

# CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 等离子体反应直接合成甲醇的研究

李尚昆<sup>1</sup>, RIZWAN AHMED<sup>1</sup>, 郝英姿<sup>1</sup>, 徐显明<sup>2</sup>, 郭洪臣<sup>1</sup>, 易颜辉<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 中国石油天然气集团公司石油化工研究院大庆中心, 黑龙江 大庆 163714)

**摘要:** 高效甲烷转化技术一直是学术界及工业界的研究热点, 其中, 甲烷转化制甲醇颇受业界关注。然而, 甲烷分子结构稳定且 C—H 键能大(413 kJ/mol) 导致转化困难。采用新型介质阻挡放电反应器, 以循环水为接地极, 在低温常压条件下通过分子氧实现甲烷直接氧化制甲醇。结果表明, 在短停留时间和低功率条件下可以达到较高的甲醇选择性, 在温度为 85℃、 $n(\text{CH}_4):n(\text{O}_2)$  为 2:1、停留时间为 0.393 s 和功率为 30 W 条件下, 甲烷转化率达到 4.1%, 甲醇选择性达到 42.2%, 液体产物选择性达到 76.2%。

**关键词:** 等离子体; 介质阻挡放电反应器; 甲烷转化; 制甲醇

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)10-0160-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.033

## CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> plasma reaction for direct synthesis of methanol

LI Shang-kun<sup>1</sup>, RIZWAN AHMED<sup>1</sup>, HAO Ying-zi<sup>1</sup>, XU Xian-ming<sup>2</sup>, GUO Hong-chen<sup>1</sup>, YI Yan-hui<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Daqing Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Daqing 163714, China)

**Abstract:** The development of efficient methane conversion technologies, especially methane to methanol, has been intensively studied worldwide. Due to methane's stable molecular structure and strong C—H bond energy (413 kJ/mol), selective activation and direct conversion of methane have been regarded as Holy Grail in catalysis. In this study, a novel dielectric barrier reactor (DBD) with circulating water as the grounding electrode is proposed to oxidize methane to methanol by molecular oxygen. It is found in the study that high selectivity of methanol can be realized under short residence time and low power condition. The conversion of methane, the selectivity of methanol and the selectivity of liquid products can reach 4.1%, 42.2% and 76.2% when the temperature remains at 85℃,  $n(\text{CH}_4):n(\text{O}_2) = 2:1$ , residence time is 0.393 s and the power is 30 W.

**Key words:** plasma; dielectric barrier reactor; conversion of methane; synthesis of methanol

甲烷(CH<sub>4</sub>)是天然气、页岩气、煤层气以及可燃冰的主要成分。同时也是石油化工副产物干气的主要成分, 所产生的温室效应是等量 CO<sub>2</sub> 的 25 倍, 是引起全球变暖和气候恶化的主要原因之一<sup>[1]</sup>, 因此, 甲烷的有效利用备受关注。甲醇(CH<sub>3</sub>OH)作为最简单的饱和醇, 分子结构中含有 1 个甲基和 1 个羟基, 既具有醇类的典型化学性质, 又可以进行甲基化反应, 主要的反应包括氧化、酯化、羰基化、胺化及脱水反应, 此外, 还大量用于制烯烃、制汽油、制芳烃等工艺<sup>[2]</sup>。因此, CH<sub>4</sub> 制 CH<sub>3</sub>OH 具有巨大的工业应用潜力。

目前, 工业上 CH<sub>4</sub> 制甲醇通常采取两步法: CH<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub>O 蒸汽的高温重整反应得到合成气(CO 和 H<sub>2</sub>); 合成气在高压条件下合成甲醇(Cu-Zn-Al 催

化剂)<sup>[3]</sup>。CH<sub>4</sub> 水蒸气重整[如式(1)所示]是强吸热反应, 通常在 800℃ 以上的高温条件下进行。而由合成气制甲醇[如式(2)所示]反应温度较低(250℃ 左右), 但反应压力通常较高(5~10 MPa)。上述高温高压条件导致合成气制甲醇工艺(两步法)的操作投资、设备投资及设备维护费用高。因此, 众多学者致力于开发工艺更简单、投资更少的 CH<sub>4</sub> 直接氧化制 CH<sub>3</sub>OH 新工艺[如式(3)所示]<sup>[1,4]</sup>。



在大多数研究中, 甲烷氧化直接制甲醇通常使用比甲醇价格更高的浓硫酸<sup>[5]</sup>、N<sub>2</sub>O<sup>[6-7]</sup> 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[8-9]</sup> 作为氧化剂, 相对而言, 采用廉价易得的氧

收稿日期: 2019-12-25; 修回日期: 2020-08-18

基金项目: 中国石油创新基金项目(2108D-5007-0501)

作者简介: 李尚昆(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为等离子体催化, lishangkun@mail.dlut.edu.cn; 易颜辉(1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为多相催化和等离子体催化在能源、环境及精细化学品合成等领域的应用, 通讯联系人, yiyanhui@dlut.edu.cn。

气作为氧化剂更为经济合算。然而,直接由氧气氧化甲烷,反应能垒较高,需要在高温下反应,这会导致产生的甲醇过度氧化为一氧化碳和二氧化碳。因此,如何在低温条件下通过氧气将甲烷直接氧化为甲醇是该领域的挑战。

非热等离子体(Non-thermal plasma, NTP)可以通过高能电子活化分子,从而在低温下引发化学反应。NTP内的气体温度一般保持在室温附近,生成的电子温度一般为1~10 eV,足以将进料气体分子(如CH<sub>4</sub>和O<sub>2</sub>)活化为自由基、激发态原子、分子和离子等活性物质<sup>[10-14]</sup>。因此,利用等离子体驱动CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>或CH<sub>4</sub>/Air反应制CH<sub>3</sub>OH得到众多学者的关注<sup>[15-19]</sup>。笔者以循环水作为接地极,采用新型同轴介质阻挡放电反应器(DBD)系统性考察不同反应条件对CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>等离子体直接合成CH<sub>3</sub>OH的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及设备

原料气甲烷和氧气以及色谱用的氮气和氢气(99.999%),大连化学物理研究所生产。

等离子电源,CPT-2000K型,南京苏曼电子有限公司生产;气相色谱仪,GC-7900型,上海天美科学仪器有限公司生产;气相色谱仪,GC-2014C型,日本岛津Shimadzu公司生产;气质联用仪(GC-MS),5975C型,美国Agilent公司生产;核磁<sup>1</sup>H-NMR,Avance III 500型,德国Bruker公司生产;红外光谱仪(FT-IR),6700型,美国ThermoFisher公司生产。

### 1.2 反应器结构

反应器采用新型同轴介质阻挡放电等离子体反应器,如图1所示,由套筒式的两层玻璃管组成,内管外直径为10 mm,外管外直径为30 mm,两管之间由泵通入循环水作为接地电极,并控制循环水温,中心电极为直径2 mm的不锈钢电极,极间距为4 mm,反应器的有效放电长度为50 mm。

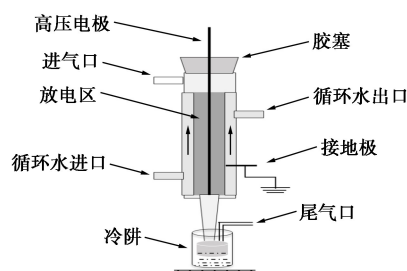


图1 循环水接地极 DBD 反应器示意图

### 1.3 反应评价装置

反应装置流程图如图2所示。在常压条件下,甲烷与氧气由质量流量计控制通入反应器中,通气10 min左右,待气流和反应器中循环水温度稳定后,接通等离子体电源进行介质阻挡放电。放电过程中,利用示波器测定放电电压、电流及有效功率。CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>等离子体放电产物分气、液两相分析,气相产物由配有双检测器(FID和TCD)在线色谱GC-7900进行分析,色谱柱分别为氧化铝毛细柱和TDX-01;液相产物通过冷阱(液氮和异丙醇混合物,温度低于120℃)收集,进而由GC、GC-MS和<sup>1</sup>H-NMR进行分析。

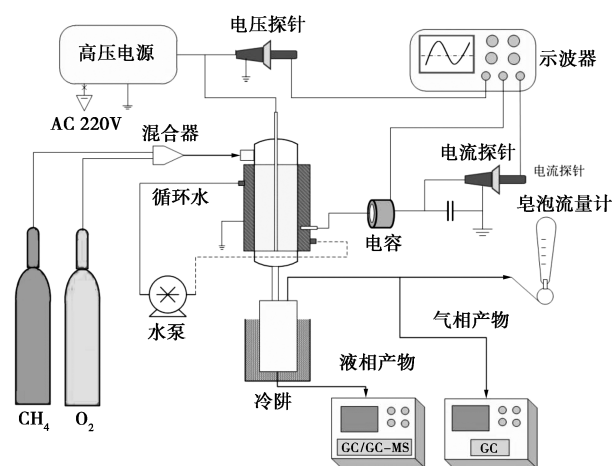


图2 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>等离子体反应装置图

## 2 结果与讨论

### 2.1 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>等离子体产物定性分析

在等离子体活化CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>反应过程中,气相产物主要包括CO、CO<sub>2</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,液相产物由GC、GC-MS、<sup>1</sup>H-NMR和FT-IR进行定性分析,主要包括以下组分:H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OH、HCHO、HCOOH、HCOOCH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH、CH<sub>3</sub>CHO和CH<sub>3</sub>COOH。

### 2.2 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>等离子体产物定量分析

反应2 h后,放电得到的液体产物在收集器中滴加去离子水定容到4 mL,摇匀后将产物转移到样品瓶后放置冰箱冷冻保存以备进一步分析。液体产物通过外标法进行分析,其中,产物中CH<sub>3</sub>OH、HCOOCH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH、CH<sub>3</sub>CHO和CH<sub>3</sub>COOH通过配有FID检测器的气相色谱GC-2014C(柱子为PEG-2000)进行分析;产物中HCHO通过GC-MS进行分析;产物中HCOOH通过将产物溶于重水(D<sub>2</sub>O),并加入DMSO内标物,在<sup>1</sup>H-NMR中进行定量分析。

甲烷转化率计算式为:

$$X_{CH_4} = (\Delta M_{CH_4} / M_{CH_4}) \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $X_{CH_4}$  为甲烷转化率, %;  $M_{CH_4}$  为甲烷初始摩尔数, mol;  $\Delta M_{CH_4}$  为甲烷发生反应转化的摩尔数, mol。

气体产物选择性计算式:

$$S_{CO} = (G_{CO} / \Delta M_{CH_4}) \times 100\% \quad (5)$$

$$S_{CO_2} = (G_{CO_2} / \Delta M_{CH_4}) \times 100\% \quad (6)$$

$$S_{C_2H_6} = [(2 \times G_{C_2H_6}) / \Delta M_{CH_4}] \times 100\% \quad (7)$$

液体产物选择性计算式为:

$$T = 100\% - (S_{CO} + S_{CO_2} + S_{C_2H_6}) \quad (8)$$

液体产物中含氧有机物 ( $C_xH_yO_z$ ) 选择性计算式为:

$$S_{C_xH_yO_z} = [(X \times L_{C_xH_yO_z}) / (L_{CH_3OH} + L_{HCHO} + L_{HCOOH} + 2L_{C_2H_5OH} + 2L_{HCOOCH_3} + 2L_{CH_3CHO} + 2L_{CH_3COOH})] \times T \quad (9)$$

式中:  $S$  为产物选择性, %;  $G$  为反应过程中气体产物生成的摩尔数, mol;  $T$  为液体产物总选择性, %;  $L_{C_xH_yO_z}$  为反应过程中液相产物生成的摩尔数, mol。

液体产物中含氧有机物  $C_xH_yO_z$  产率的计算式为:

$$Y_{C_xH_yO_z} = S_{C_xH_yO_z} \times X_{CH_4} \quad (10)$$

反应生成甲醇能量效率计算式为:

$$E = M/P \quad (11)$$

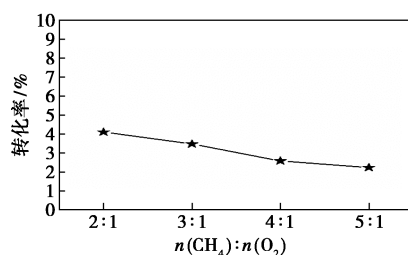
式中:  $Y$  为液体产物产率, %;  $E$  为能量效率, mol/kWh;  $M$  为反应过程中单位时间内生成甲醇的摩尔量, mol/h;  $P$  为反应放电功率, kW。

### 2.3 放电反应条件考察

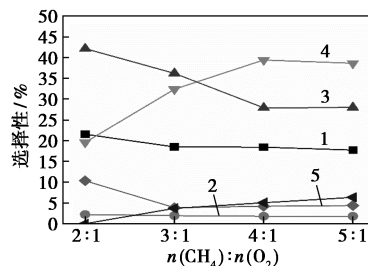
在循环水接地极介质阻挡放电反应器 (DBD) 中, 系统考察了循环水温度、功率、 $CH_4/O_2$  摩尔比、停留时间等不同条件对反应的影响。

#### 2.3.1 $CH_4/O_2$ 摩尔比的影响

$CH_4/O_2$  摩尔比对甲烷转化率和产物选择性的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 当  $CH_4/O_2$  摩尔比为 2:1 时, 甲烷转化率和甲醇选择性分别达到最高 4.1% 和 42.2%。随着  $CH_4/O_2$  摩尔比增高, 甲烷转化率逐渐降低, 甲醇选择性降低。当  $CH_4/O_2$  摩尔比为 3:1 时, 产物中检测到乙烷, 并且其选择性随  $CH_4/O_2$  摩尔比的增高逐渐增大。此外, 高  $CH_4/O_2$  摩尔比也有利于甲醛的生成。在  $CH_4/O_2$  摩尔比为 5:1 时, 甲烷转化率为 2.2%, 甲醇选择性为 28.0%, 乙烷选择性为 6.3%。由于  $CH_4/O_2$  混合物中, 爆炸极限为 5.4%~59.2% (体积分数), 进一步降低  $CH_4/O_2$  摩尔比会有爆炸危险。因此, 优选  $CH_4/O_2$  摩尔比为 2:1。



(a) 甲烷转化率



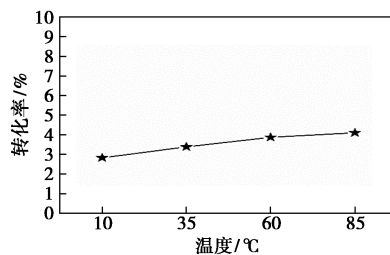
1—CO; 2—CO<sub>2</sub>; 3—CH<sub>3</sub>OH; 4—HCHO; 5—HCOOH; 6—C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

(b) 产物选择性

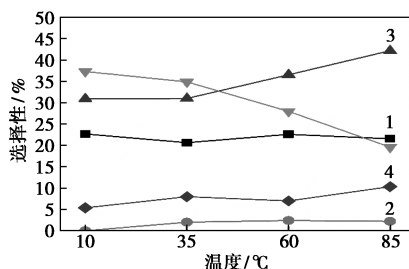
图 3  $CH_4/O_2$  摩尔比对甲烷转化率和产物选择性的影响

#### 2.3.2 循环水温度的影响

通过改变介质阻挡放电反应器 (DBD) 接地电极, 即循环水的温度来调节等离子体中的反应温度。循环水温度对甲烷转化率和产物选择性的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 当温度较高 (85℃) 时, 甲烷转化率和甲醇选择性同时达到最大。随着温度逐渐降低, 甲烷转化率随之减小。温度为 10℃



(a) 甲烷转化率



1—CO; 2—CO<sub>2</sub>; 3—CH<sub>3</sub>OH; 4—HCHO; 5—HCOOH

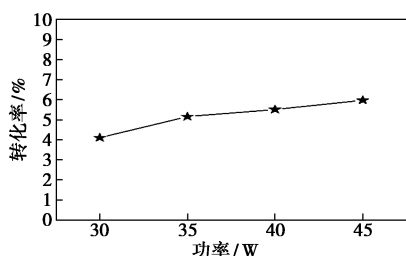
(b) 产物选择性

图 4 循环水温度对甲烷转化率和产物选择性的影响

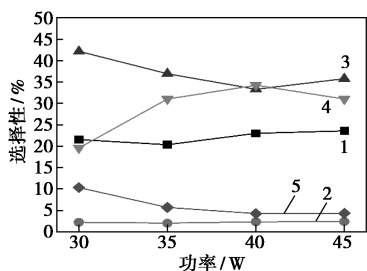
时,甲烷转化率为 2.8%,甲醇选择性为 30.9%,甲醛选择性为 37.3%,并且产物中没有二氧化碳。因此,低温有利于甲醛生成,但不利于甲醇生成。此外,在低温条件下,分子密度较高,导致等离子体放电不稳定。因此,优选较高的循环水温度 85℃。

### 2.3.3 放电功率的影响

等离子体中放电功率的大小会影响等离子体中原料分子的活化程度,从而影响原料转化率和产物选择性。通常,放电功率越大,原料分子活化程度越高,越有利于原料的转化。放电功率对甲烷转化率和产物选择性的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,当 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 等离子体中的放电功率由 30 W 逐渐增大到 45 W 时,甲烷转化率也随之增大,这是由于高功率导致更多的 CH<sub>4</sub> 分子被解离,从而转化为产物。从产物选择性来看,随着放电功率的逐渐增大,甲醇选择性逐渐降低,但甲醛选择性和 CO<sub>2</sub> 选择性逐渐增大。说明高功率有利于深度氧化反应,这是由于高功率会产生更多的活性氧物种(O、O<sup>1D</sup>、O<sub>2</sub> a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>、O<sub>2</sub> b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)<sup>[20-21]</sup>,而这些活性氧物种会进一步将 CH<sub>3</sub>OH 氧化为甲醛及 CO<sub>2</sub> 等产物。因此,低放电功率有利于 CH<sub>3</sub>OH 生成。



(a) 甲烷转化率



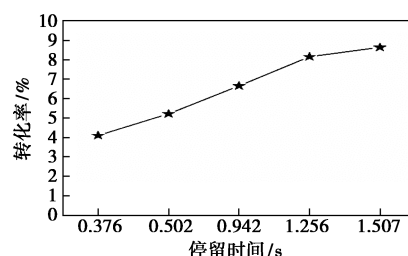
(b) 产物选择性

图 5 放电功率对甲烷转化率和产物选择性的影响

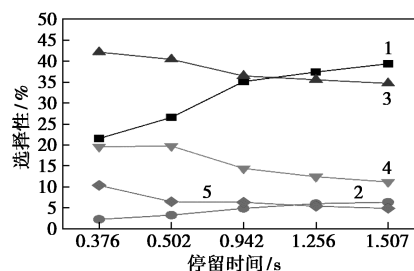
### 2.3.4 原料气停留时间的影响

通过改变反应气速可调节原料气在等离子体放电区的停留时间,以此从动力学方面调节产物选择性。当气体流速分别为 600、450、240、180 mL/min 和 150 mL/min 时,停留时间分别为 0.376、0.502、

0.942、1.256 s 和 1.507 s。原料气停留时间对甲烷转化率和产物选择性的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出,在反应过程中,随着原料气停留时间逐渐缩短,甲烷转化率逐渐降低,一氧化碳和二氧化碳的选择性也随之降低,甲醇以及液体产物总选择性逐渐升高。在温度为 85℃、CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 摩尔比为 2:1、停留时间 0.393 s 和功率 30 W 条件下,甲烷转化率达到 4.1%,甲醇选择性达到 42.2%,液体产物选择性达到 76.2%。所得实验结果较文献[15-19]中的值有明显提高。上述反应条件下,虽然 CH<sub>3</sub>OH 选择性结果较好,但甲烷转化率较低。因此,通过将 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 等离子体与催化剂耦合可进一步提高 CH<sub>4</sub> 转化率以及 CH<sub>3</sub>OH 选择性。



(a) 甲烷转化率



1—CO;2—CO<sub>2</sub>;3—CH<sub>3</sub>OH;4—HCHO;5—HCOOH

(b) 产物选择性

图 6 原料气停留时间对甲烷转化率和产物选择性的影响

## 3 结论

在 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 等离子体条件下,可以实现低温常压反应直接合成甲醇,通过系统考察 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 摩尔比、循环水温度、放电功率和原料停留时间对反应的影响,到如下结论:

(1) CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 摩尔比为 2:1 时,甲烷转率和甲醇选择性达到最高,CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 摩尔比升高对会降低甲烷转化率,并提高产物乙烷和甲醛的选择性。

(2) 较低温度(10℃)可以抑制二氧化碳的生成并有利于甲醛的生成;较高温度(85℃)有利于甲醇的生成。

(3) 短停留时间(0.396 s)和低功率(30 W)有

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 N<sub>2</sub>O 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 N<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> through a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub>—NH<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 NH<sub>3</sub> decomposition to H<sub>2</sub> [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)