

含氮多孔碳材料的制备及其对乙炔氢氯化反应催化性能研究

谢永刚,陶 萱,陈方永,王雪枫,李娟娟,高 歌*

(新疆大学化学化工学院,石油天然气精细化工教育部重点实验室,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:以聚苯胺(Polyaniline, PANI)为前驱体,高温焙烧制备含氮多孔碳材料催化剂,并以固定床反应器对催化剂进行乙炔氢氯化催化性能研究。结果表明,聚苯胺在900℃下焙烧3 h所得催化剂活性最优,在优化的反应条件下,乙炔转化率高达41.42%,而相同乙炔空速下,汞催化剂的乙炔转化率最高为41.60%,催化效果相差无几。BET、XPS、SEM和TG表征结果表明,该催化剂拥有丰富的比表面积和高含氮量,以石墨氮(Graphitic N)为主要活性位点,氮含量与氮官能团十分稳定,不随反应的进行而改变,催化剂失活的主要原因是积炭。

关键词:乙炔氢氯化;氯乙烯;聚苯胺;含氮多孔碳材料;氮官能团

中图分类号:TQ426.68

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0155-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.032

Preparation of nitrogen-containing porous carbon materials and its catalytic properties for acetylene hydrochlorination

XIE Yong-gang, TAO Xuan, CHEN Fang-yong, WANG Xue-feng, LI Juan-juan, GAO Ge*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals of Ministry of Education,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Nitrogen-containing porous carbon catalysts are obtained through high temperature calcination by using polyaniline (PANI) as precursor. The catalysts' performance for hydrochlorination of acetylene is evaluated in a fixed bed reactor. Evaluation results show that the catalysts that are made by calcining PAN at 900℃ for 3 h show the best catalytic activity. Under optimized reaction conditions, the conversion of acetylene can reach as high as 41.42% over the prepared catalysts while the highest conversion of acetylene is 41.60% over industrial low-mercury catalyst under the same velocity of acetylene. Characterization through BET, XPS, SEM and TG shows that the catalysts have abundant specific surface area and high nitrogen content. Conclusion is drawn that abundant specific surface area (especial micro-pore) and high nitrogen content is helpful to the hydrochlorination of acetylene, graphitic N is the main active site, and the amount of nitrogen and nitrogen-containing functional groups within the catalysts keep constant during the hydrochlorination. Carbon deposition contributes to the deactivation of catalyst.

Key words: hydrochlorination of acetylene; vinyl chloride; polyaniline; nitrogen-containing porous carbon materials; nitrogen-based functional groups

聚氯乙烯(PVC)是世界五大工程塑料之一,应用十分广泛。我国由于富煤、贫油、少气的资源结构,以电石为原料的工艺路线占PVC生产的82%左右^[1]。传统电石法生产氯乙烯单体(VCM)过程中采用氯化汞作催化剂,氯化汞剧毒、容易升华,导致催化剂失活、污染环境、消耗量大,我国PVC行业可用汞资源几近枯竭。依照国际汞公约,绿色无汞催化剂是解决乙炔法PVC生产工艺难题的核心和关键。

目前,无汞催化剂的研究主要分2个方面:

(1)无汞金属催化剂,又分贵金属催化剂(如Au、Pd、Pt和Ru等)和非贵金属催化剂(如Zn、Bi、Cu和Sn等)。贵金属催化剂活性高,稳定性好,但成本高;非贵金属催化剂价格低,但是活性不足,稳定性不够^[2-9]。(2)非金属催化剂,如掺氮活性炭、SiC@N-C纳米复合材料、掺氮碳纳米管和掺氮石墨烯等。其优点是成本低、无污染。但是在制备过程中,较难将N元素掺杂入稳定的C结构里,制得催化剂掺杂N质量分数较少,活性较低^[10-14]。

聚苯胺(Polyaniline, PANI)是一种高含氮量有

收稿日期:2019-12-11;修回日期:2020-08-07

基金项目:新疆中泰化学股份有限公司横向项目(21GL1210-316);自治区自然科学基金(2015211C254)

作者简介:谢永刚(1995-),男,硕士研究生,研究方向为工业催化,471756275@qq.com;高歌(1968-),女,博士,副教授,研究方向为工业催化,通讯联系人,hlgaoge@126.com。

机高分子^[15-16],同时作为 C 源和 N 源前驱体,以直接热解法获得含氮多孔碳材料,由于 N 元素为前驱体原本构成部分,焙烧过程中 N 元素会更大限度的保留在 C 结构里,减少核心活性组分 N 元素的流失,也保证了含氮多孔碳材料作为催化剂的催化活性。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

量取 10 mL 苯胺和 250 mL 1 mol/L 的盐酸混合,得溶液 A;同时称取 24.9 g 过硫酸铵,将其在 100 mL 1 mol/L 的盐酸中溶解,得溶液 B。将溶液 A、B 置于冰水混合浴中 30 min,再将溶液 B 缓慢逐滴加入到溶液 A 中,用时约 30 min。滴入完成后将混合溶液于 600 r/min 的转速下搅拌 3 h。

过滤上述溶液,大量蒸馏水反复洗涤直到滤液澄清,随后将产物 60℃ 下鼓风干燥 12 h。制得的聚苯胺在 N₂(10 mL/min) 下以 5℃/min 升温至 800~1 000℃,恒温 1~5 h,制得的催化剂命名为 AC-X-Y, X 为焙烧温度, Y 为恒温时间。

1.2 催化剂表征

用 3H-2000PS2 型氮气物理吸附仪(BET)在 -196℃ 条件下分析催化剂的表面积。样品前处理:300℃ 下脱气 15 h。

用 Thermo K-Alpha+X 射线光电子能谱仪以 150 W Al-K α 射线源分析催化剂表面元素组成和结构。

用 SU8000 扫描电子显微镜(SEM)扫描粉末催化剂表面形貌,扫描电压为 5 kV。

用 STA7300 热重分析仪(TGA)对反应前后的催化剂进行分析,在空气中(200 mL/min)进行,以升温速率 10℃/min 加热至 800℃。

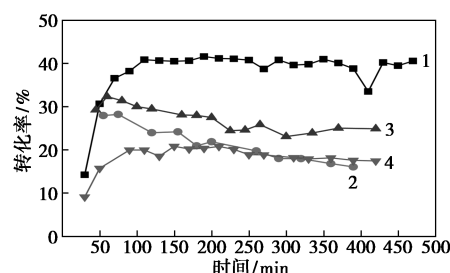
1.3 催化剂评价

利用内径为 10 mm 的固定床反应器对催化剂性能进行评价。首先,将 2 mL 催化剂置于反应管恒温段,用 N₂ 吹扫管路,升温至指定温度,通入氯化氢气体(11.5 mL/min)活化催化剂 2 h,再通入乙炔气体(10.5 mL/min)。反应条件:反应温度 $T=220^\circ\text{C}$ (工业汞催化剂 $T=140^\circ\text{C}$),空速 $GHSV(\text{C}_2\text{H}_2)=314\text{ h}^{-1}$,体积流量 $V(\text{HCl}):V(\text{C}_2\text{H}_2)=1.1:1$,产物经饱和氢氧化钠溶液吸收未反应的氯化氢气体,利用气相色谱仪(GC-7900)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同焙烧温度所得催化剂的性能

对聚苯胺在不同焙烧温度下制备的催化剂进行乙炔氢氯化反应评价,并与工业汞催化剂的活性进行比较,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,焙烧温度为 900℃ 时,所制备的催化剂催化效果最好,乙炔转化率最高达到 32.33%,仅比汞催化剂低 9.27%,表现出优异的催化活性。



1—5% HgCl₂; 2—AC-800-1h; 3—AC-900-1h; 4—AC-1000-1h

图 1 不同焙烧温度下含氮多孔碳材料催化剂与汞催化剂乙炔转化率

注: $T=220^\circ\text{C}/T(\text{HgCl}_2)=140^\circ\text{C}$, $GHSV=314\text{ h}^{-1}$, $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2)=1.1$ 。

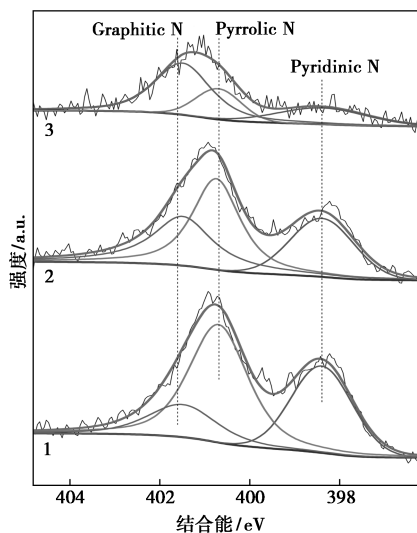
为探究催化剂反应机理和构效关系,结合催化剂活性进行了 BET、XPS 等相关表征,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,催化剂焙烧温度由 800℃ 升至 1 000℃, BET 比表面积从 34.47 m²/g 增加至 497.80 m²/g,孔体积从 0.11 cm³/g 升至 0.30 cm³/g, 800~900℃ 比表面积和孔体积有明显提高,而 900~1 000℃ 提升较小。800℃ 微孔只占 19.35%, 900~1 000℃ 微孔占比达到 91.82%~94.62%。说明乙炔氢氯化反应主要在催化剂微孔中进行,高比表面积和孔体积能够使催化剂表面暴露更多的活性位点,有利于乙炔氢氯化反应进行。

表 1 不同焙烧温度下催化剂的孔结构参数

样品	AC-800-1h	AC-900-1h	AC-1000-1h
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	34.47	420.82	497.80
$V/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	0.11	0.27	0.30
D/nm	12.46	2.55	2.45
$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	6.67	398.16	457.07
$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	0.003	0.160	0.186
$S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}/\%$	19.35	94.62	91.82

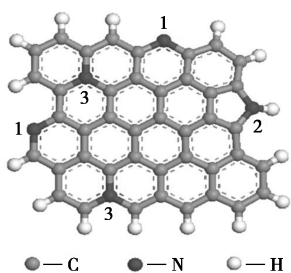
以 XPS 扫描不同焙烧温度下催化剂表面 C、N 和 O 元素,考察 N 1s 峰上 N 元素的种类,包括 N 元素的形态结构、结合能和相对含量,结果如图 2 所

示。从图2中可以看出,N物种分峰为吡啶氮[Pyridinic N, $E = 398.4 \pm 0.1$ eV]、吡咯氮[Pyrrolic N, $E = 400.7 \pm 0.1$ eV]和石墨氮[Graphitic N, $E = 401.5 \pm 0.2$ eV]^[17-18]。N元素结构如图3所示^[19]。



1—AC-800-1h; 2—AC-900-1h; 3—AC-1000-1h

图2 不同焙烧温度下XPS N 1s分峰分析



1—吡啶氮; 2—吡咯氮; 3—石墨氮

图3 催化剂N元素形态结构

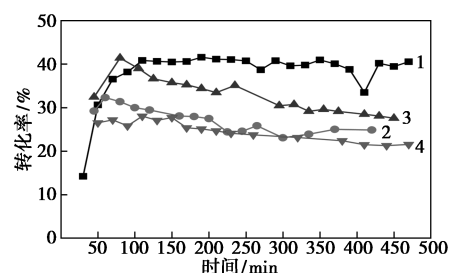
为了进一步探究N元素形态结构对催化反应的影响,将XPS所测催化剂各元素摩尔分数与不同形态N官能团的相对摩尔分数进行分析,结果如表2所示。由表2中可以看出,随着焙烧温度的增加,N摩尔分数由6.75%降至2.82%,吡啶氮、吡咯氮的占比随温度的增加而减少,而石墨氮占比随温度的增加而增加,说明高温下N元素更趋向于形成石墨氮^[12,20]。焙烧温度从800℃升至900℃,石墨氮增加的影响因素大于在此过程中总N减少的影响,900℃焙烧制备含氮多孔碳材料催化剂活性较800℃制备的催化剂的活性更高。焙烧温度继续增加,总N量急剧减小,总体活性位点减少,所以1000℃焙烧制得的催化剂的活性反而下降。但1000℃制得的催化剂比表面积更高,其稳定性更好。

表2 催化剂在不同焙烧温度下的元素摩尔分数与氮官能团占比

样品	N元素摩尔分数/%	氮官能团占比/%		
		吡啶氮	吡咯氮	石墨氮
AC-800-1h	6.75	31.91	51.60	16.49
AC-900-1h	5.47	26.44	41.91	31.65
AC-1000-1h	2.82	22.24	21.20	56.57

2.2 不同焙烧时间所得催化剂催化性能研究

聚苯胺在900℃下焙烧1~5h所得含氮多孔碳材料催化剂的催化性能如图4所示。



1—5% HgCl₂; 2—AC-900-1h; 3—AC-900-3h; 4—AC-900-5h

图4 不同焙烧时间下含氮多孔碳材料催化剂与工业汞催化剂乙炔转化率

注: $T = 220^\circ\text{C}$, $T(\text{HgCl}_2) = 140^\circ\text{C}$, $GHSV = 314 \text{ h}^{-1}$, $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.1$ 。

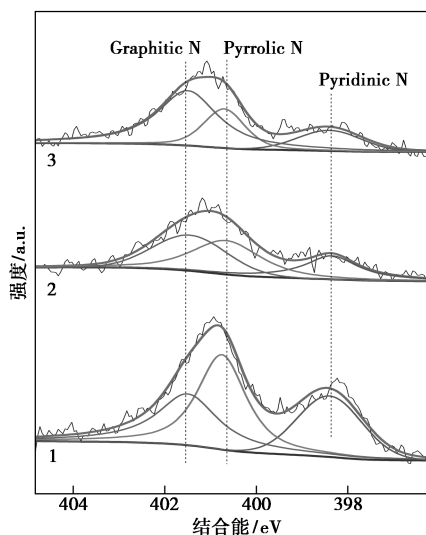
从图4中可以看出,焙烧3h催化活性最佳,乙炔转化率最高达41.42%,5% HgCl₂/AC催化剂乙炔转化率最高为41.60%,仅低0.18%,最高转化率几乎与5% HgCl₂/AC工业低汞催化剂相当。同样,结合催化剂的BET分析与XPS分析研究其催化机理。

用BET表征其比表面积和结构,结果如表3所示。由表3中可以看出,900℃下焙烧所得催化剂皆以微孔为主,孔径在2.28~2.55 nm之间;催化剂焙烧时间由1h增加至5h,比表面积由420.82 m²/g增加至520.06 m²/g,孔体积由0.27 cm³/g升至0.30 cm³/g。说明焙烧时间越长,比表面积与孔体积越大。

表3 催化剂不同焙烧温度下的孔结构参数

样品	AC-900-1h	AC-900-3h	AC-900-5h
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	420.82	461.28	520.06
$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.27	0.29	0.30
D/nm	2.55	2.46	2.28
$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	398.16	423.31	482.18
$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.160	0.175	0.19
$S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}/\%$	94.62	91.77	92.72

以 XPS 扫描不用焙烧时间下催化剂表面 C、N 和 O 元素,对其 N 1s 峰上 N 元素的种类进行分峰,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,N 元素的形态结构与其对应的结合能与之前一致。



1—AC-900-1h;2—AC-900-3h;3—AC-900-5h

图 5 不同焙烧时间下 XPS N 1s 分峰分析

根据图 5 的分峰对不同焙烧时间下的催化剂不同形态 N 种的相对含量进行分析,结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,N 元素摩尔分数随焙烧时间的增加由 5.47% 降至 2.90%,吡啶氮和吡咯氮的占比随焙烧时间延长而降低,石墨氮的占比随焙烧时间的增加而提升,说明焙烧时间的增加同样有利于石墨氮的形成。但焙烧时间为 5 h 导致 N 元素流失过多,反而使原本暴露的活性位点减少,导致催化活性降低。

表 4 催化剂在不同焙烧时间下的元素摩尔分数与氮官能团占比

样品	N 元素摩尔分数/%	氮官能团占比/%		
		吡啶氮	吡咯氮	石墨氮
AC-900-1h	5.47	26.44	41.91	31.65
AC-900-3h	3.15	25.22	39.65	35.13
AC-900-5h	2.90	16.41	23.87	59.72

综合 BET 和 XPS 表征结果,可以推断比表面积、孔体积和石墨氮占比提高,可同时提高催化剂的催化效果,但是随着焙烧温度提高、时间延长,N 摩尔分数大幅降低,催化活性也随之降低,因此含氮多孔碳材料催化剂中,适度相对占比的吡啶氮、吡咯氮和石墨氮均是乙炔氢氯化反应的活性位点,且吡咯氮与石墨氮占比越接近,催化活性越高,表明吡咯氮

与石墨氮协同催化乙炔氢氯化反应,其中吡咯氮提高对乙炔和氯化氢的吸附性^[13,21],石墨氮起主要催化作用^[14]。所以,聚苯胺焙烧温度为 900℃、焙烧时间 3 h 下所得催化剂催化效果最佳。

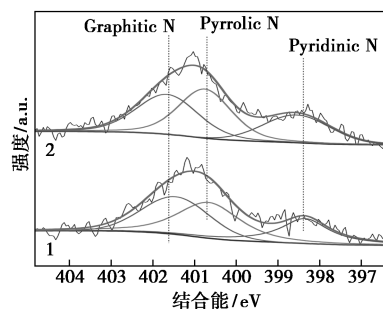
2.3 催化剂失活分析

以 BET 分析 AC-900-3h 反应前后样品表面孔结构,结果如表 5 所示。由表 5 可知,催化剂的比表面积由 461.28 m²/g 降至 34.61 m²/g,孔体积由 0.29 cm³/g 降至 0.10 cm³/g,平均孔径由 2.46 nm 升至 11.67 nm,微孔比表面积由 423.31 m²/g 降至 7.73 m²/g,微孔比表面积占比由 91.77% 降至 22.33%。说明,乙炔氢氯化反应主要在催化剂的微孔中进行,反应过程中的积炭覆盖大部分微孔内的活性位点,使催化剂比表面积下降,平均孔径增大,微孔比表面积占比骤然下降,最终导致催化活性降低。

表 5 催化剂反应前后的孔结构参数

样品	AC-900-3h (fresh)	AC-900-3h (spent)
$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	461.28	34.61
$V/(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.29	0.10
D/nm	2.46	11.67
$S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	423.31	7.73
$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	0.175	0.004
$S_{micro}/S_{BET}/\%$	91.77	22.33

以 XPS 扫描 AC-900-3h 催化剂反应前后表面 C、N 和 O 元素,N 元素的结合能与之前一致,N 1s 分峰后结果如图 6 所示。



1—AC-900-3h 反应前;2—AC-900-3h 反应后

图 6 催化剂反应前后 XPS N 1s 分峰分析

根据图 6 的分峰对 AC-900-3h 催化剂反应前后的元素摩尔分数与不同形态 N 种的相对占比进行分析,结果如表 6 所示。由表 6 中可以看出,反应前后 N 元素摩尔分数略有增加,考虑到反应过程仅

有氮气吹扫,并无引入其他 N 源,此数据由偶然误差引起,可以理解为 N 摩尔分数在反应前后没有变化。吡啶氮、吡咯氮和石墨氮的占比波动在 1% 以下,说明 N 官能团不随反应进行而变化,具有极好的稳定性,N 元素摩尔分数和 N 官能团与催化剂失活无关。

表 6 催化剂反应前后的元素摩尔分数与氮官能团占比

样品	N 元素摩尔 分数/%	氮官能团占比/%		
		吡啶氮	吡咯氮	石墨氮
AC-900-3h(fresh)	3.15	25.22	39.65	35.13
AC-900-3h(spent)	3.71	24.37	39.94	35.69

以 SEM 对催化剂反应前后的样品表面形貌进行扫描,结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,同样的放大倍数,反应前催化剂表面明显有丰富的孔结构,而反应后的催化剂由于积炭,表面趋于平整,孔明显减少。与 BET 的分析结果一致,说明积炭是导致活性下降的重要因素

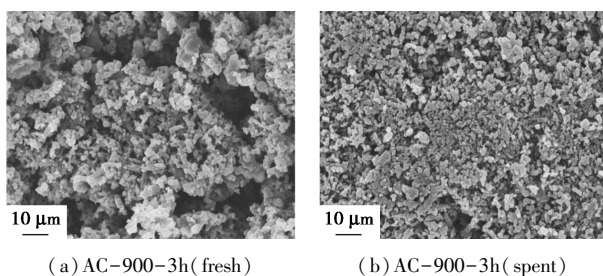


图 7 反应前后催化剂 SEM 图

在氧气气氛、升温速率为 10℃/min 条件下,AC-900-3h 催化剂反应前后样品 TGA、DTG 分析结果如图 8 所示。由图 8 中可以看出,100℃之前的质量损失是催化剂表面吸附了少量的水,100~350℃内,新鲜催化剂仅减重 0.77%,失活催化剂减重 2.96%,失活催化剂多失重的 2.19%主要是由于催化剂表面积炭燃烧;350℃后 C 和 O 反应,质量迅速下降。

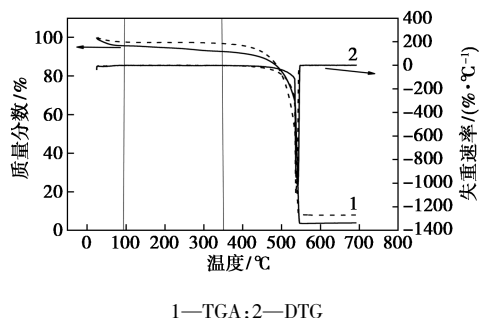


图 8 反应前后催化剂 TGA 分析

3 结论

(1) PANI 直接热解法所得含氮多孔碳材料同时具有高氮摩尔分数和高比表面积,以石墨氮为主要活性位点对乙炔氯化表现出优异的催化效果,其中 AC-900-3h 催化剂初始乙炔转化率达 41.42%,与相同空速下工业低汞 HgCl₂/AC 催化剂的催化活性(41.60%)相当,有望成为替代工业汞的无汞催化剂。

(2) 乙炔氯化反应主要在催化剂的微孔中进行,催化剂中 N 摩尔分数与 N 官能团十分稳定,石墨氮是乙炔氯化反应的主要活性位点,适量的吡啶氮、吡咯氮和石墨氮均对乙炔氯化反应有利,且吡咯氮与石墨氮占比越接近,催化活性越高,证明吡咯氮与石墨氮协同催化乙炔氯化反应,其中吡咯氮提高对乙炔和 HCl 吸附性,石墨氮起主要催化作用。失活的主要原因在于反应过程中的积炭覆盖催化剂表面的活性位点,堵塞催化剂孔道(尤其微孔孔道),导致比表面积和孔体积下降。

参考文献

- [1] 张萍,李全胜.电石法 PVC 发展的挑战和思路[J].聚氯乙烯,2014,42(4):5-8.
- [2] Li G, Li W, Zhang J. Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over activated carbon-supported Au catalysts promoted by CeO₂ [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(6): 1821-1828.
- [3] Yoshinaga Y, Akita T, Mikami I, et al. Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon [J]. Journal of Catalysis, 2002, 207(1): 37-45.
- [4] Mitchenko S A, Krasnyakova T V, Mitchenko R S, et al. Acetylene catalytic hydrochlorination over powder catalyst prepared by pre-milling of K₂PtCl₄ salt [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 275(1-2): 101-108.
- [5] Lan G, Yang Y, Wang X, et al. Direct synthesis of mesoporous nitrogen doped Ru-carbon catalysts with semi-embedded Ru nanoparticles for acetylene hydrochlorination [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 264: 248-253.
- [6] Hu D, Wang L, Wang F, et al. Active carbon supported S-promoted Bi catalysts for acetylene hydrochlorination reaction [J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(9): 1413-1416.
- [7] Wang Y, Nian Y, Zhang J, et al. MOMTPPC improved Cu-based heterogeneous catalyst with high efficiency for acetylene hydrochlorination [J]. Molecular Catalysis, 2019, 479: 1-11.
- [8] Wu Y, Li F, Lv Z, et al. Carbon-supported binary Li-Sn catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2019, 23(8): 1219-1230.

(下转第 164 页)

利于甲醇的生成,这在一定程度上避免了生成的液体产物(如甲醇、甲醛)过度氧化生成二氧化碳等副产物。

参考文献

- [1] Ravi M, Ranocchiari M, Van Bokhoven J A. The direct catalytic oxidation of methane to methanol—A critical assessment [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16464–16483.
- [2] 周安宁, 张亚婷. 碳—化工概论 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2017: 12–21.
- [3] Caballero A, Perez P J. Methane as raw material in synthetic chemistry: The final frontier [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8809–8820.
- [4] Han B Z, Yang Y, Xu Y Y, *et al.* A review of the direct oxidation of methane to methanol [J]. *Chinese J Catal*, 2016, 37 (8): 1206–1215.
- [5] Periana R A, Taube D J, Evitt E R, *et al.* Mercury-catalyzed, high-yield system for the oxidation of methane to methanol [J]. *Science*, 1993, 259: 340–343.
- [6] Chow Y K, Dummer N F, Carter J, *et al.* Investigating the influence of acid sites in continuous methane oxidation with N₂O over Fe/MFI zeolites [J]. *Catal Sci Technol*, 2018, 8 (1): 154–163.
- [7] Ipek B, Lobo R F. Catalytic conversion of methane to methanol on Cu-SSZ-13 using N₂O as oxidant [J]. *Chem Comm*, 2016, 52 (91): 13401–13404.
- [8] Xu J, Armstrong R D, Shaw G, *et al.* Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu- and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor [J]. *Catal Today*, 2016, 270: 93–100.
- [9] Xiao P P, Wang Y, Nishitoba T, *et al.* Selective oxidation of methane to methanol with H₂O₂ over an Fe-MFI zeolite catalyst using sulfolane solvent [J]. *Chem Comm*, 2019, 55 (20): 2896–2899.
- [10] Wang L, Yi Y H, Wu C F, *et al.* One-step reforming of CO₂ and CH₄ into high-value liquid chemicals and fuels at room temperature by plasma-driven catalysis [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3679–13683.
- [11] Yi Y H, Zhou J H, Guo H G, *et al.* Safe direct synthesis of high purity H₂O₂ through a H₂/O₂ plasma reaction [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 8446–8449.
- [12] Guo Z F, Yi Y H, Wang L, *et al.* Pt/TS-1 Catalyst promoted C—N coupling reaction in CH₄—NH₃ plasma for HCN synthesis at low temperature [J]. *ACS Catal*, 2018, 8: 10219–10224.
- [13] Snoeckx R, Bogaerts A. Plasma technology—A novel solution for CO₂ conversion? [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 5805–5863.
- [14] Liu M, Yi Y H, Wang L, *et al.* Hydrogenation of carbon dioxide to value-added chemicals by heterogeneous catalysis and plasma catalysis [J]. *Catalysts*, 2019, 9 (3): 275.
- [15] Larkin D W, Lobban L L, Mallinson R G. The direct partial oxidation of methane to oxygenates using a dielectric barrier discharge reactor as a catalytic reactor analog [J]. *Catal Today*, 2001, 71: 199–210.
- [16] Zhou L M, Xue B, Kogelschatz U. Partial oxidation of methane to methanol with oxygen or air in a nonequilibrium discharge plasma [J]. *Plasma Chem and Plasma Process*, 1998, 18: 375–393.
- [17] Indarto A, Lee H, Choi J W, *et al.* Partial oxidation of methane with yttria-stabilized zirconia catalyst in a dielectric barrier discharge [J]. *Energy Sources, Part A*, 2008, 30: 1628–1636.
- [18] Nozaki T, Agiral A, Yuzawa S, *et al.* A single step methane conversion into synthetic fuels using microplasma reactor [J]. *Chem Eng J*, 2011, 166: 288–293.
- [19] Chawdhury P, Ray D, Vinodkumar T, *et al.* Catalytic DBD plasma approach for methane partial oxidation to methanol under ambient conditions [J]. *Catal Today*, 2019, 337: 117–125.
- [20] Eliasson B, Kogelschatz U. Electron impact dissociation in oxygen [J]. *J Phys B: At Mol Phys*, 1986, 19: 1241–1247.
- [21] Cosby P C. Electron-impact dissociation of oxygen [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 9560–9569. ■
- [9] Wu X, He P, Wang X, *et al.* Zinc acetate supported on N-doped activated carbon as catalysts for acetylene acetoxylation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 172–177.
- [10] Dai B, Chen K, Wang Y, *et al.* Boron and nitrogen doping in graphene for the catalysis of acetylene hydrochlorination [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5 (4): 2541–2547.
- [11] 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]. *Nature Communications*, 2014, 5 (1): 3688–3694.
- [12] Lin R, Kaiser S K, Hauert R, *et al.* Descriptors for high-performance nitrogen-doped carbon catalysts in acetylene hydrochlorination [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8 (2): 1114–1121.
- [13] Zhang C, Kang L, Zhu M, *et al.* Nitrogen-doped active carbon as a metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (10): 7461–7468.
- [14] Zhou K, Li B, Zhang Q, *et al.* The catalytic pathways of hydrohalogenation over metal-free nitrogen-doped carbon nanotubes [J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7 (3): 723–728.
- [15] Macdiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, *et al.* Polyaniline: A new concept in conducting polymers [J]. *Synthetic Metals*, 1987, 18 (1): 285–290.
- [16] Trần T H, Debarnot D, Richaud E. Thermal oxidative stability of polyanilines [J]. *Polymer Testing*, 2019, 81: 106–187.
- [17] Chang J, Gao Z, Zhao W, *et al.* Nitrogen doped microporous carbons with tunable and selective performances in supercapacitor and heterogeneous catalysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 912–922.
- [18] Ren S, Huang F, Zheng J, *et al.* Ruthenium supported on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon as highly active catalyst for NH₃ decomposition to H₂ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42 (8): 5105–5113.
- [19] 王言. 掺杂氮炭材料的制备及其乙炔氢氯化性能研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
- [20] Long J, Xie X, Xu J, *et al.* Nitrogen-doped graphene nanosheets as metal-free catalysts for aerobic selective oxidation of benzylic alcohols [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2 (4): 622–631.
- [21] 李攀. 乙炔氢氯化制氯乙烯无汞催化剂的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017. ■

(上接第 159 页)