

双配体改性铜基催化剂 在乙炔氢氯化反应中的应用

赵梓尧, 张莹, 张丽*

(沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:为提高铜基催化剂在乙炔氢氯化反应中的催化性能,利用浸渍法制备了 NMP 和六乙基亚磷酸胺(HEPT)双配体改性的铜基催化剂。在温度为 140℃、乙炔体积空速为 50 h⁻¹、HCl 和乙炔体积比为 1.05:1 的条件下,测试了双配体铜基催化剂在乙炔氢氯化反应中的性能。结果表明,乙炔转化率可达到 98.52%,氯乙烯选择性可达到 97.89%。对反应前后催化剂进行 XPS 表征,结果表明,相比于单配体,双配体改性可以更有效地稳定催化剂中的氧化态铜物种,避免铜物种被还原。同时,双配体改性的催化剂更有利于铜物种在催化剂中分散,反应过程中积碳更少。

关键词:乙炔氢氯化;氯乙烯;催化剂;氯化铜;改性;配体

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0154-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.027

Dual-ligand modified copper-based catalysts for acetylene hydrochlorination

ZHAO Zi-yao, ZHANG Ying, ZHANG Li*

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract:In order to improve the catalytic performance of copper-based catalysts in acetylene hydrochlorination reaction, the copper-based catalysts modified by 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) and hexaethylphosphorotriamide (HEPT) ligands are prepared via impregnation method. The performances of these modified catalysts in the hydrochlorination reaction of acetylene are tested under a temperature of 140℃, an acetylene volumetric space velocity of 50 h⁻¹, and a hydrogen chloride to acetylene volume ratio of 1.05:1. Results show that the acetylene conversion reaches 98.52% and the vinyl chloride selectivity is 97.89%. The catalysts before and after hydrochlorination reaction are characterized by means of XPS, showing that dual-ligand modification can stabilize the copper species in oxidation states in the catalyst more effectively than single ligand modification, which can prevent copper species from being reduced. Meanwhile, oxygen atom in NMP can coordinate with copper. Dual-ligand modification is more conducive to the dispersion of copper species within the catalyst, leading to less carbon deposition during reaction process.

Key words: acetylene hydrochlorination; vinyl chloride; catalyst; copper chloride; modification; ligand

乙炔(C₂H₂)氢氯化是生产氯乙烯(VCM)单体
的重要反应之一。尽管活性炭(AC)负载的氯化汞
催化剂对该反应十分高效,然而该催化剂的使用因
环境保护问题而受到了限制。因此开发无汞催化剂
对该反应至关重要。Hutchings^[1]认为金属的标准
电极电势越大,其催化乙炔氢氯化反应的活性越高。
近些年人们已经开发出可应用的 Au 基^[2-4]和 Ru
基^[5-7]等贵金属催化剂。此类催化剂性能优越,但
生产成本较高,在大规模工业中应用仍存在不足。

在非贵金属中,铜的标准电极电位较高,具有作
为乙炔氢氯化反应催化剂活性组分的可能性。在贵
金属催化剂体系中,铜经常被用作助催化剂^[8-11]。

单独以铜作为活性组分时,铜含量为 10%时,乙炔
的转化率仅为 40%左右^[12],与工业生产要求还有一
定的差距。研究表明,采用有机配体,特别是碱性配
体对铜基催化剂进行改性可以提高其对 HCl 的吸
附,从而可以改善催化剂活性位点上乙炔分子周围
的微观环境,从而有利于提高乙炔的转化率,减少因
乙炔聚合而产生的积碳;另一方面,有机配体的加
入还可以起到锚定氧化态铜物种的作用,减少其
在使用过程中被还原的现象发生,从而提高其催
化稳定性。

Hu 等^[13]研究了一系列含磷酸胺的配体对铜基
催化剂性能的影响。结果表明,六甲基磷酸胺

收稿日期:2025-02-27;修回日期:2025-09-10

基金项目:辽宁省科技厅应用基础研究项目(2023JH2/101300006);辽宁省教育厅项目(LJKMZ20220764, LJ2019001);辽宁省百千万人才工程项目(2020B085);沈阳市中青年科技人才项目(RC190323)

作者简介:赵梓尧(1999-),男,硕士生,研究方向为多相催化反应工程,1103996642@qq.com;张丽(1975-),女,博士,教授,研究方向为化工过程强化、多相流及多相催化反应工程,通讯联系人, syhgxyzhanglei@163.com。

(HMPA)具有显著的改性效果,在 Cu 组分和 HMPA 分别为 15% 和 10% 时,在 $T=180^{\circ}\text{C}$ 、乙炔体积空速 $GHSV(\text{C}_2\text{H}_2)=180\text{ h}^{-1}$ 的条件下,乙炔转化率为 87.25%。Han 等^[14]采用等体积浸渍法,制备了一系列含吡咯烷酮结构的配体改性的铜基催化剂。结果表明,*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)配体能显著提高铜基催化剂的活性和稳定性。当 $n(\text{NMP})/n(\text{Cu})$ 为 0.25 时,在 180°C 下,乙炔转化率可达 94.2%。Wang 等^[15]用 *N*-羟乙基-2-吡咯烷酮(NHP)作为配体,在 150°C 、 $GHSV(\text{C}_2\text{H}_2)=90\text{ h}^{-1}$ 、 $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2)=1:1.08$ 条件下,乙炔转化率最高达到 89%。Wang 等^[16]用(甲氧基甲基)三苯基氯化膦(MOMTPPC)做为配体,在 $T=180^{\circ}\text{C}$ 、 $GHSV(\text{C}_2\text{H}_2)=180\text{ h}^{-1}$ 、 $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2)=1.2$ 条件下,Cu 和 MOMTPPC 占活性炭总比例为 15% 时,乙炔转化率最高可达 92.2%。Yang 等^[17]制备了一系列添加甲基二苯氧膦(MDPO)配体的铜基催化剂,在铜负载量为 15%、 $n(\text{Cu}):n(\text{MDPO})$ 为 8:1 时,在 180°C 、 $GHSV(\text{C}_2\text{H}_2)=180\text{ h}^{-1}$ 、 $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2)=1.15$ 的条件下,乙炔转化率可达 97%。Zhang 等^[18]采用浸渍法制备了活性炭负载六乙基亚磷酸胺(HEPT)改性的 CuCl_2 催化剂。并测试其催化性能。其在 $T=140^{\circ}\text{C}$ 、 $GHSV(\text{C}_2\text{H}_2)=50\text{ h}^{-1}$ 、 $V(\text{HCl})/V(\text{C}_2\text{H}_2)=1.05$ 时,乙炔转化率为 90.17%,氯乙烯选择性为 95.47%。

文献表明,某些含氮和含磷的配体可以提高铜基催化剂的性能。其中具有显著效果的改性剂如 NMP、HMPA、MOMTPPC 和 HEPT 等。吡咯烷酮类物质和磷酸胺类物质中的 O 能与铜形成 Cu—O 键,从而可提高氧化态铜的稳定性和铜基催化剂的性能。鉴于含氮和含磷化合物改性铜基催化剂所取得的良好结果,本文采用 NMP 和 HEPT 双配体对铜基催化剂进行改性,测试了其在乙炔氢氯化反应中的性能。对催化剂进行了表征,揭示了改性和催化机理。

1 实验部分

1.1 试剂

乙炔(98%)、 $\text{N}_2(\geq 99.9\%)$ 、 $\text{H}_2(\geq 99.9\%)$,均购自沈阳顺泰特种气体有限公司。 $\text{HCl}(\geq 99.9\%)$,购自山东淄博万利达特气有限公司。 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,购自天津市恒兴化学试剂制造有限公司。HEPT($\geq 98.0\%$),购自上海麦克林生化科技有限公司。NMP($\geq 99.0\%$),购自天津市大茂化学试剂厂。活

性炭(ROX 0.8)购自荷兰 NORIT 公司。

1.2 催化剂表征

采用美国安捷伦公司生产的 ICP-OES 5110 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对催化剂中铜组分的含量进行测试。采用德国布鲁克公司生产的 DX8 型多晶 X 射线衍射仪(XRD)在 2θ 为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 范围内、扫描速度为 $5(^{\circ})/\text{min}$ 的条件下测试催化剂中的晶相成分。采用德国贝士德公司生产的 BSD-660S A3B3 型高性能比表面积及孔径分析仪测试催化剂的比表面积和孔径。采用美国麦克默公司生产的 AccuPyc II 型化学吸附仪测试催化剂的 CO_2 程序升温脱附性能(CO_2 -TPD)。采用美国白金帕尔默公司生产的 8000 型同步热分析仪(TG)测试催化剂的热失重特性。采用美国赛默飞公司生产的 is50 型傅里叶变换显微红外光谱仪(FT-IR)和法国 HORIBA JY 公司生产的高分辨显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman)测试催化剂中的化学键。采用美国赛默飞公司生产的 Nexsa G2 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试催化剂表面元素的价态和含量。

1.3 催化剂制备

1.3.1 活性炭的处理

将柱状活性炭放入 1 mol/L 的盐酸中,盐酸要没过柱状活性炭,在 70°C 的恒温水浴中保持 5 h,然后冷却、过滤、清洗至中性,最后将活性炭于 140°C 下干燥 18 h,备用。

1.3.2 双配体改性铜基催化剂的制备

采用浸渍法制备催化剂。首先称取 2.693 g $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于 50 mL 烧杯中,加入 17 mL 去离子水将 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解,再加入 195 μL NMP 和 220 μL HEPT。在室温下搅拌 30 min 后,加入 3 g 处理后的活性炭。将烧杯封好置于 70°C 水浴中浸渍 5 h 后,再将其置于 140°C 下干燥 18 h,得到 17% $\text{CuCl}_2-0.1\text{HEPT}0.25\text{NMP}/\text{AC}$ 催化剂。其中 17% 为铜元素质量占活性炭的比例,Cu 与 HEPT 摩尔比为 1:0.1,Cu 与 NMP 摩尔比为 1:0.25。同时还制备了 17% $\text{CuCl}_2-0.08\text{HEPT}0.2\text{NMP}/\text{AC}$ 、17% $\text{CuCl}_2-0.13\text{HEPT}0.32\text{NMP}/\text{AC}$ 两种双配体催化剂。

为方便比较,按以上方法分别制备了由 HEPT 和 NMP 单一改性的铜基催化剂。记为 17% $\text{CuCl}_2-0.1\text{HEPT}/\text{AC}$ 和 17% $\text{CuCl}_2-0.25\text{NMP}/\text{AC}$ 。同时也制备了不含配体的铜基催化剂,记为 17% CuCl_2/AC 。对未负载 CuCl_2 的活性炭也进行了催化性能测试。

1.4 催化剂性能评价

使用固定床反应器对所制备的催化剂在乙炔氯化反应中的性能进行评价。HCl 和乙炔气体经过干燥和计量后送入反应器,反应器为内径 8 mm、长度 300 mm 的 316 钢管。反应器内装入催化剂,HCl 与乙炔的进料摩尔比为 1.05:1, $GHSV(C_2H_2)$ 为 $50 h^{-1}$ 。反应器采用管式炉加热,反应温度设定为 $140^\circ C$ 。反应开始前用 N_2 吹扫反应管路,再换成 HCl 气体活化催化剂,活化时间为 60 min,然后通入乙炔气体进行反应。反应后的混合气送入气相色谱仪进行组分分析。采用乙炔转化率和氯乙烯选择性来评价催化剂性能,其计算公式如式(1)、(2)所示。

乙炔转化率:

$$x(C_2H_2) = [(\phi VCM + \phi \sum I) / (\phi VCM + \phi \sum I + \phi C_2H_2)] \times 100\% \quad (1)$$

氯乙烯选择性:

$$s(VCM) = [\phi VCM / (\phi VCM + \phi \sum I)] \times 100\% \quad (2)$$

其中: ϕC_2H_2 为混合气体中未反应的乙炔的体积分数; ϕVCM 为混合气体中生成氯乙烯的体积分数; $\phi \sum I$ 为混合气体中掺杂有少量的副产物的体积分数。

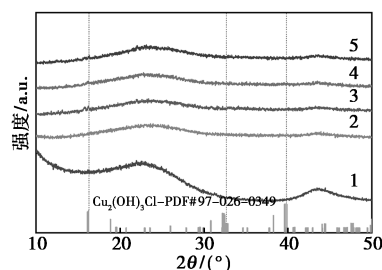
2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

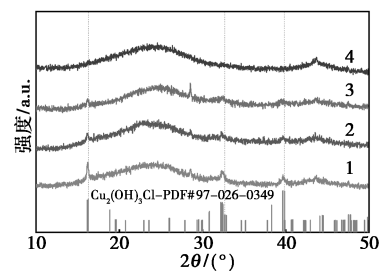
2.1.1 催化剂晶相和结构参数

图 1(a) 为新鲜催化剂的 XRD 表征结果。图中 2θ 为 24.41° 和 43.51° 处的两个宽峰为无定形活性炭载体的衍射峰,分别对应于活性炭的 (002) 和 (101) 面^[19]。在 16.33° 、 32.64° 和 39.81° 处的 3 个特征衍射峰应属于 $Cu_2(OH)_3Cl$ 物质。从图 1(a) 可以看出,新鲜催化剂的这 3 处衍射峰不尖锐,说明铜物种在催化剂中的分散程度较高。该结果与文献[18]存在明显不同,这可能与两者所采用的活性炭载体结构不同有关。本文采用的活性炭原始比表面积为 $1300 m^2/g$ 。负载不同组分的催化剂的比表面积、孔容积及孔径数据如表 1 所示。表 1 中 ΔS_{BET} 和 ΔV_p 为反应前后因积碳和孔道坍塌导致的催化剂比表面积和孔容积降低的百分率。表 1 中催化剂的比表面积数值与文献[20]较接近,这是由于两者采用了相同的活性炭载体(Norit[®] Rox 0.8)和相近的铜负载量。本文所制备的催化剂中的实际铜含量的数值见表 1。从表 1 可见,对于新鲜催化剂,不添加配

体的催化剂(17% $CuCl_2/AC$)具有最大的比表面积、孔容积及最小的平均孔径;而单一 HEPT 改性的催化剂具有最小的比表面积、孔容积和最大的平均孔径;含有 NMP 的两种催化剂的比表面积、孔容积和平均孔径相当。对比表 1 中催化剂在反应前后的比表面积、孔容积和平均孔径的变化可见,不添加配体的催化剂(17% $CuCl_2/AC$)比表面积和孔容积下降最多,其次为单一 HEPT (17% $CuCl_2-0.1HEPT/AC$) 和单一 NMP (17% $CuCl_2-0.25NMP/AC$) 改性的催化剂。值得注意的是,对于双配体改性的催化剂(17% $CuCl_2-0.1HEPT-0.25NMP/AC$),反应后比表面积和孔容积反而有所增加。这与文献[17]的结果十分相似。该文献采用甲基二苯基氧膦(MDPO)作为配体制备催化剂并用于乙炔氯化反应时也出现了相同的结果。根据分析,可能是反应过程中活性组分与配体、载体与配体或配体与配体之间发生相互作用而形成了一种新的蓬松的多孔结构,从而导致了比表面积与孔容积增大。图 1(b) 为使用后催化剂的 XRD 测试结果。与图 1(a) 相比较可以发现,用后催化剂在 16.33° 、 32.64° 和 39.81° 这 3 处的衍射峰明显变强,这说明在使用过程中,铜



1—活性炭;2—新鲜 17% $CuCl_2/AC$;
3—新鲜 17% $CuCl_2-0.25NMP/AC$;
4—新鲜 17% $CuCl_2-0.1HEPT/AC$;
5—新鲜 17% $CuCl_2-0.1HEPT-0.25NMP/AC$
(a) 反应前



1—用后 17% $CuCl_2/AC$;2—用后 17% $CuCl_2-0.25NMP/AC$;
3—用后 17% $CuCl_2-0.1HEPT/AC$;
4—用后 17% $CuCl_2-0.1HEPT-0.25NMP/AC$
(b) 反应后

图 1 催化剂的 XRD 图

表 1 催化剂的结构参数与催化剂铜含量

催化剂	$S_{\text{BET}}^{①}/$ ($\text{m}^2 \cdot$ g^{-1})	$\Delta S_{\text{BET}}/$ %	$V_{\text{P}}^{①}/$ ($\text{cm}^3 \cdot$ g^{-1})	$\Delta V_{\text{P}}/$ %	$d_{\text{P}}^{①}/$ nm	$x_{\text{Cu}}^{②}/$ wt%
反应前 17% CuCl_2/AC	692	35.69	0.34	32.35	1.97	16.65
反应后 17% CuCl_2/AC	445		0.23		2.07	—
反应前 17% CuCl_2- 0.1HEPT/AC	212	21.70	0.12	16.67	2.40	11.41
反应后 17% CuCl_2- 0.1HEPT/AC	166		0.10		2.48	—
反应前 17% CuCl_2- 0.25NMP/AC	307	12.37	0.17	11.76	2.22	16.56
反应后 17% CuCl_2- 0.25NMP/AC	269		0.15		2.29	—
反应前 17% CuCl_2- 0.1HEPT0.25NMP/AC	297	-23.57	0.16	-18.75	2.17	15.21
反应后 17% CuCl_2- 0.1HEPT0.25NMP/AC	367		0.19		2.07	—

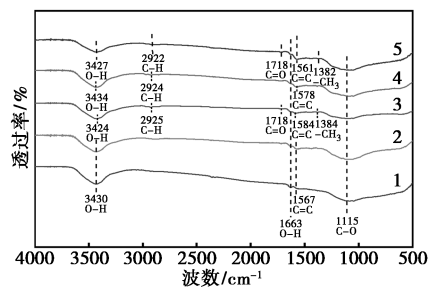
注:①用 N_2 吸附-脱附实验测定;②用 ICP-OES 测定。

物种的存在状态发生了改变,导致分散性变差。其中未添加配体的催化剂(17% CuCl_2/AC)在这 3 处的衍射峰最强,有可能是由于铜物种的聚集而导致。与未添加配体的催化剂相对比,单一 HEPT 和 NMP 改性的催化剂在这 3 处的衍射峰明显变弱,这表明 HEPT 和 NMP 可以抑制铜物种的团聚。对于 HEPT 和 NMP 共同改性的用后催化剂,在这 3 处的衍射峰最小,与使用前相比,几乎没有明显的改变,这说明两种配体的协同作用降低了铜物种的聚集,从而使铜活性位点在催化剂中的分散性更好。

2.1.2 催化剂的红外和拉曼测试结果

为研究 CuCl_2 与 NMP 和 HEPT 之间的相互作用,对各催化剂进行了 FT-IR 表征,结果如图 2 所示。3 430、1 633 cm^{-1} 处为活性炭表面吸附水的 O—H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,1 567 cm^{-1} 处为活性炭的 C=C 的伸缩振动吸收峰,1 115 cm^{-1} 处为活性炭的 C—O 伸缩振动吸收峰。在 17% CuCl_2- 0.25NMP/AC、17% CuCl_2- 0.1HEPT/AC 的红外光谱中,2 925、2 924 cm^{-1} 处有吸收峰,此处为甲基基团的红外吸收峰,但在 17% CuCl_2- 0.1HEPT0.25NMP/AC 红外光谱中,该吸收峰蓝移到 2 922 cm^{-1} 。甲基基团的吸收增强可能是由于电子转移到另一个接受

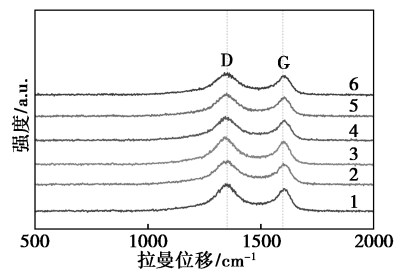
电子的基团,这有助于其他化学键变弱,从而形成新的化学键。在 17% CuCl_2- 0.25NMP/AC 的红外光谱中,1 384 cm^{-1} 处为 NMP 中— CH_3 的弯曲振动吸收峰,该峰在 17% CuCl_2- 0.1HEPT0.25NMP/AC 中蓝移了 2 cm^{-1} ,这说明与 17% CuCl_2- 0.25NMP/AC 相比,双配体中的给电子基团具有更强的给电子能力,使之更易于与 Cu 元素配位,从而较单配体改性后的铜物种稳定性更高。



1—活性炭;2—17% CuCl_2/AC ;3—17% CuCl_2- 0.25NMP/AC;
4—17% CuCl_2- 0.1HEPT/AC;
5—17% CuCl_2- 0.1HEPT0.25NMP/AC

图 2 催化剂的红外光谱图

对反应前后的催化剂进行了拉曼测试,结果如图 3 所示。图中 1 350、1 580 cm^{-1} 处的拉曼峰分别为活性碳的 D 峰和 G 峰。D 峰反映碳材料的晶体缺陷,G 峰反映碳材料的有序晶格结构。D 峰和 G 峰的强度比 $I(\text{D})/I(\text{G})$ 越大,表明材料中晶体缺陷越多。晶体缺陷会引起碳材料不饱和位点和比表面积发生变化,进而会影响铜物种分布。D 峰和 G 峰强度及其强度比计算结果如表 2 所示。从表 2 可见,双配体改性的催化剂的双峰强度比最大,单一 HEPT 配体改性的催化剂双峰强度比最小。对比反



1—新鲜 17% CuCl_2- 0.25NMP/AC;
2—用后 17% CuCl_2- 0.25NMP/AC;
3—新鲜 17% CuCl_2- 0.1HEPT/AC;
4—用后 17% CuCl_2- 0.1HEPT/AC;
5—新鲜 17% CuCl_2- 0.1HEPT0.25NMP/AC;
6—用后 17% CuCl_2- 0.1HEPT0.25NMP/AC

图 3 催化剂 Raman 谱图

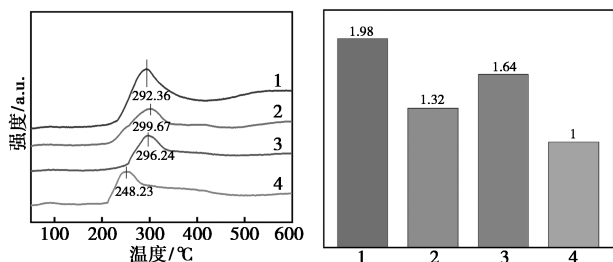
表 2 反应前后催化剂 Raman 光谱中的峰强度与比值

	D 峰 强度	G 峰 强度	I(D)/ I(G)
反应后 17% CuCl ₂ -0.1HEPT0.25NMP/AC	84.52	77.72	1.09
反应前 17% CuCl ₂ -0.1HEPT0.25NMP/AC	87.13	75.07	1.16
反应后 17% CuCl ₂ -0.1HEPT/AC	91.98	83.32	1.10
反应前 17% CuCl ₂ -0.1HEPT/AC	107.53	95.11	1.13
反应后 17% CuCl ₂ -0.25NMP/AC	93.80	85.43	1.10
反应前 17% CuCl ₂ -0.25NMP/AC	110.28	95.96	1.15

反应前后催化剂拉曼光谱中 D 峰和 G 峰的强度比可见,反应后所有催化剂的 I(D)/I(G) 数值均降低。这说明双配体改性后的催化剂中碳材料形成了更多的晶格缺陷。与单一 HEPT 和单一 NMP 改性的催化剂相比,双配体改性的催化剂该比值降低最多。这说明该催化剂在反应过程中活性炭载体形成的晶格缺陷最多,这也可能是其比表面积增大的原因之一。

2.1.3 催化剂的 CO₂-TPD 测试结果

图 4 为 CO₂-TPD 曲线。CO₂-TPD 曲线中脱附峰对应的温度反映了被吸附组分与催化剂的结合强度。温度越高,表明催化剂与被吸附组分的结合强度越大;脱附峰面积越大,表明被吸附的组分数量越多。根据实验结果,可推测催化剂中碱性位点的数量和强度。由于 CO₂ 与 HCl 均为酸性气体,可由 CO₂-TPD 结果推测催化剂对 HCl 的吸附情况^[21]。CO₂-TPD 曲线中脱附峰对应面积越大,温度越高,则催化剂可吸附的 HCl 气体越多,结合力越强。从图 4 可见,4 种催化剂均出现了一个明显的脱附峰,这表明这 4 种催化剂均具有碱性位点。17% CuCl₂/AC、17% CuCl₂-0.1HEPT/AC、17% CuCl₂-0.25NMP/



(a) CO₂-TPD 曲线

(b) 脱附峰相对面积

1—新鲜 17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC;

2—新鲜 17% CuCl₂-0.1HEPT/AC;

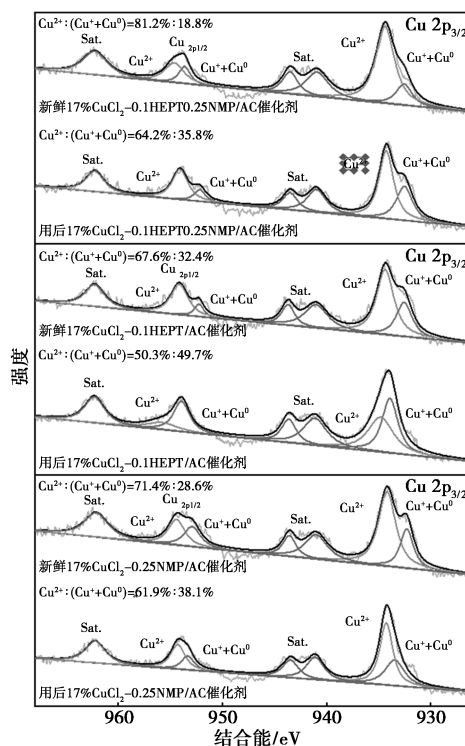
3—新鲜 17% CuCl₂-0.25NMP/AC; 4—新鲜 17% CuCl₂/AC

图 4 催化剂的 CO₂-TPD 测试结果

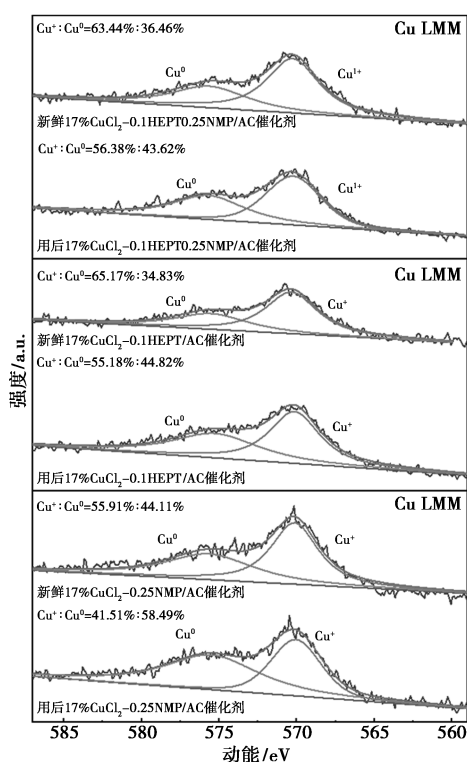
AC 和 17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC 脱附峰所对应的温度分别为 248.23、299.67、296.24、292.36℃。这表明加入配体 HEPT 和 NMP 可以提高铜基催化剂表面的碱性,增强其与酸性气体的结合力。其中单一 HEPT 改性的催化剂具有最高的脱附温度,说明 HEPT 改性可以显著提高催化剂与酸性气体的结合强度。4 种催化剂脱附峰的相对面积数值如图 4 (b) 所示。双配体改性的催化剂具有最大的脱附峰面积,几乎为未改性催化剂的 2 倍,这表明双配体改性的催化剂可以吸附更多的酸性气体。

2.1.4 催化剂的 XPS 表征

为研究不同配体改性对催化剂表面铜物种的价态及其含量的影响,对反应前后催化剂进行了 XPS 测试,结果如图 5 所示。从图 5 可见,反应前后催化剂中均存在 Cu²⁺、Cu⁺ 和 Cu⁰ 物种。在 Cu 2p_{3/2} 谱中,结合能位置分别约为 933.5、933.0、933.0 eV^[22-23]。结合能为 940~945 eV 之间存在明显的卫星峰,这表明催化剂中存在 Cu²⁺ 组分。为得到 Cu⁺ 和 Cu⁰ 组分的具体含量,对铜元素进行了俄歇分析(LMM)。Cu⁺ 和 Cu⁰ 结合能位置分别约为 917.7、918.6 eV。采用铜基催化剂催化乙炔氢氯化反应时,普遍认为氧化态的 Cu^{α+} (Cu²⁺ 和 Cu⁺) 物种具有相似的催化活性^[24],而 Cu⁰ 物种则被认为是没有催化活性的^[25]。根据 XPS 和 LMM 测试结果,总结了不同铜物种含量,如表 3 所示。



(a) Cu 2p XPS



(b) LMM

图 5 反应前后催化剂中 Cu 2p XPS 和 LMM

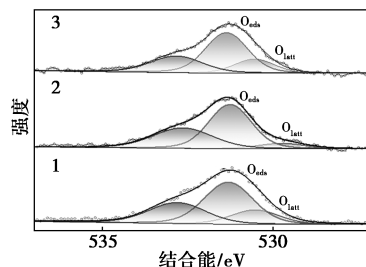
表 3 反应前后催化剂中 Cu 物种的含量 %

催化剂	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺	Cu ^{α+}
反应前 17% CuCl ₂ -0.1HEPTO.25NMP/AC	6.85	11.93	81.22	93.15
反应后 17% CuCl ₂ -0.1HEPTO.25NMP/AC	15.62	20.18	64.20	84.38
反应前 17% CuCl ₂ -0.1HEPT/AC	11.28	21.12	67.60	88.72
反应后 17% CuCl ₂ -0.1HEPT/AC	22.28	27.42	50.30	77.72
反应前 17% CuCl ₂ -0.25NMP/AC	12.62	15.99	71.39	87.38
反应后 17% CuCl ₂ -0.25NMP/AC	22.28	15.82	61.90	77.72

从表 3 可见,单一 HEPT 改性的新鲜催化剂中, Cu⁰、Cu⁺ 和 Cu²⁺ 的占比分别为 11.28%、21.12% 和 67.6%;单一 NMP 改性时,该值分别为 12.62%、15.99% 和 71.39%;双配体改性时分别为 6.85%、11.93% 和 81.22%。三者氧化态的铜物种(Cu^{α+})所占比例分别为 88.72%、87.38% 和 93.15%,这表明 HEPT 和 NMP 双配体改性后的催化剂具有更多的氧化态铜物种。从表 3 可见,反应后 3 种催化剂中氧化态铜物种含量分别为 77.72%、77.72% 和 84.38%。对比反应前后催化剂中氧化态铜物种的含量可知,添加双配体的用后催化剂中的 Cu^{α+} 物种含量最高,这表明双配体的加入对于抑制 Cu^{α+} 物种在反应过程中被还原成 Cu⁰ 的效果最好,更多的 Cu^{α+} 物种含量将有利于反应的进行。对比两种单一

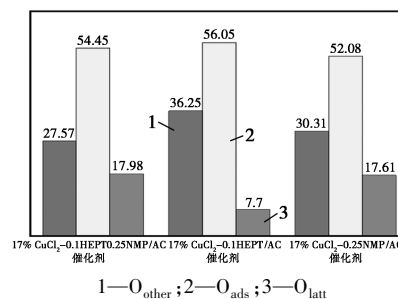
配体改性的催化剂可以发现,尽管两者最后的氧化态铜物种(Cu^{α+})含量相当,但是单一 NMP 改性后的催化剂具有更多的 Cu²⁺ 物种,而单一 HEPT 改性的催化剂具有更多的 Cu⁺ 物种。这表明 NMP 能更好地抑制 Cu²⁺ 被还原为 Cu⁺,而 HEPT 能更好地抑制 Cu⁺ 被还原为 Cu⁰。正是由于两者的协同作用,双配体改性的催化剂具有最高的氧化态铜物种含量。

图 6(a) 为新鲜催化剂中 O 1s 的 XPS 结果。图中 530.5 eV 处的峰为晶格氧(O_{latt}),531.5 eV 处的峰为吸附态氧(O_{ads}),533.4 eV 处的峰为羟基中的氧(O_{other})。3 种氧含量的数据如图 6(b) 所示。3 种催化剂中晶格氧含量相差较大,其中单一 NMP 和双配体改性的催化剂中晶格氧的含量较多,这是由于 NMP 分子中存在 O 原子的缘故。对比单一 HEPT 改性的催化剂中的晶格氧的结合能可以发现,其与含有 NMP 改性的催化剂中的数值存在较大差异,这可能是因为在含有 NMP 改性的催化剂中形成了 Cu—O 键,从而使氧的结合能发生了改变。单一 HEPT 改性的催化剂中晶格氧的含量最少,这是由于其本身不含 O 原子,其中的晶格氧为活性炭载体中的 O 原子,其与 Cu 结合较弱,因此结合能较低。



1—新鲜 17% CuCl₂-0.1HEPTO.25NMP/AC;
2—新鲜 17% CuCl₂-0.1HEPT/AC;
3—新鲜 17% CuCl₂-0.25NMP/AC

(a) O 1s XPS



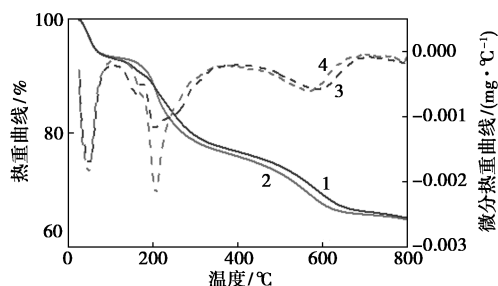
(b) 氧物种含量

图 6 新鲜催化剂中 O 1s XPS 结果

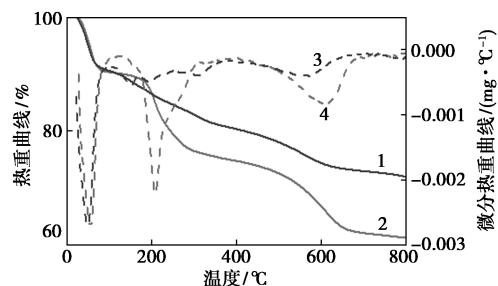
2.1.5 催化剂的积碳分析

图 7 为反应前后不同配体改性的铜基催化剂的热重分析曲线。其中催化剂在 150℃ 以下的质量损

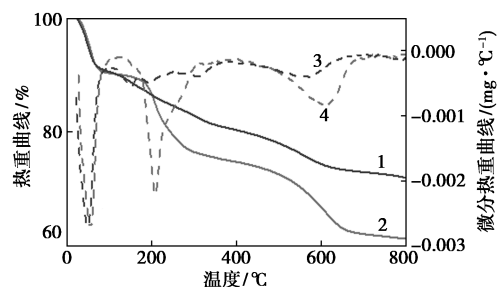
失是由于催化剂表面吸附的水分子等小分子脱附所导致的。130~300℃之间反应前后催化剂质量损失之差是由反应中在催化剂表面反应形成的积碳燃烧导致的^[26]。在 300℃ 以上的质量损失是因为活性炭本身燃烧导致的。因此,催化剂的积碳量可采用在 130~300℃ 反应前后热失重差值来衡量,具体结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,单一 HEPT 改性的催化剂在此区间失重最多,而含有 NMP 的催化剂失重较少,这表明 NMP 改性后的催化剂在抑制积碳方面具有更显著的效果。



1—新鲜 17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC 热重曲线;
2—新鲜 17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC 热重曲线;
3—用后 17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC 微分热重曲线;
4—用后 17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC 微分热重曲线



1—新鲜 17% CuCl₂-0.1HEPT/AC 热重曲线;
2—新鲜 17% CuCl₂-0.1HEPT/AC 热重曲线;
3—用后 17% CuCl₂-0.1HEPT/AC 微分热重曲线;
4—用后 17% CuCl₂-0.1HEPT/AC 微分热重曲线



1—新鲜 17% CuCl₂-0.25NMP/AC 热重曲线;
2—新鲜 17% CuCl₂-0.25NMP/AC 热重曲线;
3—用后 17% CuCl₂-0.25NMP/AC 微分热重曲线;
4—用后 17% CuCl₂-0.25NMP/AC 微分热重曲线

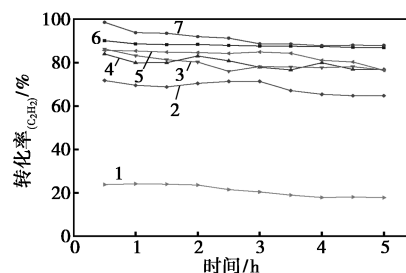
图 7 不同催化剂反应前后热重分析图

表 4 不同催化剂反应前后在 150~300℃ 范围内热失重结果

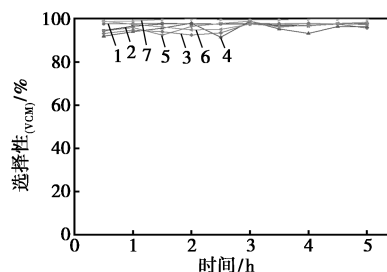
催化剂	反应前质量损失/%	反应后质量损失/%	积碳量/%
17% CuCl ₂ -0.1HEPT/AC	6.03	13.33	7.30
17% CuCl ₂ -0.25NMP/AC	12.82	14.58	1.76
17% CuCl ₂ -0.1HEPT0.25NMP/AC	12.41	14.34	1.93

2.2 催化剂性能评价

对各催化剂的性能进行了测试,结果如图 8 所示。从图 8 可见,未进行负载的活性炭的催化性能很低,反应初期乙炔转化率为 23.77% 左右,在反应 2 h 后有所下降。说明只有活性炭不能达到很好的催化效果。不加入任何配体时,17% CuCl₂/AC 催化剂的乙炔初期转化率为 71.71%,在反应 3 h 后有所下降。采用 HEPT 和 NMP 改性的催化剂,乙炔转化率高于未改性的铜基催化剂,这表明 HEPT 和 NMP 改性均可提高铜基催化剂的活性,这与文献 [14,18] 的报道一致,其中 NMP 改性的效果好于 HEPT。对于双配体改性的催化剂,乙炔转化率随配体添加量增加先升高再减小。其中转化率最高的是 17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC。采用该催化



(a) 乙炔转化率



(b) 氯乙烯选择性

1—活性炭;2—17% CuCl₂/AC;
3—17% CuCl₂-0.13HEPT0.32NMP/AC;
4—17% CuCl₂-0.1HEPT/AC;
5—17% CuCl₂-0.08HEPT0.2NMP/AC;
6—17% CuCl₂-0.25NMP/AC;
7—17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC

图 8 催化剂性能测试结果

剂,反应初期乙炔转化率可达 98.52%。随着反应的进行,乙炔转化率呈下降趋势,在反应 2 h 后趋于稳定。17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC 催化剂的乙炔转化率高于单一配体改性的催化剂(高约 3.61%),并明显高于未改性催化剂(高约 26.81%)。双配体含量过多(17% CuCl₂-0.13HEPT0.32NMP/AC)或过少(17% CuCl₂-0.08HEPT0.2NMP/AC)时,乙炔转化率均不高于单一 NMP 改性的催化剂,这说明此时 HEPT 不能与 NMP 起到协同作用。从图 8(b)可见,17% CuCl₂-0.1HEPT0.25NMP/AC 催化剂在具有最高乙炔转化率的同时,也具有最高的氯乙烯选择性,可达 97.89%。

结合图 8 和表 1 中铜含量,未改性的催化剂 17% CuCl₂/AC 中的铜含量最高(16.65%),但其催化性能最差。尽管改性后的催化剂中铜含量均低于此值,但均获得了更高的乙炔转化率。单一 NMP 改性的催化剂 17% CuCl₂-0.25NMP/AC 的催化性能高于单一 HEPT 改性的催化剂 17% CuCl₂-0.1HEPT/AC,这可能是由于相较于后者的铜含量(11.41%),17% CuCl₂-0.25NMP/AC 催化性具有更高的铜含量(16.56%)。双配体改性的催化剂 17% CuCl₂-0.1HEPT/AC 中铜含量虽然较低(15.21%),但其乙炔转化率却最高,这说明双配体改性的铜基催化剂可以在更低的铜含量下获得更高的乙炔转化率,这也间接说明加入的双配体对铜基催化剂起到了更明显的促进作用。这种促进作用与双配体催化剂在反应过程中能够更好地抑制铜物种聚集有关。

结合图 8 和图 4 可知,双配体催化剂具有良好的催化剂性能,与其具有较多的弱碱性位点可能有关。较多的弱碱性位点可以使其吸附更多的 HCl 气体,吸附态的乙炔分子周围吸附态的 HCl 分子越多,乙炔发生氢氯化的可能性越大,发生聚合产生积碳的可能性越小。这样就可以获得高的转化率和低的积碳量,这与图 7 中热重分析结果一致。

结合图 8 和表 3 中铜物种含量可知,双配体改性的催化剂具有最高的性能可能与其中氧化态的铜物种 Cu²⁺ 含量最多,且反应后下降最少有关。这意味着双配体的加入较单配体可以更好地稳定 Cu 的氧化价态,抑制其被还原。结合图 3 和图 6 可知,这可能与其中 NMP 具有能与 Cu 原子成键的 O 原子以及能够制造更多碳晶格缺陷的 HEPT 有关。

2.3 催化机理分析

从催化剂的 CO₂-TPD 结果可知,双配体改性的

催化剂具有更多的弱碱性位点,可吸附更多的 HCl。为了进一步证实此结论,利用 DFT 模拟对不同分子(NMP、HEPT、NMP+HEPT)与 HCl、乙炔和氯乙烯分别作用时的稳定构型和吸附能(E_{ads} , kJ/mol)进行计算,如式(3)所示。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorption-state}} - (E_{\text{reactants}} + E_{\text{catalyst}}) \quad (3)$$

式中: $E_{\text{adsorption-state}}$ 为催化剂吸附后的能量, kJ/mol; $E_{\text{reactants}}$ 和 E_{catalyst} 分别为反应物和催化剂的能量, kJ/mol。由于吸附过程是放热反应, E_{ads} 通常表现为负值。吸附能的负值越大,表明催化剂对反应物或产物的吸附作用越强。

计算所得到的稳定构型和吸附能结果如表 5 所示。双配体改性催化剂中的 Cu 与 NMP 配体中的 O 成键,HEPT 配体起到协同的作用。计算得到 HCl 在 CuCl₂、CuCl₂+NMP、CuCl₂+HEPT 和 CuCl₂+HEPT 及 NMP 上的吸附能分别为-9.40、-46.23、-36.49、-67.00 kJ/mol。由此可见,NMP 和 HEPT 改性均可增大 CuCl₂ 对 HCl 的吸附能力,双配体组合体系对 HCl 的吸附能最高,吸附能力最强。文献[27]表明,乙炔的活化速度过快会导致积碳效应,这也是催化剂失活的重要原因。从表 5 也可发现,加入配体,特别是双配体,也可以降低 CuCl₂ 对乙炔和氯乙烯的吸附,从而能减轻乙炔在催化剂表面聚合而形成积碳,这与表 4 结果一致。

表 5 不同分子对 HCl、乙炔和氯乙烯的吸附能

分子	kJ/mol		
	$E_{\text{ads}}(\text{HCl})$	$E_{\text{ads}}(\text{C}_2\text{H}_2)$	$E_{\text{ads}}(\text{VCM})$
CuCl ₂	-9.40	-100.06	-91.39
CuCl ₂ +NMP	-46.23	-52.29	-38.08
CuCl ₂ +HEPT	-36.49	-56.08	-29.42
CuCl ₂ +HEPT+NMP	-67.00	-45.47	-27.98

3 结论

利用浸渍法制备了 NMP 和 HEPT 双配体改性的铜基催化剂。在反应温度为 140℃、HCl 与 C₂H₂ 的进料摩尔比为 1.05:1、GHSV(C₂H₂) 为 50 h⁻¹ 的条件下,测试了催化剂在乙炔氢氯化反应中的催化性能,并对催化剂进行了表征,对不同分子与 HCl、乙炔和氯乙烯作用时的稳定构型和吸附能进行了模拟计算。主要得出以下结论。

(1) 采用 NMP 和 HEPT 双配体改性的铜基催化剂,当铜的质量分数为 15.21%、HEPT 和 NMP 与铜的摩尔比分别为 0.1 和 0.25 时,乙炔转化率高于单配体和未改性的铜基催化剂,可达 98.52%,此时

氯乙烯选择性可达 97.89%。

(2) NMP 中的 O 原子能够与铜配位成键, 有利于稳定氧化态的铜原子。在反应过程中, HEPT 能够使碳材料产生更多晶格缺陷, 有利于增大材料比表面积, 提高铜物种的分散度。双配体改性的催化剂中氧化态铜物种占比更高, 且在使用过程中更加稳定。双配体改性的催化剂具有更多的弱碱性位点, 这有利于 HCl 的吸附, 从而能够充分利用乙炔分子, 减少积碳。

(3) 双配体改性后, 增强了 CuCl_2 分子对 HCl 的吸附, 同时减弱了对乙炔及氯乙烯的吸附, 因而可以得到更高的催化剂性能, 并更好地抑制积碳现象的发生。

参考文献

- [1] Hutchings G J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 96(1): 292-295.
- [2] Cheng X, Ren R, Yang H, *et al.* Free-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over bimetallic Au-Bi/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: A low gold content catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(12): 2191-2197.
- [3] 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.
- [4] Zhang H, Dai B, Wang X, *et al.* Hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer over bimetallic Au-La/SAC catalysts [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2012, 18(1): 49-54.
- [5] Shang S, Zhao W, Wang Y, *et al.* Highly efficient Ru@IL/AC to substitute mercuric catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(6): 3510-3520.
- [6] Pu Y, Zhang J, Yu L, *et al.* Active ruthenium species in acetylene hydrochlorination [J]. *Applied Catalysis, A: General: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, 2014, 488: 28-36.
- [7] Li G, Li W, Zhang H, *et al.* Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over Ru catalysts enhanced by carbon nanotubes [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(12): 9002-9008.
- [8] Hao C, Zhou K, Luo G, *et al.* A ligand coordination approach for high reaction stability of an Au-Cu bimetallic carbon-based catalyst in the acetylene hydrochlorination process [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(5): 1357-1366.
- [9] Zhao J, Zeng J, Cheng X, *et al.* An Au-Cu bimetal catalyst for acetylene hydrochlorination with renewable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the support [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(22): 16727-16734.
- [10] Wang S, Song Q. Kinetics of acetylene hydrochlorination over bimetallic Au-Cu/C catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 134: 102-109.
- [11] Wang L, Shen B, Zhao J, *et al.* Trimetallic Au-Cu-La/AC for acetylene hydrochlorination in a multi-tubular fixed bed reactor [J]. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, 2020, 39(1): 201-207.
- [12] Chen Z, Wang S, Zhao J. Advances in single-atom-catalyzed acetylene hydrochlorination [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(2): 965-980.
- [13] Hu Y, Wang Y, Wang Y, *et al.* Performance of supported Cu-based catalysts modulated via phosphamide coordination in acetylene hydrochlorination [J]. *Applied Catalysis, A: General: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, 2020, 591: 117408.
- [14] Han Y, Wang Y, Hu Y, *et al.* Pyrrolidone ligand improved Cu-based catalysts with high performance for acetylene hydrochlorination [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2021, 35(1): e6066.
- [15] Wang X, Zhu R, Dai Y, *et al.* N-hydroxyethyl-2-pyrrolidone improved Cu-based catalysts with high performance for acetylene hydrochlorination [J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154(5): 2285-2293.
- [16] 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.
- [17] Yang L, Zhang H, Li L, *et al.* Construction of highly dispersed Cu-P/Cl active sites using methyl-diphenylphosphine for efficient acetylene hydrochlorination [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(5): 1666-1677.
- [18] Zhang L, Zhang J, Zhang Y. Activated carbon loaded hexaethylphosphorotriamide copper chloride catalyzed acetylene hydrochlorination reaction [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2023, 95(11): 1738-1747.
- [19] Li L, Zhu Z, Lu G. Catalytic ammonia decomposition over CMK-3 supported Ru catalysts: Effects of surface treatments of supports [J]. *Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society*, 2007, 45(1): 11-20.
- [20] Wang B, Jin C, Shao S, *et al.* Electron-deficient Cu site catalyzed acetylene hydrochlorination [J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(4): 1128-1140.
- [21] Yang Y, Zhao C, Qiao X, *et al.* Regulating the coordination environment of Ru single-atom catalysts and unravelling the reaction path of acetylene hydrochlorination [J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(4): 1141-1153.
- [22] Deutsch K L, Shanks B H. Active species of copper chromite catalyst in C-O hydrogenolysis of 5-methylfurfuryl alcohol [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 285(1): 235-241.
- [23] Severino F, Brito J L, Laine J, *et al.* Nature of copper active sites in the carbon monoxide oxidation on CuAl_2O_4 and CuCr_2O_4 spinel type catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 177(1): 82-95.
- [24] Jian J, Zhang H, Chen C, *et al.* Resonance Raman spectroscopic and density functional theory investigation of the excited state structural dynamics of 2-mercapto-1-methylimidazole [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 44(4): 582-589.
- [25] Shonoda K. The vapor-phase hydrochlorination of acetylene over metal chlorides supported on activated carbon [J]. *Chemistry Letters*, 1975, 4(3): 219-220.
- [26] Zhao W, Li W, Zhang J. Ru/N-AC catalyst to produce vinyl chloride from acetylene and 1, 2-dichloroethane [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(5): 1402-1409.
- [27] Li X, Zhang J, Li W. MOF-derived nitrogen-doped porous carbon as metal-free catalysts for acetylene hydrochlorination [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2016, 41: 146-154. ■