剂但易失活, 后续发展的活性碳负载  $\text{AuCl}_3$  催化剂具有较高的活性和选择性<sup>[15]</sup>。已有 X 射线光电子能谱实验表明, 碳载金催化剂的活性与价态紧密关联, 活性顺序为  $\text{Au(III)} > \text{Au(I)} > \text{Au(0)}$ , 且经硝酸或王水处理后, 催化剂活性增强且更不易被还原而失活<sup>[16]</sup>。

对此类催化剂的催化活性中心及反应机制研究无疑有助于设计和发展更高效的催化剂。Conte 等<sup>[17]</sup>以  $\text{AuCl}_3$  单元为催化剂模型, 运用密度泛函理论(DFT)研究了乙炔吸附和氯化氢加成过程; Zhang 等<sup>[18]</sup>则认为负载型氯化金催化剂的活性组分为  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  (即  $\text{AuCl}_3$  二聚体), 并以其为模型对乙炔氢氯化反应机制及催化剂还原失活机理进行了理论研究; 最近, Malta

收稿日期: 2018-08-02    录用日期: 2018-09-04

基金项目: 国家自然科学基金 (91545105, 21273177)

\*通讯作者: xinlu@xmu.edu.cn

等<sup>[19]</sup>认为活性碳(AC)上负载的高分散氯化金单位点催化剂的活性中心为 AC 石墨微晶基面上吸附的 Au(I)物种 AuCl, 催化过程中存在 Au(I)→Au(III)→Au(I)的变价循环: 即先发生 HCl 的氧化加成变为 Au(III)HCl<sub>2</sub>, 进而与乙炔反应放出氯乙烯后还原为 AuCl。

AC 表面通常存在一些含氧、含氮基团, 如羰基、脂基、羧基等, 可与金属氯化物催化剂的金属离子配位, 这种表面配位作用可能是催化剂高分散的根源, 并影响催化性能和稳定性<sup>[20-21]</sup>。最近, Wan 等<sup>[22]</sup>计算比较了 AC 上酯基、酚基、酮羰基、羧基等含氧基团吸附 Au(III)氯化物种的相对强弱, 其中羧基的固载能力最强, 并提出一个含三配位 Au(III)的活性位模型 AC-CO<sub>2</sub>-Au(III)Cl<sub>2</sub> 考察了乙炔氢氯化反应的微观机制。但在催化剂制备及使用的化学环境中, Au(III)中心当会保持饱和四配位, 而不可能以这种三配位的异常结构存在。因此, 有必要就 Au(III)催化剂活性中心在 AC 载体上的结合形式, 在催化过程中如何变化, 以及其可能的价态变化途径和难易程度进行更加详细的理论研究。本研究采用密度泛函理论 (DFT) 的 B3LYP 方法, 运用分子模型对 AC 上羧酸根负载 AuCl<sub>3</sub> 催化剂的活性结构、稳定性以及催化乙炔氢氯化反应机理进行了详细的理论探讨。

## 1 计算方法与模型

本研究计算使用 DFT 的 B3LYP 泛函<sup>[23-25]</sup>, 采用含小核 Stuttgart/Dresden 雁势的 SDD 基组<sup>[26]</sup>描述 Au 原子, 以及 6-31G(d)基组<sup>[27]</sup>描述 C、H、O、Cl 等原子, 几何结构优化无对称性限制, 稳态或过渡态结构均经振动分析确认, 同时得到其热力学焓和吉布斯自由能校正值, 每个基元步骤过渡态均经内禀反应坐标(IRC)<sup>[28-30]</sup>计算确认; 为获得各个结构更精确的电子能量, 进一步引入 DFT-D3 色散校正<sup>[31]</sup>并采用包含弥散函数和极化函数的 6-311++G(d,p)基组<sup>[27,32]</sup>描述 C、H、O、Cl 等原子, 进行单点能计算, 需要指出的是, 经更高精度单点能校正后, 对乙炔氢氯化气相反应焓变的理论计算值( $\Delta H_{298\text{ K}} = -116.5\text{ kJ/mol}$ )比校正前(-151.3 kJ/mol)更接近实验值(-124.9 kJ/mol)<sup>[4]</sup>; 所有 DFT 计算均由 Gaussian 09 程序包完成, 能量单位均用 kJ/mol、键长用 pm 表示。文中的结合能( $\Delta E$ )以及常温(298 K)和催化剂工况温度(423 K)下的相对吉布斯自由能 ( $\Delta G_{298\text{ K}}$  和  $\Delta G_{423\text{ K}}$ ) 均经过含零点能 (ZPE) 校正。本文所采用的理论计算方法与 Zhang 等<sup>[18]</sup>对 Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 催化乙炔氢氯化机理的理论计算所用方法相近。文中的结构图型均使用 CYLview 软件绘制。

AC 呈粉状, 通常由尺度和边界均不规则的石墨微晶构成<sup>[33]</sup>, 其边界常含有其他官能团<sup>[34]</sup>。理论上, 人们一般使用不同大小的单层石墨烯或类似富勒烯结构模拟 AC 表面<sup>[35-37]</sup>。如

图 1 所示，本研究分别选用甲烷(CH<sub>4</sub>)、苯(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)、萘(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)、蒽(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>)、苝(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)、心环烯(C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>)、六苯并苯(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>)等不同大小和边界的饱和或非饱和烃模拟 AC 表面，用羧基-COOH 取代一个 H 原子，得到 7 种羧酸化 AC 模型；进一步计算 AuCl<sub>3</sub> 与羧基团配位的结合能(ΔE)，结果发现，ΔE 在 -140.4 kJ/mol(CH<sub>3</sub>-CO(OH)-AuCl<sub>3</sub>) 到 -149.2 kJ/mol (C<sub>24</sub>H<sub>11</sub>-CO(OH)-AuCl<sub>3</sub>)之间，说明 AC 基底的模型大小和边界形状对表面羧酸根与 AuCl<sub>3</sub> 的结合能影响很小，结合力均较强。因此，本研究选取蒽甲酸为 AC 表面羧酸位计算模型，AuCl<sub>3</sub> 与蒽甲酸的配位结构 **1** (AC-COOH-AuCl<sub>3</sub>) 如图 1 所示。

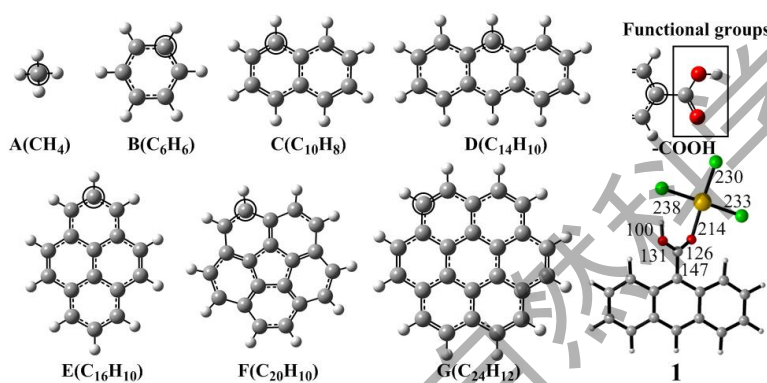
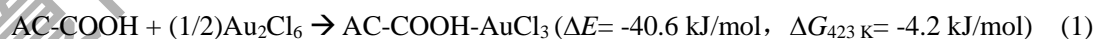


图 1 不同的 AC 结构模型以及复合物模型 **1** 的结构 (键长单位 pm)

Fig. 1 Different molecular models of activated carbon and the structure of model complex **1** (bond length in pm)

## 2 结果与讨论

AuCl<sub>3</sub> 与表面羧酸根的结合较强 (图 2 结构 **1**)，AuCl<sub>3</sub> 团聚的第一步是脱附偶联形成 Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>，计算发现该过程为吸热过程(ΔE ≈ 40.6 kJ/mol, ΔG<sub>298 K</sub> = 14.7 kJ/mol)，即使在较高温度(423 K)下脱附偶联的ΔG<sub>423 K</sub> 为正值(4.2 kJ/mol)，说明在较高温度时 AC 表面羧酸根对 AuCl<sub>3</sub> 催化剂的单原子级分散在热力学上仍然有效。上述化学过程可以由以下方程式来表达：



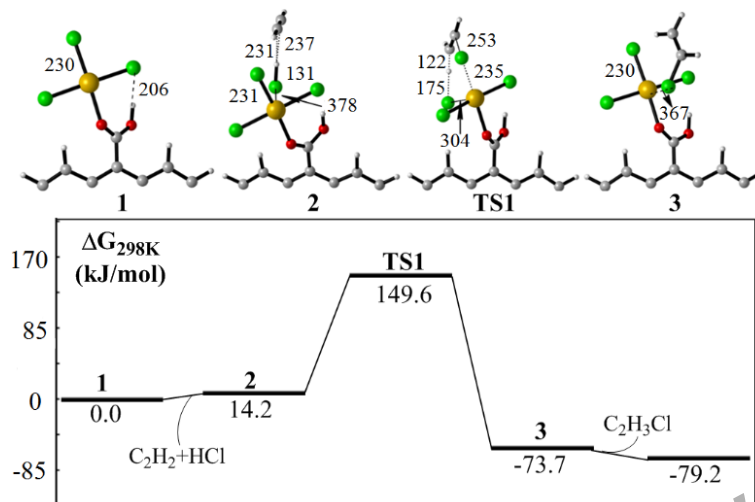


图 2 一步反应机理自由能图(298 K)及关键结构 (键长单位 pm)

Fig. 2 Free energy profile for the one-step mechanism and key structures (bond length in pm)

## 2.1 乙炔氢氯化反应之一步反应

$\text{AuCl}_3$  与表面羧酸根的结合较强且  $\text{Au(III)}$  已饱和四配位, 反应物分子因而不大可能直接化学吸附或配位到  $\text{Au(III)}$  上。因此, 考察的第一种反应模式源于两个反应物分子与锚载  $\text{AuCl}_3$  之间以静电相互作用形成的分子复合物前驱体 **2** (图 2), 计算预测该复合物相对于分立物种的能量仅为  $-14.7 \text{ kJ/mol}$ 。以 **2** 为前驱体,  $\text{HCl}$  分子中的  $\text{H}$  和  $\text{Cl}$  可分别转移给  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{Au(III)}$ , 同时  $\text{AuCl}_3$  上的一个  $\text{Cl}$  原子可转移至  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 生成产物氯乙烯。图 2 给出了该过程的过渡态 **TS1** 和产物 **3** 的结构 (**3** 为氯乙烯与  $\text{AuCl}_3$  以弱的静电相互作用结合而成的分子复合物), 反应总活化自由能在室温下高达  $149.6 \text{ kJ/mol}$ , 在室温下不太可能发生。此外, 该反应途径因前驱体 **2** 为极弱相互作用构成, 因而可以看成是反应物分子同时碰撞到表面活性位点的一步反应, 这与 Zhang 等<sup>[18]</sup>所考察的  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  催化的一步反应机理类似, 但其预测的总活化能更高 (约  $170.5 \text{ kJ/mol}$ )。

## 2.2 乙炔氢氯化反应机理之分步反应

### 2.2.1 分步反应的协同加成机制

因表面活性结构 **1** 中已经存在质子和催化活性组分  $\text{AuCl}_3$ , 所以可以考虑表面活性结构 **1** 先与乙炔反应生成氯乙烯后, 再加成  $\text{HCl}$  恢复其原始结构。需要指出的是, 这一过程中氯乙烯生成的基元步骤有顺式加成和反式加成两种模式。如图 3 所示, 从分子复合物前驱体 **4** 出发, 顺式加成经由过渡态 **TS2** 生成中间体 **5**, 反式加成经由过渡态 **TS2'** 形成中间体 **5'**; 中间体 **5** 和 **5'** 均为氯乙烯通过氯原子以较弱的配键 (键长约  $290 \text{ pm}$ , 而常规  $\text{Au-Cl}$  配键长约

为 230 pm) 配位到 Au(III)中心上, 即该过程 Cl 和 H 以协同方式加成到乙炔上; 其中, 顺式加成的活化自由能垒为 109.8 kJ/mol (图 4), 远低于反式加成(187.7 kJ/mol), 因而, 此阶段形成的反应产物选择性当为顺式加成产物。

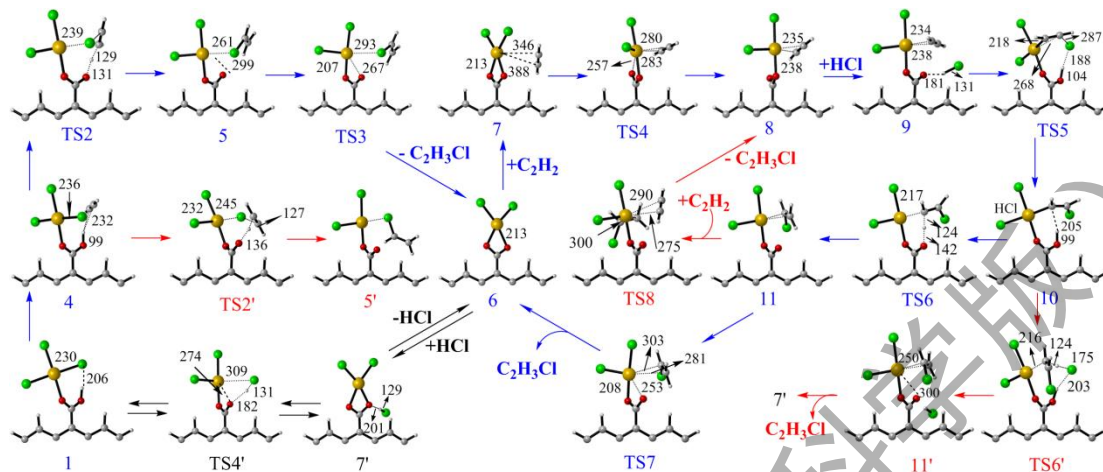


图 3 乙炔氯化反应之分步反应机制及关键结构 (键长单位 pm)

Fig. 3 Stepwise mechanism of acetylene hydrochlorination and key structures (bond length in pm)

中间体 **5** 经由过渡态 **TS3** (活化自由能垒仅为 17.6 kJ/mol) 释放氯乙烯, 同时形成一个极为有趣的表面活性结构 **6**, 即表面羧酸根  $[-CO_2^-]$  直接螯合  $[AuCl_2]^+(AC-CO_2 \gg AuCl_2)$ 。 **6** 可以通过羧酸根形成氢键吸附 **HCl** (见图 3 结构 **7'**), 进而经由过渡态 **TS4'** (能垒为 38.1 kJ/mol, 见图 3 中内插图) 恢复表面活性结构 **1**, 就此完成反应循环。因该反应循环中氯乙烯是以顺式协同加成模式得到, 所以将其定义为分步反应的协同加成机制, 该机制中反应循环的决速步骤为乙炔氯化化的协同加成步骤, 活化自由能垒为 109.8 kJ/mol (相对于前驱体 **4**)。另外, 上述机制中 **HCl** 结合到 **6** 上恢复表面结构 **1** 的逆过程, 即由表面结构 **1** 热脱附消去 **HCl** 形成表面结构 **6** 所需的活化自由能垒为 108.1 kJ/mol, 在高温下可以发生。注意到表面活性结构 **6** 还可以活化吸附乙炔, 这可能导致不一样的乙炔氯化化机制。接下来将讨论以表面结构 **6** 为关键中间体的分步反应的异步加成机制。

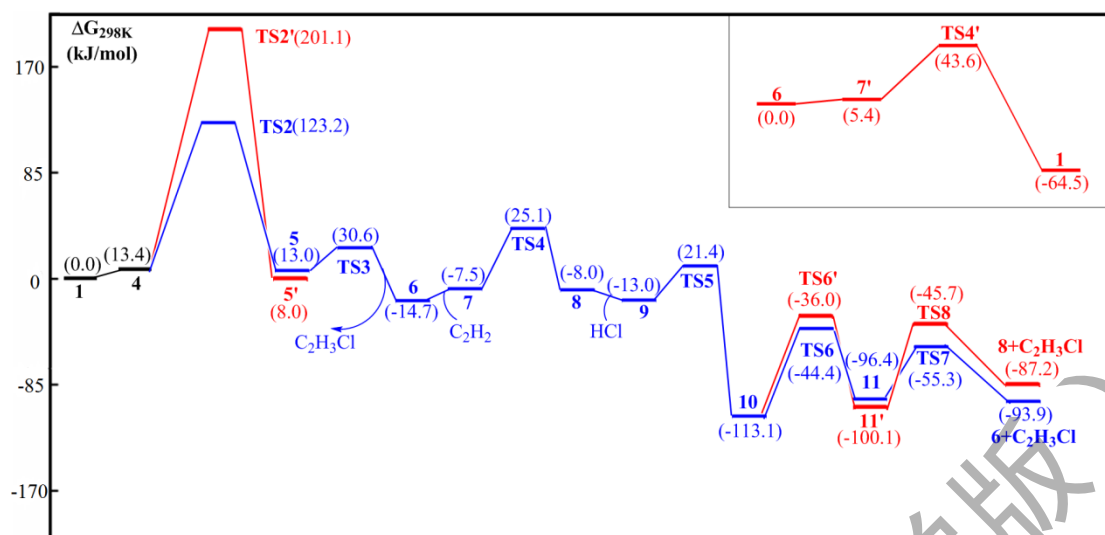


图 4 乙炔氢氯化分步反应机制自由能变化图 (298 K)

Fig. 4 Free energy profile for the stepwise mechanism of acetylene hydrochlorination (298 K)

### 2.2.2 分步反应的异步加成机制

表面结构 **6** 经由过渡态 **TS4** 活化吸附乙炔, 形成 Au(III)-乙炔 d- $\pi$ 配键络合物中间体 **8**, 该过程的活化自由能垒为 32.7 kJ/mol (相对于前驱体 **7**), 在动力学上要比活化吸附 HCl 恢复最初表面活性结构 **1** 更为有利。紧接着 HCl 的异裂加成所需越过的能垒 (经由过渡态 **TS5**) 也仅 34.4 kJ/mol (相对于前驱体 **9**), 这是因 Au(III)的酸性转移到乙炔上, 有利于 Cl 的亲核加成, 形成了氯乙烯基 Au(III)中间体 **10** (质子则加成到羧酸根上), 这一基元过程放热极为明显 (自由能降低了 105.2 kJ/mol)。中间体 **10** 经由过渡态 **TS6** 发生分子内质子转移 (自由能垒 68.7 kJ/mol), 形成 Au(III)-氯乙烯 d- $\pi$ 配键络合物中间体 **11**; 注意到中间体 **10** 还可能经由分子间质子迁移 (过渡态 **TS6'**) 形成氯乙烯 (中间体 **11'**), 但此途径的活化能垒比分子内质子迁移途径高 8.4 kJ/mol, 竞争性较低。中间体 **11** 可经由过渡态 **TS7** (活化能垒为 41.1 kJ/mol) 脱除氯乙烯恢复表面活性结构 **6**, 完成反应循环; 另一途径, 即经由配体交换反应过渡态 **TS8** (活化能垒 50.7 kJ/mol) 形成 Au(III)-乙炔 d- $\pi$ 配键络合物中间体 **8** 完成反应循环, 因活化能垒明显较高而不具竞争性。

因此, 经由具有螯合结构的表面活性物种 **6** 为反应循环核心物种的分步反应异步加成机制依序包含以下基元步骤: 乙炔的活化吸附形成 Au(III)-乙炔 d- $\pi$ 配键络合物中间体 **8**, HCl 的异裂亲核加成到乙炔形成氯乙烯基 Au(III)中间体 **10**, 分子内质子迁移形成 Au(III)-氯乙烯 d- $\pi$ 配键络合物中间体 **11**, 氯乙烯脱出恢复表面活性物种 **6**。该反应循环的决速步骤为分子内质子转移形成 Au(III)-氯乙烯 d- $\pi$ 配键络合物中间体 **11**, 活化自由能垒为 68.7 kJ/mol。

从图 4 可以给出活性碳上羧酸根锚定单原子级分散的 AuCl<sub>x</sub> 催化剂催化氢氯化反应机制

的完整描述：湿法条件制备的负载型催化剂，表面羧酸根锚载的  $\text{AuCl}_3$ （表面活性结构 **1**）在氢氯化反应条件下先经由分步反应之协同加成机制形成具有螯合结构的表面活性物种 **6**，或是催化剂预处理环节经由热脱附消去  $\text{HCl}$  后形成表面活性物种 **6**，而后以此结构为核心活性物种，遵循异步加成机制进行催化循环。

最后还需特别指出的是，本研究所揭示的具有螯合结构的表面活性物种 **6** 与之前 Wan 等<sup>[22]</sup>所提出的由 AC 表面羧酸根单齿配位  $\text{AuCl}_2$  形成的表面活性物种（AC-CO<sub>2</sub>- $\text{AuCl}_2$ ，简称 **6'**）的根本差异在于 Au(III)中心的配位数分别为 4 和 3，其中 **6'**物种因 Au(III)在羧酸根单齿配位的对位有空配位，显然要比本研究提出的螯合结构表面物种 **6** 活泼得多，本研究采用 DFT 计算证实，单齿结构 **6'**比螯合结构 **6** 的电子能量高 56.1 kJ/mol，298 K 下的自由能也要高出 49.0 kJ/mol，因而不大可能成为乙炔氢氯化过程的关键活性中间体。假使单齿结构 **6'**能够在氢氯化反应条件下形成，也应比螯合结构 **6** 更易转变为表面活性结构 **1**，那么反应循环必然还会经过活化能最大的分步反应之协同加成模式过渡态，最终导致生成更稳定的螯合结构 **6**，进而反应循环仍会遵循分步反应的异步加成机制。

### 2.3 催化剂还原机理-乙炔二氯化还原催化剂

2.2 中已表明 AC 表面羧酸根可以高分散锚定  $\text{AuCl}_3$  避免其团聚，且此表面活性中心进行乙炔氢氯化时的活化能最高。因此，可以用表面活性结构 **1** 作为参考结构来考察催化剂活性组分被乙炔还原过程的相对难易程度，并与之前 Zhang 等<sup>[18]</sup>考察过的  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  催化剂被乙炔还原过程进行对比。

图 5 给出 AC-COOH- $\text{AuCl}_3$  与乙炔生成二氯乙炔反应的能量学和过渡态，该过程同时使催化中心变为含线式二配位 Au(I)中心的 AC-COOH- $\text{AuCl}$ ，此过程在 298 和 423 K 下的活化自由能垒分别为 129.5 和 129.9 kJ/mol，高于乙炔氢氯化( $\Delta G_{298\text{ K}} = 109.8$  kJ/mol)的活化自由能垒。因此，在合适的反应温度下，催化剂发生 Au(III)→Au(I)还原过程的可能性较低。



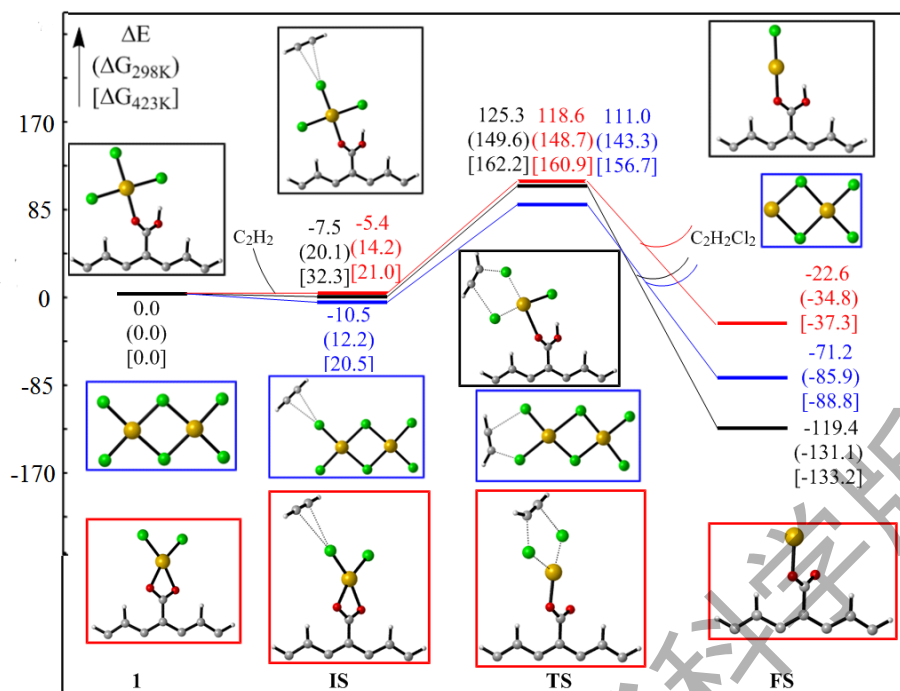


图5 AC-COOH-AuCl<sub>3</sub> (黑色)、AC-CO<sub>2</sub>>AuCl<sub>2</sub> (蓝色) 以及 Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (红色) 中 Au(III)被还原为 Au(I)的反应势能面

Fig. 5 The energy surface for the reduction of Au(III) to Au(I) in AC-COOH-AuCl<sub>3</sub> (black), AC-CO<sub>2</sub>>AuCl<sub>2</sub> (blue) and Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (red)

图5中亦给出螯合结构 **6**(AC-CO<sub>2</sub>>AuCl<sub>2</sub>)与乙炔生成二氯乙炔反应的能量学和过渡态,该过程在 298 和 423K 下活化自由能分别为 134.5 和 139.9 kJ/mol,比表面活性结构 **1** 上的乙炔二氯化活化能略高,更不易进行。

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 与 Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 反应生成二氯乙炔反应的活化自由能在 298 和 423K 下分别为 131.1 和 136.2 kJ/mol,与羧酸根锚定 AuCl<sub>3</sub> 上的二氯化反应能垒相当。上述计算结果表明羧酸根锚定 AuCl<sub>3</sub> 不易被还原失活。

### 3 结论

本研究对活性碳表面羧酸根负载 AuCl<sub>3</sub> 催化剂催化氯化反应的活性中心、稳定性和反应机理进行了详细的理论探讨,揭示了羧酸根不仅能有效分散 AuCl<sub>3</sub> 避免其团聚,也能更有效地避免其被乙炔还原失活,预测了单原子级分散的表面活性中心结构,即 AC-COOH-AuCl<sub>3</sub> 和具有螯合结构的 AC-CO<sub>2</sub>-AuCl<sub>2</sub>,这类活性结构因同时存在路易斯酸中心活化吸附乙炔以及羧酸根活化吸附 HCl,使得氯化过程所遵循的异步加成循环过程在反应能量方面更为平顺,有利于降低反应温度,在一定程度上也能避免催化剂的高温还原和结



焦失活。这一结果表明通过化学改性 AC，使之拥有大量含氧酸基团，例如磺酸化或磷酸化等，是提高 AC 负载的金属氯化催化剂的活性和稳定性的有效手段。

### 参考文献：

- [1] WEI X, SHI H, QIAN W Z, et al. Gas-phase catalytic hydrochlorination of acetylene in a two-stage fluidized-bed reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(1): 128-133.
- [2] ZHANG J, LIU N, LI W, et al. Progress on cleaner production of vinyl chloride monomers over non-mercury catalysts[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2011, 5(4): 514-520.
- [3] JOHNSTON P, CARTHEY N, HUTCHINGS G J. Discovery, development, and commercialization of gold catalysts for acetylene hydrochlorination[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(46): 14548-14557.
- [4] ZHU M, WANG Q, CHEN K, et al. Development of a heterogeneous non-mercury catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(9): 5306-5316.
- [5] HUTCHINGS G J, GRADY D T. Effect of drying conditions on carbon supported mercuric chloride catalysts[J]. *Appl Catal*, 1985, 16(3): 411-415.
- [6] HUTCHINGS G J, GRADY D T. Hydrochlorination of acetylene: The effect of mercuric chloride concentration on catalyst life[J]. *Appl Catal*, 1985, 17(1): 155-160.
- [7] CONTE M, DAVIES C J, MORGAN D J, et al. Aqua regia activated Au/C catalysts for the hydrochlorination of acetylene[J]. *J Catal*, 2013, 297: 128-136.
- [8] LI X Y, ZHU M Y, DAI B. AuCl<sub>3</sub> on polypyrrole-modified carbon nanotubes as acetylene hydrochlorination catalysts[J]. *Appl Catal B*, 2013, 142/143: 234-240.
- [9] LI X, PAN X, YU L, et al. Silicon carbide-derived carbon nanocomposite as a substitute for mercury in the catalytic hydrochlorination of acetylene[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 3688.
- [10] ZHOU K, LI B, ZHANG Q, et al. The catalytic pathways of hydrohalogenation over metal-free nitrogen-doped carbon nanotubes[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(3): 723-728.
- [11] ZHANG C, KANG L, ZHU M, et al. Nitrogen-doped active carbon as a metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(10): 7461-7468.
- [12] ZHOU K, JIA J, LI C, et al. A low content Au-based catalyst for hydrochlorination of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and its industrial scale-up for future PVC processes[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 356-364.
- [13] LI X, PAN X, BAO X. Nitrogen doped carbon catalyzing acetylene conversion to vinyl chloride[J]. *J Energ Chem*, 2014, 23(2): 131-135.

- [14] HUTCHINGS G. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts[J]. *J Catal*, 1985, 96(1): 292-295.
- [15] NKOSI B, COVILLE N J, HUTCHINGS G J. Vapour phase hydrochlorination of acetylene with group VIII and IB metal chloride catalysts[J]. *Appl Catal*, 1988, 43(1): 33-39.
- [16] PU Y F, ZHANG J L, WANG X, et al. Bimetallic Au–Ni/CSs catalysts for acetylene hydrochlorination[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(12): 4426-4432.
- [17] CONTE M, CARLEY A F, HEIRENE C, et al. Hydrochlorination of acetylene using a supported gold catalyst: A study of the reaction mechanism[J]. *J Catal*, 2007, 250(2): 231-239.
- [18] ZHANG J, HE Z, LI W, et al. Deactivation mechanism of AuCl<sub>3</sub> catalyst in acetylene hydrochlorination reaction: A DFT study[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(11): 4814.
- [19] MALTA G, KONDRAT S A, FREAKLEY S J, et al. Identification of single-site gold catalysis in acetylene hydrochlorination[J]. *Science*, 2017, 355(6332): 1399-1403.
- [20] QIAO B, LIU J, WANG Y G, et al. Highly efficient catalysis of preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich stream by gold single-atom catalysts[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(11): 6249-6254.
- [21] WANG B, YU L, ZHANG J, et al. Phosphorus-doped carbon supports enhance gold-based catalysts for acetylene hydrochlorination[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(31): 15877-15885.
- [22] WAN F, CHAO S, GUAN Q, et al. Reaction mechanisms of acetylene hydrochlorination catalyzed by AuCl<sub>3</sub>/C catalysts: a density functional study[J]. *Catal Commun*, 2017, 101: 120-124.
- [23] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [24] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction[J]. *J Chem Phys*, 1992, 96(3): 2155-2160.
- [25] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [26] ANDRAE D, HÄ UßERMANN U, DOLG M, et al. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements[J]. *Theor Chim Acta*, 1990, 77(2): 123-141.
- [27] KRISHNAN R, BINKLEY J S, SEEGER R, et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions[J]. *J Chem Phys*, 1980, 72(1): 650-654.
- [28] FUKUI K. The path of chemical reactions: the IRC approach[J]. *Acc Chem Res*, 1981, 14(12): 363-368.
- [29] GONZALEZ C, SCHLEGEL H B. An improved algorithm for reaction path following[J]. *J Chem Phys*, 1989,

90(4): 2154-2161.

[30] GONZALEZ C, SCHLEGEL H B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates[J]. J Phys Chem, 1990, 94(14): 5523-5527.

[31] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. J Chem Phys, 2010, 132(15): 154104.

[32] MCLEAN A D, CHANDLER G S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18 [J]. J Chem Phys, 1980, 72(10): 5639-5648..

[33] ACHARYA J, SAHU J N, SAHOO B K, et al. Removal of chromium(VI) from waste water by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride[J]. Chem Eng J, 2009, 150(1): 25-39.

[34] YAHYA M A, AL-QODAH Z, NGAH C W Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 46: 218-235.

[35] RADOVIC L R. The mechanism of CO<sub>2</sub> chemisorption on zigzag carbon active sites: A computational chemistry study[J]. Carbon, 2005, 43(5): 907-915.

[36] PADAK B, WILCOX J. Understanding mercury binding on activated carbon[J]. Carbon, 2009, 47(12): 2855-2864.

[37] YIN C Y, NG M F, GOH B M, et al. Probing the interactions of phenol with oxygenated functional groups on curved fullerene-like sheets in activated carbon[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(5): 3700-3705.

## **A Theoretical Investigation of Acetylene Hydrochlorination Catalyzed by AuCl<sub>3</sub>-anchored by Carboxylic Group on Activated Carbon**

ZHANG Guanru, NING Lichao, TAN Kai, LÜXin\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University,

Xiamen 361005, China)

**Abstract:** By means of first-principle density functional theory and molecular models, we have explored theoretically the possible structures and stability of active catalytic center(s) on AuCl<sub>x</sub> catalyst supported on the carboxylic group-containing activated carbon (AC) and the catalyzed mechanism of acetylene hydrochlorination. Single-atomic-level dispersion of Au(III) catalyst can

be achieved by coordinating to carboxylic group (-COOH) available on AC, forming such surface species as AC-COOH-AuCl<sub>3</sub> with very low tendency of AuCl<sub>3</sub> aggregation. Such surface species can react with acetylene by following a concerted addition mechanism to release vinyl chloride (VCM) and to form another surface species AC-CO<sub>2</sub>>AuCl<sub>2</sub>, in which the Au(III) center is chelated by the carboxylic group. The AC-CO<sub>2</sub>>AuCl<sub>2</sub> is quite active in catalyzing acetylene hydrochlorination by following the stepwise/asynchronous addition mechanism, i.e., activated chemisorption of acetylene onto the Au(III) center, nucleophilic addition of chlorine to acetylene with protonation of carboxylic group, intramolecular proton transfer to form Au(III)-VCM d- $\pi$  complex, and finally release of VCM with resumption of the AC-CO<sub>2</sub>>AuCl<sub>2</sub> species. In addition, the computations disclosed that the tendency for reduction of Au(III) to Au(I) by acetylene is lower in AC-COOH-AuCl<sub>3</sub> than in Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>.

**Key words:** acetylene hydrochlorination; activated carbon; carboxylic group; AuCl<sub>3</sub>

廈門大學學報 (自然科學版)