

乙炔氢氯化工艺铜基催化剂的制备及催化特性研究

高歌^{1*}, 黄佳昱¹, 程晓晶¹, 陈方永^{1,2}

(1.新疆大学省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室,
石油天然气精细化工教育部重点实验室,新疆大学化工学院,新疆 乌鲁木齐 830046;
2.新疆有色金属研究所有限公司,新疆 乌鲁木齐 830501)

摘要:本研究聚焦铜基催化剂的制备及催化性能优化,系统地考察了不同活性炭载体和铜前驱体对乙炔氢氯化反应的影响。结果表明,金湖活性炭因高比表面积和微孔率,负载 CuCl_2 后制备的 CuCl_2/AC 催化剂活性位点分散均匀,初始乙炔转化率达 26% (空速 315 h^{-1}),且反应 9.5 h 后仍保持稳定。 CuCl_2 活性组分通过强吸附作用促进乙炔活化,但产物 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 和未反应物 C_2H_2 的脱附困难导致积炭,而 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 前驱体因生成 $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ 并分解为 CuO 而失活。通过降低乙炔空速至 180 h^{-1} , CuCl_2/AC 催化剂所得的初始乙炔转化率提升至 38%,达到工业汞催化剂初始乙炔转化率的 70%。该研究揭示了铜基催化剂的反应机理与失活机制,为无汞催化剂的工业应用提供了理论支撑与技术路径。

关键词:乙炔氢氯化;无汞催化剂;铜基催化剂; CuCl_2/AC 催化剂

中图分类号:TQ426.68

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)02-0152-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.025

Preparation and catalytic properties of acetylene hydrochlorination copper-based catalysts

GAO Ge^{1*}, HUANG Jia-Yu¹, CHENG Xiao-jing¹, CHEN Fang-yong^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, School of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2.Xinjiang Nonferrous Metals Research Institute Co., Ltd., Urumqi 830501, China)

Abstract: This study focuses on the preparation and performance optimization of copper-based catalysts, systematically investigating the effects of different activated carbon supports and copper precursors on the acetylene hydrochlorination reaction. The results showed that Jinhu activated carbon, with its high specific surface area and microporosity, enables uniform dispersion of the active sites after loading CuCl_2 , achieving an initial acetylene conversion rate of 26% (space velocity of 315 h^{-1}), and maintaining stability for 9.5 hours. The CuCl_2 active component promotes acetylene activation through strong adsorption, but the difficulty in desorbing the products $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ and unreacted C_2H_2 leads to carbon deposition. In contrast, the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ precursor deactivates due to the formation of $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ and its decomposition into CuO . By reducing the acetylene space velocity to 180 h^{-1} , the conversion rate of the CuCl_2/AC catalyst increases to 38%, reaching 70% of that of industrial mercury catalysts. This study reveals the reaction mechanism and deactivation mechanism of copper-based catalysts, providing theoretical support and technical pathways for the industrial application of mercury-free catalysts.

Key words: acetylene hydrochlorination; mercury-free catalyst; copper-based catalyst; CuCl_2/AC catalyst

聚氯乙烯(PVC)是氯碱化工的重要产品,为世界五大工程塑料之一,占塑料总需求的 16% 以上,是世界普遍使用的聚合类塑料,在各行各业占据重要地位。2023 年我国 PVC 产量达到 2 216.6 万 t,位居全球第一^[1]。鉴于我国“富煤贫油”的能源结构特点,全国 80% 的氯乙烯(VCM,PVC 的单体)生

产依赖于煤基乙炔氢氯化工艺^[2]。而该工艺所用工业汞催化剂存在汞流失升华而污染环境以及汞匮乏的问题。开发一种无汞催化剂,已成为我国煤基 PVC 产业实现绿色可持续发展的关键。

目前用于氯乙烯生产的无汞催化剂主要分为两类,一类是以 Au、Pd、Pt、Rh、Ru 为代表的贵金属催

收稿日期:2025-05-08;修回日期:2025-12-12

基金项目:新疆维吾尔自治区重点研发计划项目(2022B01056-1,2022B01035-1);新疆维吾尔自治区自然科学基金(2022D01C379)

作者简介: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。

化剂;另一类是以 Cu、Zn、Bi 为代表的非贵金属催化剂。虽然贵金属催化剂的催化活性高,但面临着高成本和催化剂失活问题,大规模应用受限。非贵金属催化剂虽然催化活性相对较低,但是因其价格低廉、环境友好成为了氯乙烯生产用无汞催化剂的首要考虑目标。

Kaiser 等^[3]制备了一系列碳负载的金属催化剂(包括 Au、Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ir),评估了它们在乙炔氢氯化反应中的活性、选择性和稳定性,结果发现,不同纳米结构的稳定性由单原子-载体相互作用和氯亲和力之间的相互作用决定,分别促进金属的再分散或团聚。陈方永等^[4]以活性炭为催化剂载体、非贵金属 Cu 为主要活性组分,优化了催化剂配方,并对失活催化剂再生进行了研究。Zhao 等^[5]通过引入 CuCl_2 ,成功稳定了 Au(III)物种,显著提高了 Au 基催化剂的活性和稳定性。杨海龙等^[6]利用尿素小分子改性策略制备了一系列以新疆煤基炭负载的铜基催化剂(Cu/Urea-CAC),利用尿素分子较强溶解性和良好化学稳定性增强了 Cu 物种与载体之间的作用力,稳定了 CAC 载体上的 Cu 活性物种,进而提高了 Cu/CAC 催化剂的催化性能。

本工作研究开发无汞铜基催化剂,以便解决传统含汞催化剂的环境污染问题。通过优化活性炭载体,发现具备优异催化活性和稳定性的铜基催化剂,揭示催化剂失活的主要原因,并通过 DFT 计算阐明反应机理。对反应条件进行优化,使得 CuCl_2/AC 催化剂的活性接近工业汞催化剂,发掘其工业应用潜力,为 PVC 产业的绿色可持续发展提供新的解决方案。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl ,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产;椰壳活性炭,上海金湖活性炭有限公司生产;椰壳活性炭,上海贝展实业有限公司生产;椰壳活性炭,上海活性炭有限公司生产;椰壳活性炭,上海鑫汇活性炭有限公司生产。

1.1.2 主要仪器

HH-S4 恒温水浴锅;HJ-6A 数显恒温磁力搅拌器;DZF-6020 真空干燥箱;SSA7000 比表面积及微孔介孔分析仪;EQUINOX 55 傅里叶变换红外光谱

仪;SU8000 型号 X-射线扫描电子显微镜;ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪;JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜;TP-5076 动态吸附仪。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 活性炭载体的制备

椰壳活性炭预处理。取一定质量 10~20 目椰壳活性炭,置于圆底烧瓶,加适量 2 mol/L H_2SO_4 溶液,70℃ 下回流 7 h,冷却至室温后过滤,再用去离子水洗涤至滤液呈中性,最后将活性炭滤饼放在 60℃ 真空干燥箱内彻底干燥,得到改性椰壳活性炭,按椰壳活性炭来源厂家分别命名为 $\text{AC}_{\text{金湖}}$ 、 $\text{AC}_{\text{贝展}}$ 、 $\text{AC}_{\text{上活}}$ 、 $\text{AC}_{\text{鑫汇}}$ 。

1.2.2 掺氮多孔碳材料的制备

准确称量 24.9 g 的过硫酸铵溶于 100 mL 1 mol/L 盐酸,得溶液 A;再取 10 mL 苯胺和 250 mL 1 mol/L 盐酸混合,得溶液 B。将溶液 A、B 分别置于冰水混合物中 30 min,再将 A 溶液逐滴加入到 B 溶液中,混合后在 600 r/min 转速下搅拌 3 h,确保混合均匀。将上述混合溶液用大量蒸馏水反复洗涤直至滤液澄清,随后将产物在 60℃ 下鼓风干燥 12 h。制得的聚苯胺在 N_2 气氛下升温至 900℃,升温速率 5℃/min,保温 3 h,得到掺氮多孔碳材料。

1.2.3 铜基催化剂的制备

负载型催化剂均以等体积浸渍法制备,将不同铜物种负载在椰壳活性炭上制得铜基催化剂,制备过程如图 1 所示,具体步骤如下。室温条件下,准确称量一定质量铜盐 [$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl],溶于去离子水(其中 CuCl 溶于氨水)制得浸渍液,与相应质量活性炭载体混合,静置浸渍 30 min,最后转移样品放置在 60℃ 真空环境中干燥 12 h 得到铜基催化剂。根据活性组分和载体来源命名,分别记为 $x\% \text{A}/\text{AC}$ (x 为 Cu 质量分数,A 为铜源),AC 表示活性炭或者碳材料载体。

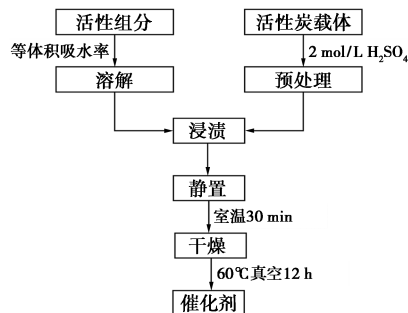


图 1 等体积浸渍法制备铜基催化剂过程

1.3 催化剂的评价

使用 10 mm 内径不锈钢固定床反应器对制备的催化剂进行乙炔氯化催化性能评价,反应管内恒温段装填 2 mL 催化剂,将 N₂ 经 5A 分子筛脱杂干燥后,通入管路系统中去除反应器内杂质和水分,装置逐渐升温至指定反应温度,期间维持反应器内 N₂ 压力为 0.05 MPa。待达到反应温度(140~200℃)时,切换为经变色硅胶干燥的氯化氢气体,将催化剂活化 2 h 后,再通入经 5A 分子筛干燥后的乙炔气体,控制 $V(\text{HCl}):V(\text{C}_2\text{H}_2)$,同时开始反应计时,反应后的气体混合物经饱和氢氧化钠溶液吸收未反应的氯化氢气体后干燥并通入 Techcomp GC-7900 气相色谱仪进行产物分析,采用 PorapakQ 色谱柱,柱箱温度 90℃,进样器温度 120℃,热导检测器温度 130℃。以乙炔转化率($Y_{\text{乙炔}}$)作为催化剂评价指标,应用活性炭催化剂在催化乙炔氯化反应时,选择性已超过 99%,故选择性不作为评价指标。对反应过程的乙炔转化率采用面积归一法计算,如下式:

$$Y_{\text{乙炔}} = [X_{\text{VCM}} / (X_{\text{乙炔}} + X_{\text{VCM}})] \times 100\%$$

式中, X_{VCM} 、 $X_{\text{乙炔}}$ 分别为产物气体中氯乙烯和乙炔的体积分数。

1.4 催化剂的表征

1.4.1 活性炭载体孔结构分析

采用 SSA7000 比表面积及微孔介孔分析仪分析活性炭载体样品的孔结构。先于智能脱气站中 200℃ 下对样品脱气 12 h,在液氮条件(77.4 K)下进行物理吸附实验,使用软件记录样品在不同压力下气体吸附量,得到吸附脱附曲线。以 BET 法计算样品的比表面积参数,T-Plot 法计算其微孔体积,Horvath-Kawazoe (HK)、Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法分别计算样品的介孔、微孔径及孔径分布。

1.4.2 活性炭载体表面官能团分析

采用 Bruker EQUINOX 55 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定活性炭载体表面化学键和官能团,以溴化钾压片法制样。

1.4.3 活性炭载体表面形貌分析

采用 SU8000 型号 X-射线扫描电子显微镜(SEM)分析活性炭载体表面形貌,扫描电压为 5 kV。

1.4.4 原子价态分析

使用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析催化剂表面化学元素含量以及价态组成。激发源为 150W Al-K α ,样品衍射数据的结合能已使用 C1s(284.8 eV)进行荷电校正。使用软

件 Avantage 5.9921 对元素特征峰拟合处理和半定量分析。

1.4.5 催化剂活性组分的晶体结构分析

使用 M18XHF22-SRA 型 X 射线衍射仪分析催化剂表面分子的结构和形态。常温、管电流 40 mA、管电压 40 kV、扫描速度 10/min、扫描角度 10~80°。

1.4.6 样品活性组分的状态分析

采用 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜测试催化剂表面活性组分形态。样品破碎成粉末后在 CCl₄ 中超声促进分散,随后滴在铜网上,干燥后对试样表面形貌进行分析,观察活性组分的分散情况。

1.4.7 催化剂的还原性分析

采用 TP-5076 动态吸附仪测试非贵金属催化剂的还原性,通过氢气程序升温还原(H-TPR)分析。将 50 mg 催化剂先放置于 30 mL/min 的 N₂ 气氛中,升温至 200℃,温度恒定后吹扫 30 min,随后降至室温,切换为含 5% H₂ 的氢氮混合气以 30 mL/min 的流量还原催化剂,以 10℃/min 程序升温至 900℃,以热导检测器采集样品还原信息。

1.5 DFT 计算设置

所有的计算都使用 Materials Studio 2019 软件。利用 Forcite 模块的力场方法对催化剂表面官能团分子的吸附进行结构优化,再使用 Adsorption Locator 模块的力场方法自动生成吸附结构,指出首选吸附部位,并计算其吸附能。计算精度选择 Ultra-fine,力场选择 COMPASS 方法。利用 CASTEP 模块分析 6 个 CuCl₂ 晶面对分子的吸附,采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 交换关联函数计算,选取平面波截断能为 408.20 eV,布里渊区 K 点取样为 3×4×1,自洽场循环收敛于 1.0×10⁻⁵ eV,通过计算晶面吸附前后的能量变化得到吸附能。

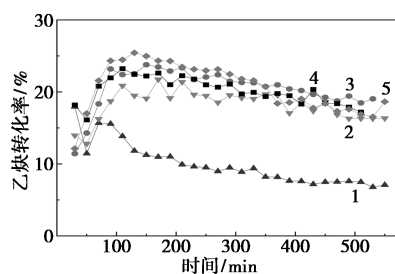
2 结果与分析

2.1 铜基催化剂载体的考察

基于课题组之前的研究成果,掺氮多孔碳材料在优化的乙炔氯化反应条件下,表现出优异的催化性能^[7]。因此,本研究先制备了负载量为 10% CuCl₂ 掺氮碳材料(NC)为载体的无汞催化剂,在乙炔空速 $GHSV=315 \text{ h}^{-1}$ 、 $V(\text{HCl}):V(\text{C}_2\text{H}_2)=1.1:1$ 的条件下,考察在不同反应温度下催化剂的催化活性。掺氮碳材料负载 10% CuCl₂,可以有效提高催化活性,初始活性从负载前不足 20% 提升至负载后 25%。另外,由图 2(a)可知,随着乙炔氯化反应温度升高,催化剂的活性提高,170℃ 时乙炔转化率

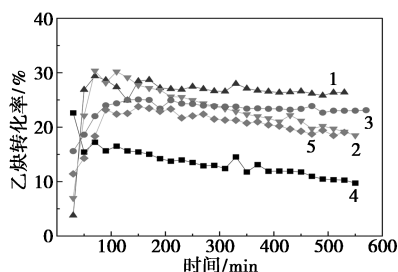
低于 20%;当反应温度为 200℃ 时,乙炔转化率提升至 25%。另外,在反应温度为 180℃ 时,催化剂初始活性达到 24%,反应 9.5 h 后仍能实现 21% 的乙炔转化率,表现出良好的稳定性。综合考虑负载型催化剂的催化活性和稳定性,故如无特殊说明随后的催化剂活性组分的负载量均为 10%,乙炔氢氯化反应条件均为乙炔空速 $GHSV = 315 \text{ h}^{-1}$ 、 $V(\text{HCl}) : V(\text{C}_2\text{H}_2) = 1.1 : 1$ 、180℃。

为筛选乙炔氢氯化铜基催化剂的载体,分别使用 4 种改性椰壳活性炭负载 10% CuCl_2 活性组分,在特定条件下评价其性能,结果如图 2(b) 所示。与未负载的改性椰壳活性炭相比,负载 CuCl_2 后催化剂的催化活性均明显上升。 $\text{AC}_{\text{贝展}}$ 初始活性最高,乙炔转化率为 30%,但 9.5 h 后骤降至 18%; $\text{AC}_{\text{金湖}}$ 初始活性次之(26%),但稳定性最佳,9.5 h 后乙炔转化率仍达 26%; $\text{AC}_{\text{上活}}$ 活性稳定(25%);掺氮碳材料负载 CuCl_2 后活性并非最优; $\text{AC}_{\text{鑫汇}}$ 性能最差。综合活性与稳定性,优选 $\text{AC}_{\text{金湖}}$ 。 $\text{AC}_{\text{金湖}}$ 因高比表面积与微孔率,能使 CuCl_2 分散均匀,催化剂活性与稳定性最优; $\text{AC}_{\text{贝展}}$ 比表面积相近但微孔率低,初始活性高而稳定性差; $\text{AC}_{\text{上活}}$ 比表面积低但微孔率高,稳定性



1—NC;2—170℃ 下 10% CuCl_2/NC ;3—180℃ 下 10% CuCl_2/NC ;
4—190℃ 下 10% CuCl_2/NC ;5—200℃ 下 10% CuCl_2/NC

(a) 反应温度



1—10% $\text{CuCl}_2/\text{AC}_{\text{金湖}}$;2—10% $\text{CuCl}_2/\text{AC}_{\text{贝展}}$;
3—10% $\text{CuCl}_2/\text{AC}_{\text{上活}}$;4—10% $\text{CuCl}_2/\text{AC}_{\text{鑫汇}}$;
5—10% CuCl_2/NC

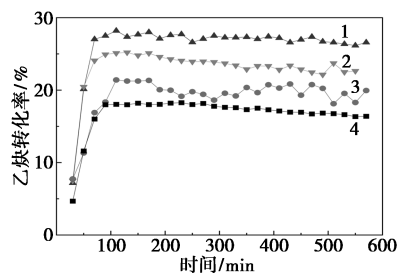
(b) 不同活性炭载体

图 2 反应温度和不同活性炭载体对乙炔转化率的影响

良好; $\text{AC}_{\text{鑫汇}}$ 比表面积和微孔率均最低,性能最差。综合工业上对催化剂稳定性的高需求,最终选用 $\text{AC}_{\text{金湖}}$ 为载体进行后续实验,简化其命名为 AC。

2.2 铜基催化剂中铜物种的研究

铜对乙炔氢氯化反应具有良好催化活性,而催化剂在制备过程中,铜物种不同可能对催化剂的催化性能产生影响^[8]。为了考察铜源与催化活性之间的关系,选择 $\text{AC}_{\text{金湖}}$ 为载体,分别以 4 种不同铜前驱体制备负载型铜基催化剂,在特定条件下进行性能评价,结果如图 3 所示。4 种铜前驱体制备催化剂的催化活性高低顺序是: $\text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{CuSO}_4 > \text{CuCl}$ 。另外,4 种前驱体制备的铜基催化剂稳定性都较好,在反应过程中并没有明显失活。 CuCl_2 为铜源制备的催化剂催化活性更好,且稳定性优异,反应 9.5 h 后其活性依然维持在 26% (乙炔转化率)。虽然 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 热稳定性较差,但作为乙炔氢氯化反应活性组分时,却表现出较好的催化活性和稳定性。由此说明,铜基催化剂前驱体改变,其在乙炔氢氯化反应的催化活性也明显变化。 CuSO_4 为前驱体制备的催化剂,可能由于活性位点被过量 SO_4^{2-} 覆盖造成催化活性下降^[9]。 CuCl 前驱体制备的催化剂, Cu^+ 相比于 Cu^{2+} 更易被还原为 Cu^0 ^[10],催化剂更容易失活。因此,在后续研究中,选择催化活性较高的 CuCl_2/AC 催化剂继续探究反应前后活性组分的变化,并与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂进行对比。



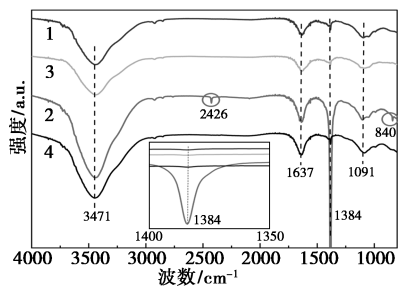
1—10% CuCl_2/AC ;2—10% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$;
3—10% CuSO_4/AC ;4—10% CuCl/AC

图 3 负载不同铜物种的乙炔转化率

2.3 CuCl_2/AC 反应前后活性组分的分析

为探究铜基催化剂在催化乙炔氢氯化反应时引起的表面官能团变化,分别对反应前后的 CuCl_2/AC 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂进行傅里叶红外表征,结果示于图 4。从图 4 可以看出,新鲜催化剂和失活催化剂仍保持着 3471 、 1637 、 1384 、 1091 cm^{-1} 吸收峰,分别对应活性炭表面存在的 O—H 、 —CHO 、 —CH_3 、 —OH 特征峰, 2426 cm^{-1} 对应操作误差引起

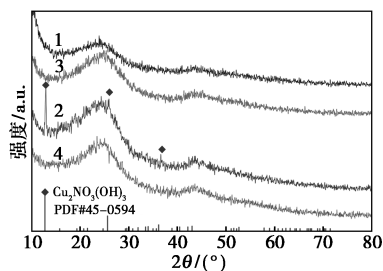
的空气中 CO_2 ^[11], 几乎不存在与活性炭表面不同的衍射峰, 说明负载活性组分并没有改变活性炭的结构, 也说明活性组分在活性炭表面分散均匀。值得注意的是, 新鲜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂的红外谱图中存在强烈的 1384 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 特征峰, 查阅文献[12-13]可知对应于 $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ 吸收峰, 这可能是在催化剂制备的干燥阶段, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液蒸发生成的^[14], 反应后该特征峰消失。



1—新鲜 CuCl_2/AC ; 2—新鲜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$;
3—失活 CuCl_2/AC ; 4—失活 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$

图 4 CuCl_2/AC 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 反应前后的红外谱图

对反应前后 CuCl_2/AC 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂进行 XRD 表征, 结果示于图 5。图 5 显示, CuCl_2/AC 催化剂反应前后仅存在无定形活性炭的特征峰 (24.6° 、 42.3°), 表明 CuCl_2 以非晶态或纳米级颗粒 ($<4\text{ nm}$) 高度分散且无团聚^[15]; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 反应前出现 $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ 特征峰, 反应后该峰消失,



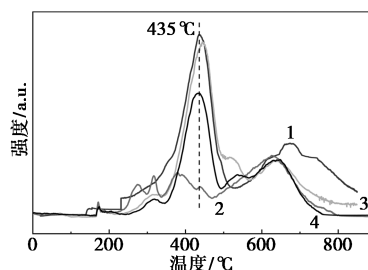
1—新鲜 CuCl_2/AC ; 2—新鲜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$;
3—失活 CuCl_2/AC ; 4—失活 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$

图 5 CuCl_2/AC 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 反应前后的 XRD 谱图

推测其分解为无活性的 CuO 导致失活^[12]。

2.4 催化剂失活原因分析

为了研究等体积浸渍法制备的 CuCl_2/AC 催化剂和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂失活原因, 使用 H_2 -TPR 分析其在高温条件下的抗还原能力及反应前后活性组分的变化, 结果示于图 6。分析表明, CuCl_2/AC 催化剂在 435°C (Cu^{2+} 还原) 和 650°C (Cu^+ 还原) 处存在主还原峰, 反应后峰面积减小, 表明 Cu 离子流失。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂在 $<350^\circ\text{C}$ 出现 $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ 的还原峰, 380°C 处 Cu^{2+} 还原峰反应后增强。二者反应后均于 530°C 检测到 CuO 还原峰, 证实活性组分转化为 CuO 是失活主因。



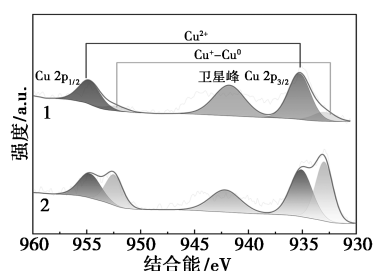
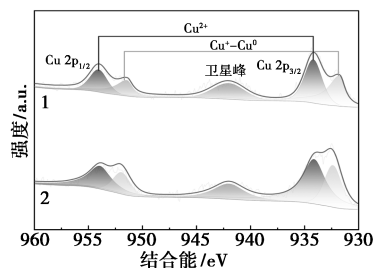
1—新鲜 CuCl_2/AC ; 2—新鲜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$;
3—失活 CuCl_2/AC ; 4—失活 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$

图 6 反应前后催化剂的 H_2 -TPR 谱图

为探究反应前后催化剂中活性组分的价态变化, 对反应前后催化剂进行 XPS 表征, 结果示于表 1, 表 1 中 Cu 元素的 XPS 高分辨测试如图 7 所示。两种催化剂反应后 C 元素含量显著增加, 说明催化剂反应后产生积炭。反应后 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ 和 Cu^0 , 活性降低, 证明 Cu^{2+} 是催化乙炔氢氯化的主要活性组分。反应前 CuCl_2/AC 催化剂中 Cu^{2+} 含量高于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂, 且两种催化剂反应后 Cu 含量均下降, 与 H_2 -TPR 谱图结果一致, 这也是 CuCl_2/AC 初始活性高于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 的一个原因。反应后 CuCl_2/AC 的 Cu^{2+} 含量略低于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$, 但活性却比后者高, 证明了由于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂中存在 $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$, 抑制了 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 的催化性能。

表 1 催化剂表面元素的相对含量

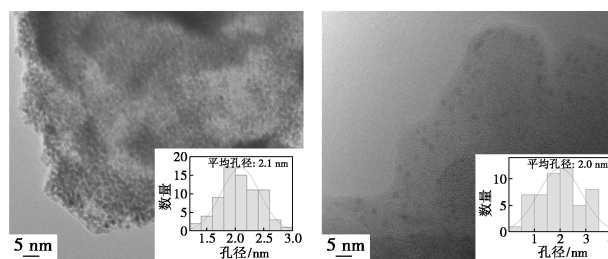
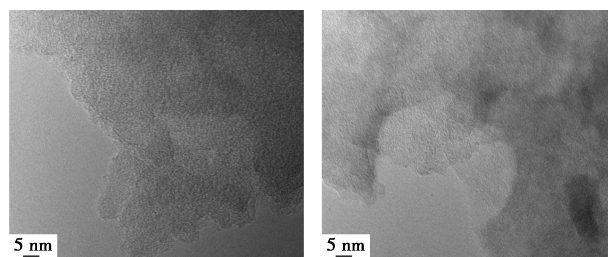
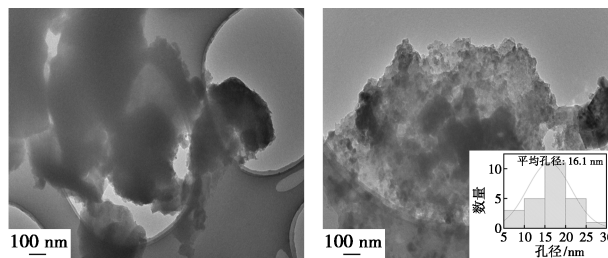
催化剂样品	C/%	O/%	N/%	Cu/%	$\text{Cu}^{2+}/\%$	$\text{Cu}^+ - \text{Cu}^0/\%$	Cl/%	有机 Cl/%	无机 Cl/%
新鲜 10% CuCl_2/AC	45.24	30.88	—	5.06	94.09	5.91	18.82	27.34	72.66
失活 10% CuCl_2/AC	79.91	8.90	—	4.52	50.16	49.84	6.67	43.68	56.32
新鲜 10% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$	79.31	14.91	1.34	4.44	71.20	28.80	—	—	—
失活 10% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$	79.90	9.91	1.31	3.40	50.96	49.04	5.48	54.82	45.18

(a) 10% CuCl_2/AC (b) 10% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$

1—新鲜催化剂;2—失活催化剂

图7 两种催化剂反应前后的XPS图谱

为了直接观察负载型催化剂中活性组分分散状态,对反应前后 CuCl_2/AC 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂进行 TEM 表征,结果示于图 8。从图 8(a) 看出,活性组分 CuCl_2 在微孔活性炭载体中均匀分布且高度分散。催化剂中 CuCl_2 颗粒平均粒径为 2.1 nm,证明 CuCl_2/AC 催化剂 XRD 谱图中只有非晶态活性炭的(002)及(101)衍射峰,是因为 CuCl_2 纳米粒子粒径低于 4 nm。结合图 3,说明小颗粒、分布均匀的 CuCl_2 活性组分有利于催化乙炔氢氯化反应。在催化剂反应后图 8(c)、(e) 中没有观察到活性组分 CuCl_2 ,结合 XPS 表征结果,说明 CuCl_2 活性组分在催化过程中颗粒变得更小,高度分散存在于活性炭孔道中。从图 8(e) 可以看出反应后 CuCl_2/AC 催化剂明显积炭,与 XPS 表征结果一致。结合图 3,催化反应 9.5 h 后也没有影响 CuCl_2/AC 的乙炔氢氯化活性,说明其稳定性较好。另外,如图 8(b) 所示,反应前的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 中,活性组分 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 均匀分布在载体上,平均粒径 2.0 nm。如图 8(d) 所示,在乙炔氢氯化反应后 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 中也没有观察到活性组分 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,可以归因为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 颗粒在乙炔氢氯化反应中粒径变小,或在活性炭中以非晶态高度分散存在。图 8(f) 中, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 在反应后也出现积炭,平均粒径也从反应前 2.0 nm 增加达到 16.1 nm,说明活性组分 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 在反应过程存在明显烧结伴团聚现象,这可能会引起催化剂性能降低。

(a) 新鲜 CuCl_2/AC (b) 新鲜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ (c) 失活 CuCl_2/AC (d) 失活 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ (e) 失活 CuCl_2/AC (f) 失活 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 图8 CuCl_2/AC 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 反应前后的 TEM 图

为探究催化剂反应后孔结构参数的变化,对负载型催化剂 CuCl_2/AC 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 反应前后进行 BET 表征,结果示于表 2。从表 2 可知,两种催化剂在乙炔氢氯化反应前后孔结构参数均明显变化。对于 CuCl_2/AC 催化剂,反应后其比表面积从 $588.59 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $317.00 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积从 $0.258 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.155 \text{ cm}^3/\text{g}$,微孔体积从 $0.237 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.132 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。反应过程中只有微孔体积下降,介孔体积无变化,说明 CuCl_2 为活性组分时,微孔内的活性组分是催化反应发生的关键。对于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂,反应后比表面积从 $663.33 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $303.00 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔体积从 $0.282 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.134 \text{ cm}^3/\text{g}$,微孔体积从 $0.261 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降至 $0.122 \text{ cm}^3/\text{g}$,微孔体积和介孔体积均有所下降。因此,对于 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$,其活性组分 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 分布于活性炭载体的微孔和介孔中。相较于没有负载活性组分的 $\text{AC}_{\text{金湖}}$,负载了活性铜物种的催化剂活性和稳定性均有较大提升,说明分布在活性炭载体微孔内的铜物种是活性位点,

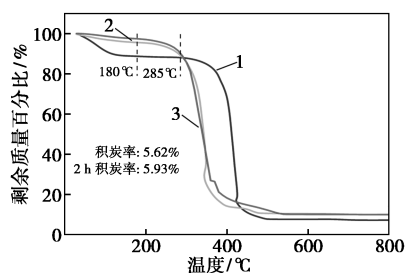
是乙炔氯化反应发生的主要场所。另外,反应后 CuCl_2/AC 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 的比表面积、孔体积和微孔率均大幅度下降。这可能是 Cu 基催化剂上剧烈反应产生积炭,堵塞了活性炭孔道。

表 2 不同催化剂的孔结构参数

样品	$S_{\text{BET}}^{\text{①}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}^{\text{②}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}^{\text{③}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}^{\text{④}}$ (%)	$V_{\text{meso}}^{\text{④}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
AC _{金湖}	1090.60	0.471	0.446	94.7	0.025
新鲜 10% CuCl_2/AC	588.59	0.258	0.237	92.0	0.021
失活 10% CuCl_2/AC	317.00	0.155	0.132	84.8	0.024
新鲜 10% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$	663.33	0.282	0.261	92.5	0.021
失活 10% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$	303.00	0.134	0.122	91.2	0.011

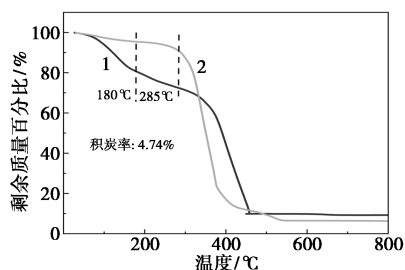
注:①BET法计算的比表面积;②在 $p/p_0 = 0.99$ 时计算的总孔体积;③t-Plot法计算的微孔体积;④总孔体积减去微孔体积得到的介孔体积。

为进一步研究反应后催化剂上的积炭,对反应前后 CuCl_2/AC 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 进行 TG 分析,结果示于图 9。TG 分析表明,两种催化剂失活与积炭相关。 CuCl_2/AC 反应 2 h 后积炭量达 5.93% (9.5 h 为 5.62%),显示积炭主要产生于反应初期,后续趋于稳定,故催化剂稳定性良好。



1—新鲜的;2—失活的;3—使用 2 h 的

(a) CuCl_2



1—新鲜的;2—失活的

(b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

图 9 CuCl_2 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 反应前后的 TG 曲线

图 9(b)是 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂的热重结果,分析和比较新鲜催化剂和失活催化剂失重,失活

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂在 180~285°C 无失重,而新鲜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$ 催化剂因 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 分解为 CuO 而失重,证实活性组分已转化为无催化作用的 CuO ,导致失活。

2.5 反应机理研究

实验发现 CuCl_2/AC 催化剂反应过程中易产生积炭,为了弄清楚其原因,使用 DFT 计算研究反应机理,将 CuCl_2 容易暴露的 6 个晶面分别计算与 C_2H_2 、 HCl 和 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 的吸附能,结果示于表 3。由 CuCl_2 的 XRD 谱图确定 CuCl_2 吸附晶面,分别是 (10-1)、(101)、(002)、(110)、(21-1)、(211)。计算时 CuCl_2 晶面放置一个吸附质分子,相邻片层间真空层厚度取 15Å,以保证相邻层间的相互作用足够小。使用分子吸附模型计算吸附质在表面的最小能量结构和能量值,同时也是吸附质在表面上最可能的吸附区域。

由表 3 可知, HCl 分子在各个晶面上吸附能相差较大,在 CuCl_2 (101)晶面最低,结构最稳定;位于 CuCl_2 (002)时最高,是最不稳定的吸附位置。比较 HCl 在各晶面吸附能可知, HCl 分子容易吸附在 CuCl_2 (101)晶面,吸附能为 -2.53 kJ/mol。 C_2H_2 分子或 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 分子在各个晶面上吸附能结果几乎和 HCl 分子一致,更容易吸附的晶面也是 CuCl_2 (101),吸附能分别为 -2.91 kJ/mol 和 -5.9 kJ/mol。而 C_2H_2 分子在 CuCl_2 (002)时吸附能最大,是最不稳定的吸附位置; $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 分子最不容易吸附的晶面是 CuCl_2 (110),吸附能为 -4.36 kJ/mol,所以 CuCl_2 (101)更容易吸附乙炔氯化化的反应物和产物。

表 3 吸附质分子在催化剂 6 个晶面上吸附能

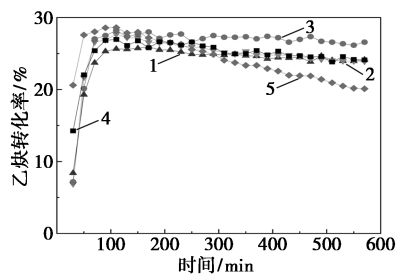
吸附质/晶面	(kJ/mol)		
	HCl	C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$
CuCl_2 (10-1)	-1.94	-2.53	-5.41
CuCl_2 (101)	-2.53	-2.91	-5.90
CuCl_2 (002)	-1.60	-2.19	-4.85
CuCl_2 (110)	-1.72	-2.21	-4.36
CuCl_2 (21-1)	-2.10	-2.63	-4.82
CuCl_2 (211)	-2.09	-2.60	-4.45

对比 CuCl_2 (101)晶面对 HCl 、 C_2H_2 或 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 的吸附能,对 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 分子的吸附能最小,说明 CuCl_2 (101)晶面更容易吸附产物,其次是容易吸附 C_2H_2 分子,最难吸附 HCl 分子。当 CuCl_2 作为活性组分使用在乙炔氯化化反应中,产物 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ 分子不容易脱附,导致进一步催化产生聚合物,且吸附的

C_2H_2 分子易发生自聚反应^[16], 最终造成积炭。 $CuCl_2$ 晶面对 C_2H_3Cl 和 C_2H_2 的强吸附作用, 使 $CuCl_2/AC$ 催化剂容易产生积炭。由此可以得出, $CuCl/AC$ 催化剂在乙炔氯化反应过程的催化机理遵循活性位点先吸附 C_2H_2 进行活化, HCl 再与活化的 C_2H_2 反应生成 C_2H_3Cl , 最后 C_2H_3Cl 脱附完成反应。

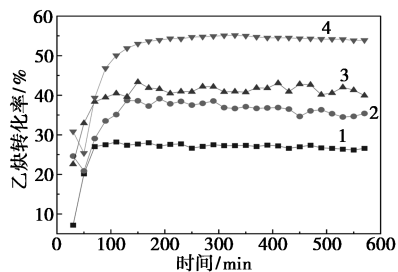
2.6 不同负载量催化剂及不同空速下催化性能研究

考察了 $CuCl_2/AC$ 催化剂的最佳负载量。以 $AC_{金湖}$ 负载不同质量分数 (5%、8%、10%、13%、15%) 的 $CuCl_2$ 活性组分, 在特定条件下进行乙炔氯化反应, 催化活性如图 10(a) 所示。当 $CuCl_2$ 负载量从 5% 提升至 15% 时, $CuCl_2/AC$ 催化剂的活性中心数量增加, 乙炔氯化初始活性也略微增加。但是 $CuCl_2$ 负载量大于 10% 时, 催化剂稳定性随着负载量提升明显降低, 可能是由于 $CuCl_2$ 过量导致不能均匀负载在活性炭载体表面, 造成颗粒团聚, 引起活性炭载体的部分孔道被堵塞; 也可能是在乙炔氯化反应初期的积炭, 覆盖了催化剂活性位点, 致使催化剂失活。综合考虑催化剂活性和稳定性, 负载量为 10% 时, $CuCl_2/AC$ 催化剂催化效果最佳。



1—5%; 2—8%; 3—10%; 4—13%; 5—15%

(a) 不同负载量 $CuCl_2/AC$ 催化剂



1—Cu-315 h⁻¹; 2—Cu-180 h⁻¹; 3—Hg-315 h⁻¹; 4—Hg-180 h⁻¹

(b) 不同空速下 $CuCl_2/AC$ 与 5% $HgCl_2/AC$ 的性能对比

图 10 负载量及空速对乙炔转化率的影响

继续研究了在一定反应条件下, 乙炔空速对 10% $CuCl_2/AC$ 催化剂催化乙炔氯化反应性能的影响; 并在其他条件相同时, 与反应温度为 150℃ 的工业汞催化剂 (5% $HgCl_2/AC$) 的催化活性比较, 结

果如图 10(b) 所示。随着乙炔空速降低, $CuCl_2/AC$ 催化剂和工业汞催化剂的活性都明显提升。在空速为 315 h⁻¹ 时, 工业汞催化剂催化所得的乙炔转化率稳定在 40%, $CuCl_2/AC$ 催化所得的乙炔转化率为 26%, 后者相当于前者的 65%。当空速降低到 180 h⁻¹ 时, 两者的乙炔转化率分别提升至 54%、38%, $CuCl_2/AC$ 催化所得的乙炔转化率是相同催化条件下工业汞催化剂的 70%。降低乙炔空速, $CuCl_2/AC$ 催化剂的活性越接近工业汞催化剂的活性。在工业中还可以通过合理设计反应器、增加催化剂用量和降低乙炔空速的方式, 提升 $CuCl_2/AC$ 催化剂应用的可能性。由此看出, 若能继续提升本实验催化剂的活性和稳定性, 此类 Cu 基催化剂将是一种有望代替工业汞的绿色催化剂。

3 结论

(1) 改性金湖活性炭因高比表面积能显著提升 Cu 基催化剂性能, 在 180℃、 $GHSV = 315 h^{-1}$ 条件下反应 9.5 h 后乙炔转化率稳定于 26%, 兼具高活性与稳定性。

(2) $CuCl_2$ 前驱体制备的催化剂活性组分分散均匀, 积炭仅发生于反应初期, 稳定性优异; $Cu(NO_3)_2$ 前驱体因生成 $Cu_2NO_3(OH)_3$ 并分解为 CuO 而失活, 是该催化剂失活的主要原因。

(3) 通过 DFT 计算证实 $CuCl_2$ 晶面对 C_2H_3Cl 和 C_2H_2 的强吸附导致产物脱附困难及自聚积炭。

(4) 降低乙炔空速可提升 $CuCl_2/AC$ 催化效果, 并接近于工业汞催化剂。在乙炔空速为 315 h⁻¹ 时, $CuCl_2/AC$ 催化所得的乙炔转化率达到 26%, 是相同条件工业汞催化剂的 65%, 而空速 180 h⁻¹ 时其转化率达工业汞催化剂的 70%。

参考文献

- [1] 郭珺, 王在花, 杨英. 聚氯乙烯在化学建材领域的发展现状及前景分析[J]. 石油化工技术与经济, 2024, 40(6): 14-17.
- [2] 魏珣. 我国氯碱化工高质量发展路径分析[J]. 化学工业, 2019, 37(5): 13-20.
- [3] Kaiser S K, Fako E, Surin I, et al. Performance descriptors of nano-structured metal catalysts for acetylene hydrochlorination[J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(6): 606-612.
- [4] 陈方永, 邹明军, 罗思宇, 等. 乙炔氯化多元铜基催化剂的制备及应用[J]. 现代化工, 2023, 43(7): 136-141.
- [5] Zhao J, Yu Y, Xu X L, et al. Stabilizing Au(III) in supported-ionic-liquid-phase (SILP) catalyst using $CuCl_2$ via a redox mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206(5): 175-183.

(下转第 165 页)

- pairs on Mo-doped Fe₂O₃ catalyst to enhance oxidative desulfurization efficiency[J]. *Fuel*, 2025, 381: 133535.
- [9] Wu P, Wu Y, Chen L, *et al.* Boosting aerobic oxidative desulfurization performance in fuel oil via strong metal-edge interactions between Pt and h-BN[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122526.
- [10] Rajendran A, Cui T, Fan H, *et al.* A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(5): 2246–2285.
- [11] Lima F, Dave M, Silvestre D J A, *et al.* Concurrent desulfurization and denitrogenation of fuels using deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11341–11349.
- [12] Hassan M M M, Nath B B, Hwa S J. Molybdenum nitride@porous carbon, derived from phosphomolybdic acid loaded metal-azolate framework-6; A highly effective catalyst for oxidative desulfurization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 288: 119988.
- [13] Zhu C, Shen Y, Yang F, *et al.* Engineering hydrogenated TiO₂ nanosheets by rational deposition of Ni clusters and Pt single atoms onto exposing facets for high-performance solar fuel production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143174.
- [14] Zheng Y, Zhou W, Liu Y, *et al.* A DFT study of the effects of oxygen on the hydrodesulfurization of sulfur macromolecules during the direct hydrodesulfurization process[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 485: 110803.
- [15] Mansouri A, Semagina N. Palladium islands on iron oxide nanoparticles for hydrodesulfurization catalysis[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(9): 2323–2332.
- [16] 任欣然, 赵华, 李会鹏, 等. 类 Fenton 氧化辅助超声法在废活性炭再生脱硫中的应用[J]. *现代化工*, 2025, 45(8): 147–154.
- [17] Jiang W, Zhu K, Li H, *et al.* Synergistic effect of dual Brønsted acidic deep eutectic solvents for oxidative desulfurization of diesel fuel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124831.
- [18] Ding Y C, Wang J, Liao M Y, *et al.* Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene by novel POM-based IL immobilized on well-ordered KIT-6[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129470.
- [19] 宋友桂, 何伟煜, 孙贤波, 等. MoO₃/TiO₂ 纳米管的制备及其光催化降解多环芳烃的机制[J]. *环境化学*, 2020, 39(3): 624–635.
- [20] Ali S A, Ahmad T. Decorating thermodynamically stable (101) facets of TiO₂ with MoO₃ for multifunctional sustainable hydrogen energy and ammonia gas sensing applications[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 63(1): 304–315.
- [21] Gubran A, Abdo H, Abdullah M B, *et al.* Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate on electrochemically synthesized TiO₂-MoO₃ heterostructure with Ti-O-Mo bond charge transfer pathway for potential organic pollutant removal under solar light irradiation[J]. *Chemosphere*, 2022, 303(P1): 134562–134566.
- [22] Diniz J, Nunes C D, Monteiro O C. Novel approach to synthesise MoO₃-TiO₂ nanocomposites for the photo-assisted oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 119: 108099–108105.
- [23] 刘金龙, 朱银华, 杨祝红, 等. MoO₃/TiO₂ 催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫性能[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(5): 882–886.
- [24] 陈铭, 梁晓峰. 孔结构在 MgFe₂O₄ 改性活性炭脱硫过程中的作用[J]. *现代化工*, 2024, 44(9): 195–200, 207.
- [25] 全国颗粒表征与分检及筛网标准化技术委员会. GB/T 21650.2—2008 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第 2 部分: 气体吸附法分析介孔和大孔[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2008–04–16.
- [26] 吕明星. TiO₂/MoO₃ 复合纳米纤维的制备及其光催化性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2013.
- [27] Shrestha N K, Nah Y C, Tsuchiya H, *et al.* Self-organized nanotubes of TiO₂-MoO₃ with enhanced electrochromic properties[J]. *Chemical Communications*, 2009, 15: 2008–2010.
- [28] 吕树祥, 刘昊, 王超. 燃油氧化脱硫催化剂的研究进展[J]. *天津科技大学学报*, 2022, 37(3): 1–11. ■
- (上接第 159 页)
- [6] 杨海龙, 王璐, 闫海军, 等. 尿素改性新疆煤基炭负载铜催化剂的乙炔氢氯化性能[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(6): 142–148.
- [7] Tao X, Chen F Y, Xie Y G, *et al.* Microporous nitrogen-doped carbon from polyaniline as a highly efficient and stable catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 126: 80–87.
- [8] 谢永刚, 陶萱, 陈方永, 等. 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[J]. *现代化工*, 2020, 40(10): 155–159, 164.
- [9] Nakanishi S, Sakai S I, Hatou M, *et al.* Oscillatory peroxodisulfate reduction on Pt and Au electrodes under high ionic strength conditions, caused by the catalytic effect of adsorbed OH[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(9): 1305–1311.
- [10] 张绪立, 王富民, 王录. 乙炔氢氯化过程中铜基催化剂的制备及催化性能[J]. *化学工业与工程*, 2016, 33(3): 19–24.
- [11] Feng Y, Ying M, Wang C, *et al.* Influence of volume of short carbon fiber on properties of composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sini-*
ca, 1994, 11(4): 14–19.
- [12] Henrist C, Traina K, Hubert C, *et al.* Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolysis[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 254(1/2): 176–187.
- [13] Newman S P, Jones W. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 148(1): 26–40.
- [14] Niu H X, Yang Q, Tang K B. A new route to copper nitrate hydroxide microcrystals[J]. *Materials Science & Engineering: B*, 2006, 135(2): 172–175.
- [15] Han M S, Lee B G, Ahn B S, *et al.* Surface properties of CuCl/AC catalysts with various Cu contents: XRD, SEM, TG/DSC and CO-TPD analyses[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 211(1/4): 76–81.
- [16] Li C C, Luo J, Zhang Q X, *et al.* Cu(II)/Cu(I)/AC catalysts for gas-solid acetylene dimerization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 59(1): 110–117. ■