

改性铜基催化剂催化乙炔氯化反应的研究

张津齐¹, 张丽^{1*}, 张莹¹, 李雅侠², 冯颖²

(1. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142;

2. 沈阳化工大学机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:利用浸渍法将2,5-二甲基吡嗪(DMP)和氯化铜负载到活性炭上,在140℃、乙炔体积分空速为50 h⁻¹、氯化氢与乙炔摩尔比为1.05:1的条件下,测试了其对于乙炔氯化反应的催化性能。利用ICP-AES、红外光谱、XRD和TG等手段对催化剂进行表征。结果表明,加入2,5-二甲基吡嗪后,Cu表观质量分数为17%的催化剂的乙炔转化率可达74.02%,氯乙烯选择性可达97.19%。2,5-二甲基吡嗪提高铜基催化剂活性的原因在于其可以减少铜物种聚集,提高活性组分的分散度;可以产生Cu-N配位化学键,锚定铜物种使其稳定;可以抑制催化剂积碳,减少积碳引起的失活现象。

关键词:乙炔氯化;催化剂;2,5-二甲基吡嗪;氯化铜;活性炭

中图分类号:TQ325.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0167-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.031

Acetylene hydrochlorination reaction catalyzed by modified copper-based catalyst

ZHANG Jin-qi¹, ZHANG Li^{1*}, ZHANG Ying¹, LI Ya-xia², FENG Ying²

(1. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. School of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: 2,5-Dimethylpyrazine (DMP) and copper chloride are both loaded onto activated carbon through using impregnation method, and used as the catalyst in the acetylene hydrochlorination reaction. The catalytic performance of the catalyst is tested at 140°C, with an acetylene volume space velocity of 50 h⁻¹ and a hydrogen chloride to acetylene molar ratio of 1.05:1. The catalyst is characterized by means of ICP-AES, infrared spectroscopy, XRD, and TG methods. The results show that the conversion rate of acetylene achieves 74.02% and the selectivity of vinyl chloride reaches 97.19% over the catalyst with an apparent Cu content of 17% after adding 2,5-dimethylpyrazine. The improvement of the activity of copper-based catalyst by 2,5-dimethylpyrazine can be attributed to that 2,5-dimethylpyrazine can reduce the aggregation of copper species and improve the dispersity of active components, which can generate Cu-N coordination chemistry bond, anchoring copper species to make it stable. 2,5-Dimethylpyrazine can suppress carbon deposition on the surface of the catalyst and reduce deactivation caused by carbon deposition.

Key words: acetylene hydrochlorination; catalyst; 2,5-dimethylpyrazine; copper chloride; activated carbon

聚氯乙烯(PVC)是由氯乙烯单体(VCM)通过聚合反应生产的高分子聚合物,广泛应用于建筑材料、电器和农业等领域^[1]。目前,氯乙烯单体主要通过乙炔法、乙炔法和乙烯法生产。鉴于我国多煤少油的资源特点,适宜采用乙炔法生产氯乙烯单体。传统的乙炔法生产主要采用氯化汞催化乙炔和氯化氢进行反应,氯化汞催化剂对环境 and 生产人员有着巨大的危害。控制汞减排法案的《水俣公约》已于2017年生效,使得氯乙烯工业面临着巨大挑战。为减少乙炔氯化反应过程中汞化合物排放,开发环保的绿色无汞催化剂作为替代品是当务之急。

贵金属催化剂如金基催化剂通常具有较高的活性,但因其价格昂贵、稳定性较差,不能满足工业生产的要求。非贵金属催化剂因其价格低廉,已成为极具产业化潜力的催化剂之一。目前对非贵金属的研究主要集中在以Cu、Bi、Sn为活性中心的负载型催化剂上。Hutchings^[2]的研究结果表明,Cu²⁺由于电极电位高,具有很高的催化乙炔氯化反应的潜力。在以其他金属为活性中心的催化剂改性中,铜常被用作助剂,并表现出优异的性能。

Wu等^[3]以活性炭(AC)为载体合成了MOF-Cu/AC催化剂,乙炔转化率为78%。金属有机骨架

收稿日期:2023-04-05;修回日期:2023-12-09

基金项目:辽宁省教育厅面上项目(LJKMZ20220764, LJ2019001);辽宁省科技厅应用基础研究项目(2023JH2/101300006);辽宁百千万人才计划项目(2020B085);沈阳市科技局中青年人才支持计划项目(RC190323)

作者简介:张津齐(1998-),男,硕士研究生,研究方向为催化剂制备与多相催化反应过程,1332517688@qq.com;张丽(1975-),女,博士,教授,研究方向为催化剂制备与多相催化反应过程,通讯联系人, syhxyzhangli@163.com。

(MOF)结构可以提高催化剂对乙炔的吸附能力,并具有良好的抗积碳性能。由于 MOF-Cu/AC 催化剂在工业空速下的催化活性仍然无法与高温低速汞催化剂相比,研究人员试图通过添加配体来提高铜基催化剂的催化活性。Wang 等^[4]制备了 Cu-HEDP/AC 催化剂,在乙炔空速为 90 h^{-1} 的条件下,其转化率可达 83.4%。Hu 等^[5]以六甲基磷酰胺(HMPA)为配体,在铜表观质量分数为 15%、配体质量分数为 10%时,乙炔空速为 180 h^{-1} ,乙炔转化率可达 87.25%。HMPA 配体可以提高 Cu 活性组分的分散性,能使 Cu^{2+} 保持稳定状态。Wang 等^[6]选择了具有弱供电子能力的氧化膦有机配体来调控 Cu 基催化剂的电子结构。研究发现,三苯基氧化膦能与 CuCl_2 配位,明显提高 Cu 催化剂的性能和稳定性。除了含 P 的配体外,含 N 的配体也引起了研究人员的注意。Han 等^[7]制备了一系列吡咯烷酮类配体改性的铜基催化剂,发现 N-甲基吡咯烷酮(NMP)的效果最好,在 Cu 质量分数为 12%、乙炔空速为 180 h^{-1} 的条件下,其转化率可达 94.2%。

鉴于铜基催化剂具有较低的价格和相对较好的活性及含氮配体,具有较好的铜基催化剂改性效果,笔者以 2,5-二甲基吡嗪为配体,采用浸渍法制备了改性的铜基催化剂,将其用于乙炔氢氯化反应中,对其催化剂性能进行测试,并对催化剂进行表征,分析催化机理。

1 实验

1.1 试剂

乙炔(C_2H_2), $\geq 99.9\%$, 沈阳虹呈气体有限公司生产;氯化氢(HCl), $\geq 99.9\%$, 山东淄博万利达特气有限公司生产;柱状活性炭,颗粒密度为 692 g/L , 宁夏国宁活性炭有限公司生产;2,5-二甲基吡嗪($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$), 上海麦克林生化科技股份有限公司生产; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产;氮气、高纯氢气, 沈阳顺泰特种气体有限公司生产。

1.2 催化剂表征

利用美国安捷伦公司生产的 Agilent 725 电感耦合等离子体发射光谱仪进行 ICP 测试,以确定催化剂中 Cu 的负载量;利用北京尼高力公司生产的 NEXUS 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)进行红外测试;利用德国布鲁克公司生产的 D8 型 X 射线衍射(XRD)仪对催化剂进行测试, 2θ 为 $10 \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $5(^\circ)/\text{min}$;利用北京恒久公司生产的 HTC-4

热重分析仪(TG)进行失重速率测试,在氮气氛围下从室温升至 800°C 。

1.3 催化剂的制备

柱状活性炭的预处理:将柱状活性炭进行酸洗、水洗,以除去活性炭中的杂质。其步骤为:将称量好的柱状活性炭放入 1 mol/L 的盐酸溶液中,在恒温水浴锅中保持 70°C 密封 5 h,然后冷却、过滤,并用去离子水清洗。在 140°C 下干燥 18 h,得到处理好的柱状活性炭。

将 2.693 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体溶于 1 mol/L 的盐酸中,加入 0.5 g 2,5-二甲基吡嗪溶液,用玻璃棒搅拌 5 min,然后放入 3 g 柱状活性炭上,在集热式恒温加热磁力搅拌器中于 70°C 下密封保持 4 h。在 140°C 下干燥 18 h,制得铜表观质量分数为 17%的改性催化剂,记为 17% DMP- CuCl_2/AC 。按照相同方法,称取不同质量的氯化铜,制备了不同铜质量分数的催化剂。

为进行比较,制备了不加配体的氯化铜催化剂,记为 17% CuCl_2/AC 。

1.4 催化性能测试

利用固定床反应器对所制备的催化剂在乙炔氢氯化反应中的活性进行评价,实验装置如图 1 所示。氯化氢和乙炔气体经过干燥和计量后,在预混器中混合后进入反应器,反应器为内径 8 mm 、长度 300 mm 的不锈钢管,反应器内装 3.5 g 催化剂,HCl 与 C_2H_2 的进料摩尔比为 $1.05:1$, C_2H_2 的体积空速为 50 h^{-1} 。反应器外采用管式炉加热,催化剂床层内部装有热电偶铠套,反应温度设定为 140°C 。反应开始前用 N_2 吹扫反应管路,再用氯化氢气体活化催化剂 30 min,然后通入乙炔气体进行反应。反应后的混合气用 Agilent 7890N 型气相色谱仪进行分析,色谱柱为 GDX-301,色谱检测条件为:高纯氢气作载气,柱箱温度为 100°C ,进样口温度为 110°C ,检测口的温度为 120°C ,检测器类型为热导检测。

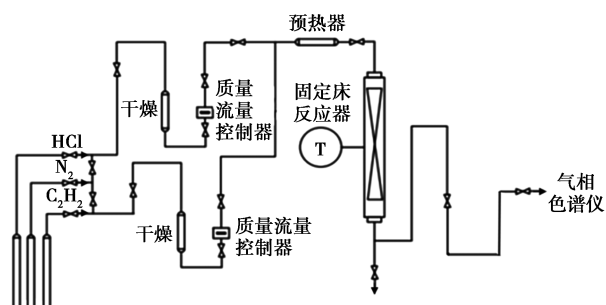
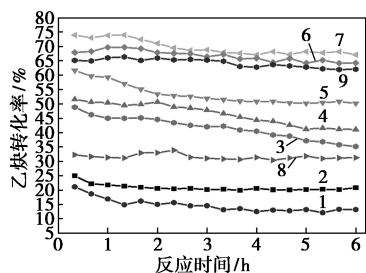


图 1 乙炔氢氯化反应实验装置示意图

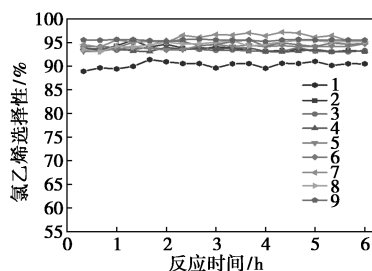
2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的性能

2,5-二甲基吡嗪改性的铜基催化剂的催化性能测试结果如图2所示。从图2中可以看出,当铜的表观质量分数从4%增加到17%时,乙炔转化率随之提高。铜质量分数为17%时,反应初期乙炔转化率可达74.02%。随着反应的进行,乙炔转化率呈下降趋势,在反应3 h后趋于稳定,约为68%,氯乙烯选择性可达97.19%。当铜的表观质量分数为24%时,乙炔转化率明显下降,说明过多的铜质量分数并不能提高催化性能。不加入2,5-二甲基吡嗪时,17% CuCl_2/AC 催化剂的乙炔初期转化率仅为65.99%,氯乙烯选择性为95.73%。与17% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 相比,乙炔转化率低8.03%,这种性能差异是由于配体加入到催化剂中产生的结果。未进行负载的活性炭(AC)的催化性能很低,乙炔转化率低于20%,说明只有载体不能达到很好的催化效果,铜组分是催化剂中的主要活性组分^[8]。



(a) 对转化率的影响



(b) 对选择性的影响

- 1—AC; 2—4% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$; 3—7% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$;
4—10% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$; 5—12% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$;
6—15% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$; 7—17% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$;
8—24% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$; 9—17% CuCl_2/AC

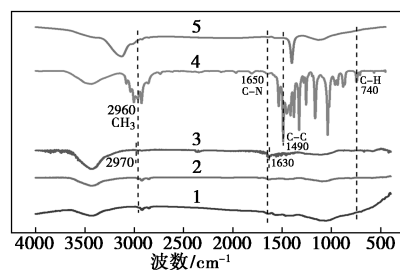
图2 不同铜质量分数催化剂的催化性能

为得到催化剂中铜物种的真实质量分数,对17% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 和17% CuCl_2/AC 进行了ICP-AES测试,结果17% $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 和17% CuCl_2/AC 催化剂中铜质量分数分别为14.93%和

16.20%。结合图2(a)可见,加入2,5-二甲基吡嗪的催化剂可以在较低的铜质量分数下取得更高的乙炔转化率。说明加入的含氮配体2,5-二甲基吡嗪对铜基催化剂起到了明显的改性作用,使催化性能得到了提高,可以使用更少的铜来取得更好的催化效果。

2.2 催化剂的表征结果

新鲜催化剂的红外光谱图如图3所示。为方便对照分析,对纯2,5-二甲基吡嗪(DMP)和仅负载2,5-二甲基吡嗪(DMP/AC)的样品也进行了红外光谱测试,如图3所示。从图3中可以看出,在2,5-二甲基吡嗪红外光谱中,2960 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,此处为甲基基团的红外吸收峰,但在 $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 红外光谱中,甲基红外吸收峰红移到2970 cm^{-1} ,相差10 cm^{-1} ,甲基基团的吸收增强是由于电子转移到另一个接受电子的基团上,有助于其他化学键变弱,形成新的化学键。2,5-二甲基吡嗪的红外光谱在1650 cm^{-1} 存在吸收峰,这是芳香族C—N键的红外吸收峰^[9],在 $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$ 的红外光谱中,该C—N键蓝移到1630 cm^{-1} 处,相差20 cm^{-1} ,表明由于甲基基团的存在,使电子发生了迁移,所以该C—N键变弱。通过上述分析,甲基是供电子基团,会使电子转移和聚集,从而使活性物质Cu更容易与配体配位,从而形成了Cu—N配位键,新的化学键可以增加铜物种的稳定性,这是加入2,5-二甲基吡嗪后催化剂性能提升的关键。

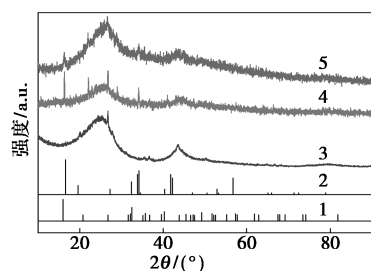


1—AC; 2— CuCl_2/AC ; 3— $\text{DMP}-\text{CuCl}_2/\text{AC}$; 4—DMP; 5—DMP/AC

图3 新鲜催化剂的红外光谱图

新鲜催化剂与活性炭的XRD如图4所示。从图4中可以看出,活性炭在 2θ 为 25° 和 43° 有2个明显的特征峰,此处为活性炭的衍射峰,分别对应活性炭的002和101面^[10-11]。在加入活性物质后两处峰明显变弱,说明活性物质铜元素已负载在活性炭上,这与ICP-AES表征结果相符。活性炭在 26.7° 处的衍射峰在负载 CuCl_2 后变强,而在负载 CuCl_2 和配体后变弱,说明配体与载体存在着相互

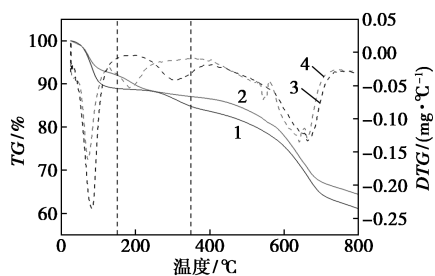
作用关系。与活性炭的 XRD 衍射峰相比, CuCl_2/AC 和 $\text{P-CuCl}_2/\text{AC}$ 催化剂在 16.3、22.1、34.1、40.1° 的衍射峰可归因于 CuCl_2 在活性炭上的负载。根据参考文献 [12], 其可能以 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 物种的形式被负载。相比于 CuCl_2/AC , $\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$ 催化剂在这 4 处的衍射峰更宽, 这种更宽的衍射峰说明 2,5-二甲基吡嗪配体可以抑制铜物种的聚集, 从而使铜活性位在催化剂中分散性更好。



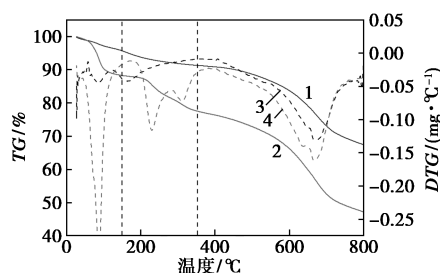
1— $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$; 2— $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; 3—AC; 4— CuCl_2/AC ;
5— $\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$

图 4 新鲜催化剂与活性炭的 XRD 谱图

反应前后 $\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$ 与 CuCl_2/AC 催化剂的热重分析图如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 在 150℃ 以下出现的质量损失是由于催化剂表面吸附的水分子等小分子脱附逸出所致^[13]。在 150~350℃ 之间的质量损失是由于在反应中催化剂表面



1—新 $\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$ TG; 2—废 $\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$ TG;
3—新 $\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$ DTG; 4—废 $\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$ DTG
(a) $\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$



1—新 CuCl_2/AC TG; 2—废 CuCl_2/AC TG;
3—新 CuCl_2/AC DTG; 4—废 CuCl_2/AC DTG
(b) CuCl_2/AC

图 5 反应前后催化剂热重分析

形成的积碳燃烧造成的。通常可以通过在 150~350℃ 范围内反应后和反应前催化剂的质量损失差值来计算催化剂在反应过程中的积碳量。计算结果如表 1 所示。由表 1 可知, $\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$ 催化剂在反应前后质量损失分别为 4.17% 和 4.98%, 积碳量为 0.81%; 而 CuCl_2/AC 催化剂在反应前后质量损失分别为 4.35% 和 10.71%, 积碳量为 6.36%。说明 2,5-二甲基吡嗪的改性可以显著减少铜基催化剂的积碳量, 能够有效提高催化剂的抗积碳能力, 有助于延长催化剂的使用寿命。

表 1 催化剂反应前后在 150~350℃ 范围内热重质量损失

	反应前 质量损失/%	反应后 质量损失/%	积碳量/ %
$\text{DMP-CuCl}_2/\text{AC}$	4.17	4.98	0.81
CuCl_2/AC	4.35	10.71	6.36

3 结论

以柱状活性炭为载体, 采用浸渍法制备了 2,5-二甲基吡嗪改性的氯化铜催化剂, 在 140℃、乙炔的体积空速为 50 h^{-1} 、氯化氢与乙炔的摩尔比为 1.05:1 条件下, 测试了其在乙炔氯化反应中的催化性能, 并对催化剂进行了表征, 分析了 2,5-二甲基吡嗪提高铜基催化剂性能的机理。得到以下主要结论:

(1) 铜表观质量分数为 17% 的 2,5-二甲基吡嗪改性的氯化铜催化剂具有最高的催化性能, 乙炔转化率可达 74.02%, 氯乙烯选择性可达 97.19%, 其性能高于未改性的氯化铜催化剂。

(2) 采用 2,5-二甲基吡嗪改性能够减少铜物种的聚集, 有利于提高铜物种在载体上的分散性, 从而有利于提高催化活性。铜与 2,5-二甲基吡嗪分子中的 N 原子可形成 Cu-N 配位键, N 原子能够锚定铜原子, 从而使其稳定, 这是其提高催化性能的原因。

(3) 采用 2,5-二甲基吡嗪改性能够显著减少氯化铜催化剂在反应过程中的积碳量, 有效提高催化剂的抗积碳能力, 从而减少了催化剂因积碳而产生的失活现象。

参考文献

- [1] Xu H, Luo G H. Green production of PVC from laboratory to industrialization: State-of-the-art review of heterogeneous non-mercury catalysts for acetylene hydrochlorination[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2018, 65: 13-25.

(下转第 179 页)

- 2018,6(6):2775-2791.
- [16] Liu Bing, Li Zhuoen, Li Dan, *et al.* Polyzwitterion-grafted UiO-66-PEI incorporating polyimide membrane for high efficiency CO₂/CH₄ separation [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267:118617-118627.
- [17] Bibiana Comesaña-Gándara, Jie Chen, Grazia Bezzu C, *et al.* Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(9):2733-2740.
- [18] Pourya Moradihamedani, Nor Azowa Ibrahim, Wan Md Zin Wan Yunus, *et al.* Separation of CO₂ from CH₄ by pure PSF and PSF/PVP blend membranes: Effects of type of nonsolvent, solvent, and PVP concentration [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(2):1139-1147.
- [19] Mojgan Isanejad, Navid Azizi, Toraj Mohammadi. Pebax membrane for CO₂/CH₄ separation; Effects of various solvents on morphology and performance [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(9):n/a-n/a.
- [20] Wang He, Zheng Wenji, Yang Xiaochen, *et al.* Pebax-based mixed matrix membranes derived from microporous carbon nanospheres for permeable and selective CO₂ separation [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274:119025.
- [21] Lopez E F, Panizza M, Carnasciali M M, *et al.* Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders [J]. Journal of Materials Chemistry: An Interdisciplinary Journal dealing with Synthesis, Structures, Properties and Applications of Materials, Particularly Those Associated with Advanced Technology, 2001, 11(7):1891-1897.
- [22] Jimoh K Adewole, Abdul Latif Ahmad, Suzylawati Ismail, *et al.* Comparative studies on the effects of casting solvent on physico-chemical and gas transport properties of dense polysulfone membrane used for CO₂/CH₄ separation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(27):42205-42215.
- [23] Harsha Nagar, Pavani Vadthya, Shiva Prasad N, *et al.* Air separation by facilitated transport of oxygen through a Pebax membrane incorporated with a cobalt complex [J]. RSC Advances, 2015, 5(93):7619-7621.
- [24] Shearer, Greig C, Chavan, *et al.* Defect Engineering; Tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66 via modulated synthesis [J]. Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society, 2016, 28(11):3749-3761.
- [25] Yang Kai, Dai Yan, Ruan Xuehua, *et al.* Stretched ZIF-8 @ GO flake-like fillers via pre-Zn(II)-doping strategy to enhance CO₂ permeation in mixed matrix membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 601(C):117934.
- [26] Liu Guozhen, Cheng Long, Chen Guining, *et al.* Pebax-based membrane filled with two-dimensional mxene nanosheets for efficient CO₂ capture [J]. Chemistry, an Asian Journal, 2020, 15(15):2364-2370. ■

(上接第 170 页)

- [2] Hutchings G J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene; Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1985, 96:292-295.
- [3] Wu Y B, Li F X, L Z P, *et al.* Synthesis and characterization of X-MOF/AC (X=tin or copper) catalysts for the acetylene hydrochlorination [J]. Chemistry Select, 2019, 4(32):9403-9409.
- [4] Wang X, Zhu M, Dai B. Effect of phosphorus ligand on Cu-based catalysts for Acetylene Hydrochlorination [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(6):6170-6177.
- [5] Hu Y, Wang Y, Wang Y, *et al.* High performance of supported Cu-based catalysts modulated via phosphamide coordination in acetylene hydrochlorination [J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 591:117408.
- [6] Wang B, Zhang T, Liu Y, *et al.* Phosphine-oxide organic ligand improved Cu-based catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 630:118461.
- [7] Han Y, Wang Y, Wang Y, *et al.* Pyrrolidone ligand improved Cu-based catalysts with high performance for acetylene hydrochlorination [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34:e6066.
- [8] Wang Y, Nian Y, Zhang J, *et al.* MOMTPPC improved Cu-based heterogeneous catalyst with high efficiency for acetylene hydrochlorination-ScienceDirect [J]. Molecular Catalysis, 2019, 479:110612.
- [9] Dubois L. Electrochemical polymerization of aromatic amines: IR, XPS and PMT study of thin film formation on a Pt electrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1980, 1874(80):80414.
- [10] Zhang J, Xu B, Wang F, *et al.* Hydrochlorination of acetylene using supported phosphorus-doped Cu-based catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(12):5174-5184.
- [11] Li L, Zhu Z H, Yan Z F, *et al.* Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 320:166-172.
- [12] Wu Y, Ma Y, Li Q, *et al.* Carbon-supported copper-organic framework as active catalysts for acetylene hydrochlorination [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2021, 99(10):812-820.
- [13] Zhang H, Dai B, Wang X, *et al.* Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over bimetallic Au-Co(III)/SAC catalysts for vinyl chloride monomer production [J]. Green Chemistry, 2013, 15(3):829-836. ■