



用于乙炔氢氯化反应的无汞金属催化剂改性研究进展

党磊^{1,2}, 张金龙^{1,2}, 赵文愷^{1,2}, 闫海军^{1,2,3}, 张萌^{1,2}, 王璐^{1,2,3*}, 王吉德^{1,2,3}

1. 新疆大学化工学院, 乌鲁木齐 830017

2. 新疆大学石油天然气精细化工教育部和新疆维吾尔自治区重点实验室, 乌鲁木齐 830017

3. 新疆大学碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 乌鲁木齐 830017

*通讯作者, E-mail: wanglu_4951@163.com

收稿日期: 2023-03-02; 接受日期: 2023-04-18; 网络版发表日期: 2023-04-24

新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(编号: 2022D01C375)、国家自然科学基金资助项目(编号: 21968033)和新疆维吾尔自治区大学生创新项目(编号: S202210755034)

摘要 乙炔法制备聚氯乙烯过程中的“汞问题”一直备受关注, 无汞金属基催化剂的研发是此领域中的研究热点. 本文通过活性组分的促进(金属和非金属掺杂、配体及离子液体调控)、载体的优化(碳基和硅铝氧基载体)及材料制备方法的改良三个方面, 综述了近几年用于乙炔氢氯化反应的无汞金属催化剂改性的研究进展, 并对其发展前景进行了展望.

关键词 乙炔氢氯化, 无汞金属催化剂, 改性, 氯乙烯

1 引言

聚氯乙烯(PVC)是世界五大通用塑料之一, 具有非常广泛的应用. 随着社会发展, 国际PVC需求不断加大, 我国PVC出口量激增, 到2021年, 我国PVC产能已达到2713万吨/年, 占比全球PVC产能的50%^[1]. 基于我国“富煤, 缺油, 少气”的能源结构, 以煤制电石为原料的乙炔氢氯化法成为我国生产聚氯乙烯单体的主要方法. 但是, 传统的生产工艺需要以活性炭负载的氯化汞为催化剂进行, 而氯化汞具有剧毒, 易升华等缺点, 且全球汞资源的短缺, 使PVC汞催化剂面临着污染与资源匮乏的难题. 除此之外, 国际国内出台了一系列政策约束汞的开发和使用(如《水俣公约》等). 随着

双碳目标的推进, 国家对能源使用控制及环境污染防治问题提出了较高的要求, 其中绿色无污染的生产是新形势下煤化工发展的主要方向, 而基于汞催化剂产生的问题, 探寻和研究新型、无汞、高效的催化剂以降低能耗、减小环境污染, 是当前重要的科学难关. 所以, 乙炔氢氯化无汞催化剂的研究和开发需求迫切^[2]. 在无汞催化剂中, 金属催化剂因其具有较高的活性和稳定性、可控的制备及较大的工业化潜力而被广泛关注, 但是其催化性能仍具有很大提升空间. 目前, 为了进一步提升金属基催化剂在乙炔氢氯化反应中的催化性能, 研究者们对此反应中的无汞金属催化剂进行了一系列的研究, 而寻找合适高效的改性方式也逐渐成了此领域研究的重点.

引用格式: Dang L, Zhang J, Zhao W, Yan H, Zhang M, Wang L, Wang J. Research progress on modification of mercury-free metal catalysts for acetylene hydrochlorination. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1527–1538, doi: 10.1360/SSC-2023-0045

对于负载型金属基催化剂而言, 其性能提升主要可以从活性组分、载体以及制备方法方面进行改性研究(见图1)。因此, 本文从活性组分的促进、载体的优化和材料制备方法的改良三方面对乙炔氢氯化反应中无汞金属催化剂的改性研究进行综述。

2 活性组分的促进

大量研究表明, 通过添加物的掺杂、调控等手段进行活性组分的促进, 可以提高催化剂的活性及稳定性。外来添加物的掺杂可以改变金属与载体之间的协同关系, 同时能够促进金属物种的分散, 稳定活性组分, 增强电子传输, 提高反应物的吸附和活化能力, 从而提高催化剂活性和稳定性。

2.1 金属掺杂

1985年, Hutchings教授团队^[3]研究了金属离子的标准还原电势与其乙炔氢氯化催化活性之间的关系, 认为贵金属(Au, Ru, Pd等)以及非贵金属(Cu, Bi, Sn等)催化剂均具有较大潜力。但是单一金属催化剂很难满足工业需求, 仍然需要进一步的改进。

Au基催化剂由于其较高的催化活性成为该领域的研究热点。针对因积碳和活性组分流失等因素导致催化剂失活问题, 掺杂其他金属可以有效地促进活性物种Au的分散, 稳定Au物种, 从而减少失活率^[4,5]。目前, 作为掺杂剂的金属主要有La, Co, Cs, Ni, Ba, Cu等^[6-16]。Zhang等^[6]采用浸渍法制备了系列金属La掺杂

不同Au/La比的Au-La/SAC双金属催化剂, 发现当Au/La比为1/3时, 催化剂的乙炔转化率可达90%, 氯乙烯选择性为99%, 反应50小时其转化率仍未有明显下降, 认为La的引入增加了Au物种的分散以及活性位点数目, 减少积碳产生, 并且能够抑制Au的还原, 增强Au催化剂的稳定, 从而提高了催化剂的乙炔氢氯化性能; 相似地, Co离子掺杂的Au-Co(III)/SAC双金属催化剂也能提升催化剂的催化性能, 且Co的引入不仅减少了积碳, 而且稳定了活性组分Au的价态, 但却不能抑制催化剂的烧结^[7]。Pu等^[8]发现金属Ni的掺杂可以降低Au/CSs催化剂的诱导期, 增加Au-Ni/CSs催化剂的活性位点, 从而提高了催化剂的性能。Zhao等^[9]探究了金属Cs掺杂的Au-Cs/AC催化剂的乙炔氢氯化活性, 当Au/Cs比为1/4时, 催化剂具有较高的TOF值(0.27 s^{-1}), 50 h内催化剂转化率的损失仅有5%; 若将In作为次金属添加剂^[10], 制得Au-Cs-In/AC三金属催化剂具有更强的HCl的吸附, 且In, Cs, Au之间的协同作用提高了催化剂的性能。Zhang等^[11]报道了金属Ba掺杂的双金属Au-Ba/AC催化剂, 发现Au, Ba的浸渍顺序会影响催化剂的活性, 其中, 先浸渍AuCl₃再浸渍BaCl₂ (Au/Ba比为1/1时)的催化剂活性最佳, 此时乙炔转化率为98.4%, 氯乙烯选择性为99.9%, 认为Ba的存在提高了催化剂对HCl和C₂H₂的吸附, 同时抑制了Au³⁺的还原。此外, 研究者们还探究了其他金属掺杂的金基催化剂, 比如Au-Cu-K/AC^[12], Au-Y/AC^[13], Au-Li/SAC^[14], Au-Cu/AC^[15], Au-Sn/AC^[16]等。总的来说, 金属的掺杂具有促进活性组分Au的分散, 抑制Au³⁺的还原, 减少积碳产生, 增加电子密度等方面的作用, 助力于催化剂催化性能的提升^[17]。

Ru基催化剂也存在活性组分流失、还原、烧结以及反应过程产生的积碳掩盖活性位点等问题, 金属掺杂改性也是Ru基催化剂常用改性方法之一^[18]。Zhang等^[19]制备了金属Co, Cu掺杂的Ru-Co/SAC和Ru-Cu/SAC催化剂, 并对其性能进行了评价, 当Ru/Co比为1/3时, 乙炔转化率为95%, 氯乙烯选择性也可达到100%, 其中Co金属的引入可以减少Ru基催化剂焦炭的沉积, 减少Ru的还原, 提高催化剂的催化性能, 并且在反应过程中钴化合物形成Ru, Co的有机金属配合物, 而Cu离子的引入会增加焦炭沉积量; 然而, Co, Cu的共掺杂对催化剂焦炭沉积的抑制作用显著, 并且能够促进Ru物种的分散, Ru, Co, Cu三金属之间的协同作用可以稳定Ru活性态^[20]。Dai等^[21]研究了碱金属掺

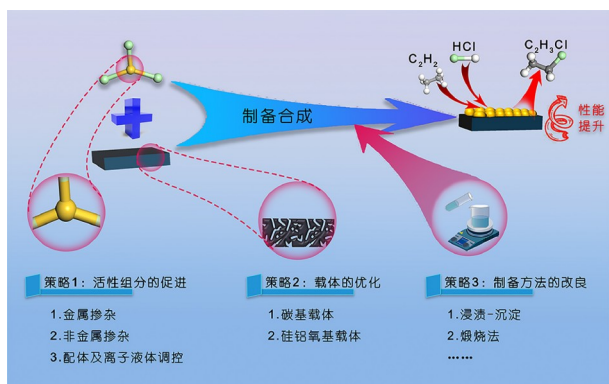


图1 乙炔氢氯化非汞金属基催化剂性能提升策略 (网络版彩图)

Figure 1 Performance improvement strategy of catalytic performances of mercury-free metal catalysts for acetylene hydrochlorination (color online).

杂(Li, Na, K, Rb, Cs)对Ru/AC催化剂性能的影响,发现碱金属的掺杂能够有助于电子转移,进而增强催化剂对HCl的吸附,认为K掺杂剂是最合适的碱金属掺杂剂.最近,Fan等^[22]引入Cu(I)/Cu(II)离子,研究了Ru-Cu/AC催化剂的催化性能及吸附模式差异,利用引入Cu(I)/Cu(II)单电子互补氧化还原循环(见图2)和Cu(I)-炔基 π -络合效应的方式,计算讨论了Cl离子的迁移过程,提高了Ru基催化剂的催化性能,进一步明确了催化机理.

Cu基催化剂的催化活性虽然不及贵金属催化剂,但其具有成本低,稳定性好以及对环境友好的优势,也逐渐受到了研究者的关注^[23].Lv等^[24]研究了金属Bi掺杂的Cu-Bi/C催化剂的乙炔氢氯化性能,发现Cu-Bi的相互作用可以减少活性组分的流失,提升催化剂性能(乙炔转化率可达90%,氯乙烯选择性高于99%).Ling等^[25]采用等体积真空浸渍法制备了系列Cu-Bi-M/C催化剂(M为Ce, Ba, Na),并采用正交实验对其配方进行优化,发现Cu-Bi-Ba/C催化剂的转化率最高可达66.4%.Zhai等^[26]成功将CsCuCl₃纳米晶体负载在AC上,制备了Cu-Cs/AC催化剂,其TOF值可达到了0.54 min⁻¹,且CsCuCl₃晶体的形成可以稳定Cu物种并抑制其还原.

除Au, Ru, Cu等研究较多的金属基催化剂以外,金属掺杂的改性方式也常常被用于Pd, Sn, Mo等其他金

属基催化剂(见表1).例如:本课题组^[27]采用超声辅助浸渍法制备了金属K掺杂的Pd-K/HY分子筛催化剂,发现K的掺杂有效降低了催化剂表面积碳量,提高了催化剂表面的酸性,从而改善了分子筛钯基催化剂的乙炔氢氯化性能;武等^[28]制备了Li-Pd/C催化剂,发现Li的加入提高了Pd²⁺物种的含量,促进Pd的分散,使催化剂性能提升;Dai等^[29]成功制备了Ti离子掺杂的Mo-TiN/AC催化剂,形成的Mo-Ti-N的物质有助于增强催化剂对HCl的吸附能力;Wu等^[30]通过引入金属Li的方式,促进了Sn金属在Li-Sn/AC催化剂表面的分散,提升了该催化剂的催化性能等.高等^[31]制备了三组分Sn-Bi-Co/AC催化剂,发现Bi、Co的引入降低了催化剂表面积碳含量,提升了催化剂活性.

2.2 非金属掺杂

除过金属掺杂以外,非金属(P、N、S、O等)掺杂的促进策略也已经在乙炔氢氯化无汞催化剂的研究中被广泛报道^[32].Li等^[32]制备了H₃PO₄(磷酸)掺杂的Cu-P/AC催化剂,虽然失活迅速,但却明显提高了Cu/AC催化剂的活性和稳定性,认为P掺杂产生的缺陷促进了活性Cu物种的分散,减小了粒径.本课题组Hu等^[33]研究了H₃PO₄或H₂SO₄(硫酸)掺杂的Bi-P/AC、Bi-S/AC催化剂的乙炔氢氯化性能,其乙炔转化率均可大于81%,氯乙烯的选择性大于90%,得到了P或S掺杂可以有效提高活性Bi物种(BiOCl)的分散性、抑制了Bi颗粒聚集的结论.Dawson等^[34]也考察了H₂SO₄以及(NH₄)₂SO₄(硫酸铵)、Na₂SO₄(硫酸钠)等化合物对Au/C催化剂性能的影响,进一步验证了S物种是提高催化剂活性的关键.Zhao等^[35]制备了1,10-菲罗啉掺杂的Co-N/AC催化剂并研究了其乙炔氢氯化性能,发现N元素掺杂有助于提高Co-N-AC催化剂对HCl的吸附,从而促进催化剂的性能.Wu等^[36]以二辛基二氯锡及氯化锡混合液作为前驱体溶液,以添加二氰胺的形式进行N掺杂,成功制备了SnCl₄-C₁₆H₃₄Cl₂Sn-C₂N₄H₄/AC催化剂,发现适量N掺杂可以减少活性组分Sn物种的损失,使催化剂具有更好的催化性能(乙炔转化率可达92.1%,氯乙烯选择性大于97.5%).

2.3 配体及离子液体调控

除了引入简单的无机或有机化合物添加剂外,利用配体与金属活性物种之间的配位作用,也有助于增

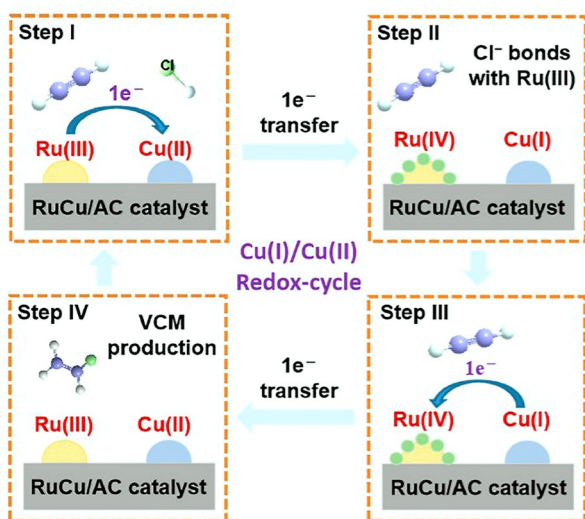


图2 乙炔氢氯化中单电子互补氧化还原循环机制^[22](网络版彩图)

Figure 2 The one-electron complementary redox cycle of Cu(I)/Cu(II) in acetylene hydrochlorination ^[22] (color online).

表 1 金属离子掺杂对金属基催化剂催化性能的影响

Table 1 Effect of metal-ion doping on catalytic performance of metal-based catalysts

金属中心	催化剂	温度 (°C)	空速 (h ⁻¹)	运行时间 (h)	转化率 (%)	选择性 (%)	参考文献
Au	Au-La/SAC	150	360	10	90	99.9	[6]
	Au-Co/SAC	150	360	36	92	99.9	[7]
	Au-Ni/CSs	170	900	46	96.8	99.9	[8]
	Au-Cs/AC	180	50	500	99.8	99.9	[9]
	Au-Cs-In/AC	180	1480	50	92.8	99.95	[10]
	Au-Ba/AC	150	360	86	97.2	99.9	[11]
	Au-Cu-K/AC	165	40	1600	89	99.7	[12]
	Au-Y/AC	180	30	2300	87.8	99.9	[13]
	Au-Li/SAC	180	600	48	99.4	99.9	[14]
	Au-Cu/AC	160	50	200	99.5	99.5	[15]
Ru	Au-Sn/AC	170	720	48	95	99	[16]
	Ru-Co/SAC	170	180	48	95	100	[19]
	Ru-Co-Cu/SAC	170	180	48	99	100	[20]
	Ru-K/AC	180	180	20	71.6	/	[21]
Cu	Ru-Cu/AC	180	180	100	96	97	[22]
	Cu-Bi/C	170	30	20	90	99	[24]
	Cu-Bi-Ba/C	140	90	4	66.4	/	[25]
Pd	Cu-Cs/AC	200	50	200	92	99	[26]
	Pd-K/HY	160	110	6	95	99	[27]
Mo	Li-Pd/C	160	120	3	99.9	95	[28]
	MoTiN/AC	180	50	4	89	98.5	[29]
Sn	Li-Sn/AC	200	30	8	98.3	98	[30]
	Sn-Bi-Co/AC	170	/	100	90	95	[31]

加活性物种的锚定, 改善金属催化剂的乙炔氢氯化性能. 含非金属的配体能够与金属活性物种形成更稳定的配位化合物, 有助于加强金属活性物种的锚定作用, 从而有效改善催化剂的催化性能. Qi等^[37]利用含N的谷胱甘肽(GSH)和Au合成了Au-GSH/AC催化剂, 发现含N配体GSH能够将Au³⁺还原为Au⁺, 增加Au活性物质的相对数量, 且配体中的羧酸和氨基可以影响催化剂的pH值, 从而促进Au活性物种的分散, 抑制反应过程中的积碳. Dong等^[38]制备了Au-PPh₃Cl(三苯基磷, TPP)配合物, 并将其应用于乙炔氢氯化反应, 发现TPP配体的存在可以抑制催化剂表面结焦和Au物种的团聚, 且TPP-Au^{1~3+}之间强的相互作用加快了电子通过TPP配体向Au离子中心转移的速度, 增加了Au³⁺、Au⁺的电子密度. Zhang等^[39]系统性地研究了杂原子配体修饰的Au基催化剂的乙炔氢氯化性能, 制备了一系

列HEDP(羟基亚乙基二膦酸)和ATMP(硝基三甲基磷酸)配体促进的Au/AC催化剂, 发现Au-HEDP/AC催化剂的活性随着配体比例的增加而呈火山化趋势, 最优乙炔转化率93.8%, 氯乙烯选择性可达99.9%以上; 而Au-ATMP/AC催化剂的初始转化率更高, 可达97.4%, 进一步分析可知, 配体的添加不仅能够抑制活性组分的迁移和聚集, 稳定高价的Au物种, 也可以增加活性中心周围电子云的密度. 除此之外, Qiao等^[40]也研究了配体调控的Au-NMS (N-甲基丁二酰胺)/AC催化剂的乙炔氢氯化性能, 认为NMS配体的加入增强了催化剂对HCl的吸附, 结合DFT计算, 认为配体优先与Au³⁺配位有助于反应的进行. Song等^[41]以硫乳酸为配体, 探讨了含硫配体在浸渍法制备的AuS/SAC催化剂中的作用, 进一步验证了配体的引入能够增加Au物种的电子密度, 抑制积碳, 且Au-S之间的相互作用是促进乙炔

氢氯化反应活性的主要原因. Li等^[42]合成了一系列含N、O、P的金基配合物催化剂Au-L_x/AC(L_x为含N、O、P配体),发现含N的配体增加了Au的分散性,提高了两种反应物的吸附和活化;含P配体与Au的配位除了提高Au组分的分散性外,还提高了活性组分的相对含量,同时提高了对HCl的吸附能力;而含O配体主要通过削弱乙炔的吸附和通过高电负性杂原子增强HCl的吸附活化来提高催化剂的活性;这些配体能有效提升催化剂的乙炔氢氯化性能.

除Au之外, Ru, Pd, Cu等其他金属的配体调控策略也被应用于乙炔氢氯化反应中(见表2). 对于Ru基催化剂,咪唑类、酰胺类、三嗪基类等含非金属的配体所制备的Ru-L8(1-异丙基咪唑)/AC^[43]、Ru-Foli(甲酰苯胺)/AC^[44]、Ru-Lac(乳酸)/AC、Ru-Phe(菲罗啉)/AC、Ru-Thi(硫脲)/AC^[45]、Ru-IPr(1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-卡宾)^[46]等催化剂已被人们关注,研究者认为Ru前驱体与配体的配位大大降低了活性物质对反应物的吸附能,加强了Ru活性物种的分散和锚定

作用,通过改善配体向Ru物种的电子转移能力、增强了Ru基催化剂活性中心周围的电子云密度,结合配体中不同电子效应取代基对催化剂性能产生促进效应,有效提高了Ru基催化剂的催化性能. He等^[47]制备了NH₄Cl配体促进的(NH₄)₂PdCl₂/AC催化剂,其乙炔转化率和氯乙烯选择性均可超过99.5%,这主要是由于配体的加入抑制了Pd物种的还原,增加了Pd的分散和对HCl的吸附性能. 对于Cu基催化剂,吡咯烷酮类和含磷的配体的促进研究备受研究者的青睐. 例如Han等^[48]发现NMP(1-甲基-2吡咯烷酮)配体的添加极大地提高了Cu基催化剂的活性和稳定性(乙炔转化率为92.1%,氯乙烯选择性为99.9%),研究发现, NMP配体有效增强了Cu物种与载体间的相互作用, Cu与NMP之间的电荷转移增加了催化剂对HCl的吸附,减少碳沉积,提高催化性能; Zhao等^[49]采用密度泛函理论探究了NMP配体促进的Cu基催化剂的乙炔氢氯化反应机理(见图3),进一步验证了过渡态中催化剂-配体和底物-配体之间较强的相互作用降低了Cu催化乙炔氢

表2 配体改性对金属基催化剂催化性能的影响

Table 2 Effect of ligand modification on catalytic performance of metal-based catalysts

金属中心	催化剂	温度 (°C)	空速 (h ⁻¹)	运行时间 (h)	转化率 (%)	选择性 (%)	参考文献
Au	Au-GSH/AC	170	360	10	82	99	[37]
	Au-PPh ₃ Cl/AC	170	360	200	96.3	99.5	[38]
	Au-HEDP/AC	180	1200	24	93.8	99	[39]
	Au-ATMP/AC	180	1200	24	97.4	99	[39]
	Au-NMS/AC	180	160	48	98	99.5	[40]
	Au-S/SAC	180	1200	50	71.89	99.5	[41]
	Au-N4/AC	180	1200	24	97	99	[42]
	Au-P1/AC	180	1200	24	95	99	[42]
	Au-O1/AC	180	1200	24	95	99	[42]
Ru	Ru-L8/AC	180	720	48	100	97.3	[43]
	Ru-Foli/AC	150	360	24	93.9	99.5	[44]
	Ru-Lac/AC	170	400	28	54.2	/	[45]
	Ru-Phe/AC	170	400	28	45.6	/	[45]
	Ru-Thi/AC	170	400	28	61.4	/	[45]
	Ru-IPr/AC	180	180	48	99	99	[46]
Pd	(NH ₄) ₂ PdCl ₂ /AC	100	100	10	99.7	99.5	[47]
Cu	NMP-Cu/SAC	180	180	12	92.1	99.9	[48]
	Cu-HMPA/AC	180	180	100	87.25	93	[50]
	Cu-HEDP/AC	180	90	9	83.4	99	[51]
	Cu-TPPO/AC	180	50	327	99.2	99	[51]

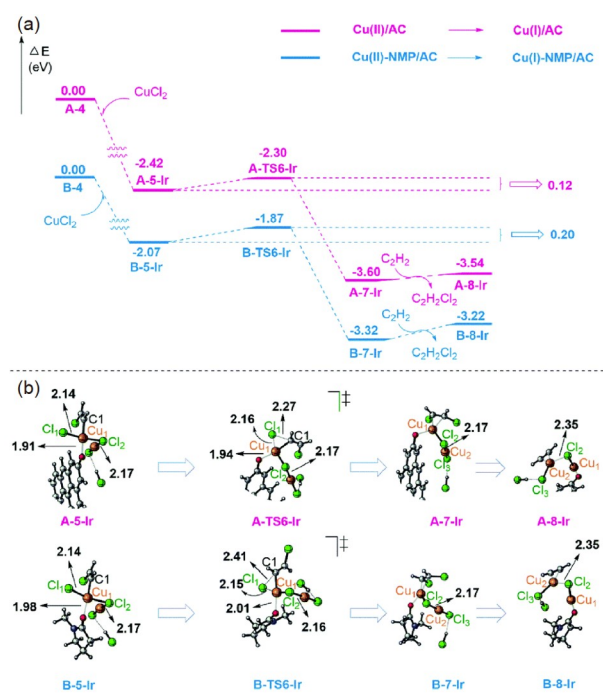


图3 Cu-NMP/AC催化剂反应机理的DFT计算^[49]。(a) Cu^{2+} 到 Cu^+ 的能量变化图。(b) 部分中间体和过渡态的结构优化。黑色数字表示原子间的距离(网络版彩图)

Figure 3 Cu-NMP/AC DFT calculations on the reaction mechanism. (a) Energy profile of the change from Cu^{2+} to Cu^+ . (b) Optimized geometries of partial intermediates and transition states. Numbers in black are distances (Å) between atoms [49] (color online).

氯化反应的能垒, 从而获得优异的催化剂性能; Hu等^[50]制备了磷酸胺配体配位的Cu-HMPA(六甲基磷酸胺)/SAC催化剂, 发现配体中的N, P可以抑制Cu物种的团聚、促进其分散和还原、抑制催化剂表面积碳, DFT计算证明配体能够通过N, P, O与Cu物种进行电子转移, 从而提高Cu基催化剂的催化性能; Cu-HEDP(羟基亚乙基二磷酸)/AC、Cu-TPPO(三苯基氧化膦)/AC等催化剂^[51]中的功能性配体可以调节Cu活性物种的微环境, 生成更多缺电子的Cu位点, 改善其对反应物吸附和产物脱附的能力, 从而提高Cu基催化剂的活性和稳定性。

结合配体的作用机制, 通过引入离子液体(一种由有机阳离子和无机/有机阴离子组成、溶解性好、导电性好、稳定性强、结构可设计、环境友好的温性熔盐)策略, 促进乙炔氢氯化无汞催化剂催化性能的研究逐渐引起了人们的关注^[52]。Zhao等^[53]制备了[Prmim]Cl(1-丙基-3-甲基咪唑氯盐)离子液体调控的Au基催化剂(TOF值为 79.2 h^{-1}), 发现离子液体引入使得活性组分

更加分散, 并且减少了积碳的产生。Xu等^[54]通过DFT计算探究了咪唑类、季铵盐类、季磷盐类离子液体对Au基催化剂的作用机理, 对比发现, 中心原子的类型对能量分布、反应物和产物的吸脱附均有显著影响, 从而影响催化剂的性能。Yue等^[55]和Qi等^[56]在Au基催化剂中引入含硫离子液体(例如三甲基碘化硫等)后, 催化剂表现出较优的催化性能和抗硫性, 不仅抑制了Au颗粒的生长和高价金物种的还原, 同时还增强了对HCl的吸附。同时, 离子液体引入的Ru-[BMIM]BF₄(1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐)/AC^[57]、Ru-CHCl(氯化胆碱)/AC^[58]等催化剂也同样具有很好的催化效果, 这主要因为离子液体与RuCl₃形成稳定的配合物, 从而抑制了Ru物种的烧结和聚集。除此之外, Wang等^[59]采用甲氧基甲基三苯基氯化膦(MOMTPPC)合成了离子液体改性的Cu@MOMTPPC/SAC催化剂(催化剂活性大于92.2%), 进一步分析了MOMTPPCIL加入可以减少Cu基催化剂表面积碳和Cu损失的原因, 并结合DFT计算分析了离子液体的作用机理, 认为离子液体中所含的甲基H与Cu之间具有较强的相互作用, 有利于HCl的吸附和活化, 从而可以提高催化剂的活性。

总之, 合适的金属或非金属掺杂以及配体及离子液体调控策略都能够促进金属基催化剂的乙炔氢氯化性能, 但引入方式及引入后的结构和状态对其催化性能的影响机理还有待进一步探究。此外, 大量的金属或非金属掺杂也可能会引起催化剂表面中毒、物化性质发生改变等现象, 存在重复性低、再生困难等问题, 这也将是影响金属或非金属掺杂的金属基催化剂工业化应用的挑战。而配体的结构、官能团类型及支链长度对于金属基催化剂性能影响的规律仍然还未被探究。

3 载体的优化

良好的催化剂载体能够提供较大的比表面积, 提高活性组分的分散度, 提供更多的活性位点, 稳定催化剂中的活性相, 维持催化剂的机械强度, 因此寻找合适的载体并对其进行优化对金属基催化剂乙炔氢氯化反应性能具有十分重要的作用。

3.1 碳基载体

碳材料做为应用最广泛的负载型金属基催化剂载

体,其具有自身显著的优势,如:巨大的比表面积,表面丰富的官能团结构,以及表面电子传输能力等^[60],但是,单纯通过制备工艺对碳材料表面性能调控具有很大的局限性,因此,研究者们常常采用负载、掺杂扩孔等方式对碳材料进行优化,从而提升其催化性能^[61].

Dai等^[62]采用三聚氰胺浸渍改性椰壳活性炭,制备了改性活性炭(MAC)负载的Au基催化剂,表征分析发现,三聚氰胺改性可以使活性炭载体产生新的氮表面配合物和一些碱性基团,这些含氮物质可以缩短HCl的诱导时间,通过降低Au负载量的方式减少活性组分的聚集度,从而提高催化剂活性. Hou等^[63]采用三聚氰胺的热解制备的N掺杂的SAC-N球形活性炭,也有效地改善了Ru基催化剂的乙炔氢氯化性能. Li等^[64]采用原位聚合法将聚吡咯(PPy)沉积在碳纳米管表面,成功制备了AuCl₃/PPy-MWCNT催化剂,证明了聚吡咯的沉积促进了载体与Au活性物种间的相互作用,改善了活性物种的电子环境,从而提高了催化剂的活性和稳定性. Wang等^[65]以三苯基磷为磷源,制备了P掺杂的碳载体(P-SAC),发现P的掺杂增加了SAC中(PO₄)³⁻的含量,促进了Au物种的分散,提高了Au³⁺和Au⁺的数量,使得催化剂具有更好的活性. Zhao等^[66]制备了尿素改性的碳载体,认为尿素中的C、N的加入为金属提供了锚定位点、增加了Au³⁺的电子密度,抑制了Au的还原,从而有效提高了催化剂的稳定性. Hu等^[67]以苯酚和甲醛为碳源,以胶体二氧化硅和三聚氰胺为硬模板和氮源合成了N掺杂的碳复合材料,进一步负载Ru后制备了Ru/MC-N催化剂,发现新合成的碳复合材料是一种具有丰富官能团的含氮聚合物,而这些官能团有利于促进N掺杂位点的形成,且水热合成制备的Ru/MC-N催化剂具有较高TOF值,这可能是由于MC-N载体与Ru物种间较强的作用力,增强了HCl的吸附, DFT计算结果进一步证明了该催化剂具有较高的乙炔氢氯化性能的原因. Wu等^[68]研究了P、N共改性的活性炭复合Sn基催化剂(催化活性可达100%),认为P、N共掺杂后的AC载体表面缺陷位更多,更容易锚定Sn物种和吸附HCl. Zhou等^[69]采用化学气相沉积法合成了N改性的碳纳米管载体(NCNT),表征发现N的引入可以提高载体的电子传输能力、Cu与NCNT的相互作用和对C₂H₂的吸附能力(见图4).同时,Zhao等^[70]和Li等^[71]都利用N掺杂碳载体的策略提高了Au-Cs和Sr-Au等双金属催化剂的催化性能,认为载体中N元素的加入不仅促进

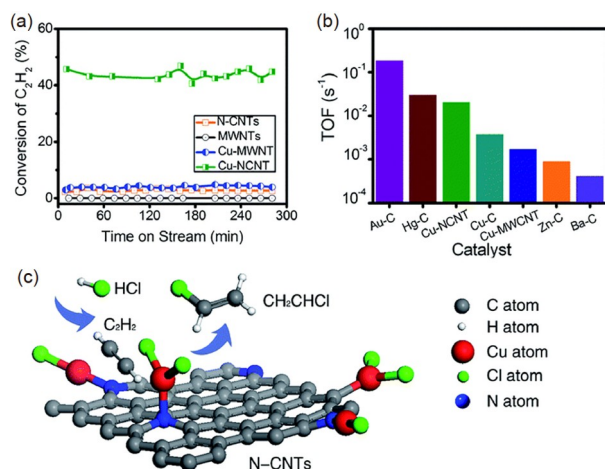


图4 Cu-NCNT催化剂性能评价(a, b)及反应原理(c)^[69] (网络版彩图)

Figure 4 Catalytic performance (a, b) and schematic diagram (c) of acetylene hydrochlorination by Cu-NCNTs^[69] (color online).

了电子的转移,而且N与活性物种间的协同效应可以促进Au物种的分散、抑制Au的还原,进一步促进了催化剂对HCl的吸附,使催化剂性能提升.

3.2 硅铝氧基载体

氯碱工业中,碳基材料具有成本低、性能优异的优势,但是目前对碳材料载体优化的研究还不系统,依然存在制备工艺复杂、可重复性低等问题,从而一定程度上限制了优化后载体的工业化应用.因此,研究者们也在尝试寻求和研究新的载体(如分子筛、Al₂O₃、硅胶等硅铝氧基材料),并将其应用于乙炔氢氯化法生产氯乙烯的过程中.

本课题组一直研究了分子筛载体在乙炔氢氯化反应中的应用并得到了一定的研究结果(见图5). Wang等^[72~76]采用小分子(NH₄F、尿素、硼酸、磷酸等)和大分子(聚苯胺、聚吡咯等)改性策略制备了系列Y型分子筛负载的Pd或Cu基催化剂,有效提高了Y型分子筛催化剂的催化活性和稳定性(乙炔转化率和氯乙烯选择性均可达99%以上,催化剂寿命由原来2 h提升至300 h),这主要是因为改性后载体物化性质、电子微环境的改变促进了催化剂表面活性物种的分散、锚定,抑制了活性物种的流失、还原,减少了催化剂表面积碳. Liu等^[77]也对SBA-15型分子筛Au基催化剂进行了改性研究,得到了类似的结论.

此外, Zhou等^[78]选用硅胶为载体,开发了系列Cu-

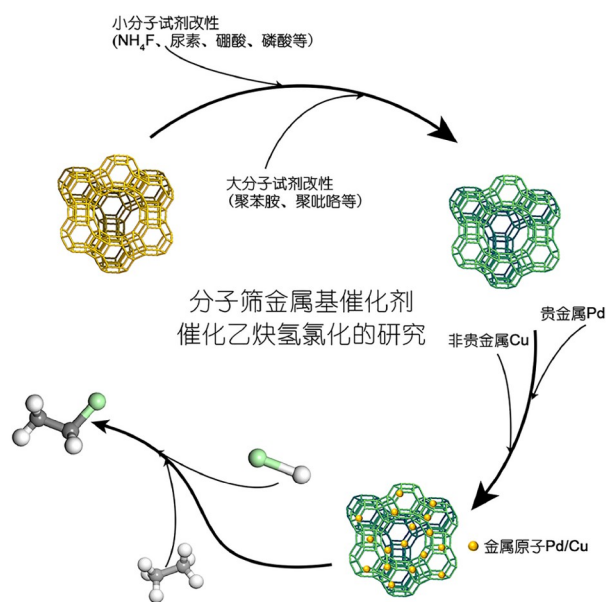


图5 分子筛金属基催化剂催化乙炔氢氯化研究 (网络版彩图)

Figure 5 Study on zeolite metal catalysts for the catalytic acetylene hydrochlorination (color online).

Bi复合催化剂,并在工业流化床反应器中进行了700 h的测试,催化剂活性可以在前200 h反应内保持在80%以上. Zhao等^[79]以 γ - Al_2O_3 为载体制备了用于乙炔氢氯化反应的Au-Bi双金属催化剂,对比Au/AC催化剂,认为此类催化剂具有更强的机械强度和再生能力;以 γ - Al_2O_3 为载体的Au-Cu双金属催化剂具有更高的Au利用率, Al_2O_3 多孔性结构促进了金属物种的分散,且载体表面的酸碱性和对催化剂的活性和稳定性起到了至关重要的作用. Zhang等^[80]将卷曲状的粘土矿物埃洛石纳米管(HNTs)应用于乙炔氢氯化反应,探究了尿素改性的Pd/HNTs催化剂的乙炔氢氯化性能,发现其较优的催化活性与尿素改性稳定了HNTs载体形貌和结构有关,但活性组分的流失仍然是一个需要解决的问题.

4 材料制备方法的改良

催化剂的催化性能不仅和活性组分、载体的选择有关,而且还与其制备方法息息相关^[81]. 浸渍法是乙炔氢氯化负载型金属基催化剂最广泛的制备方法^[82-89],但是,简单的浸渍法容易造成活性组分的团聚以及载体孔道坍塌等问题,很难进行催化剂的形貌调控,虽然有学者已经探究超声波辅助分散的超声辅

助浸渍法^[90],但是仍不能够很好的解决此类问题,因此以传统方法为基础,将先进仪器设备与催化剂制备相结合的改良制备方法逐渐引起了研究者的兴趣.

Lan等^[91]以尿素和蔗糖为氮和碳前驱体,以 $\text{RuCl}_3/\text{SBA-15}$ 为硬模板,对比了传统浸渍法和一步原位热还原法(见图6)合成的Ru/N-OMC和Ru-N-OMC催化剂的乙炔氢氯化性能,发现两种催化剂的催化性能相当,但以原位热还原法制备的催化剂活性组分更分散、比表面积更高、制备方法更简单. Kang等^[92]以二氧化硅为硬模板制备了介孔空心碳球(HCS),进一步采用硼氢化钠还原法进行还原制备了HCS负载的纳米金催化剂,发现该方法制备的催化剂颗粒粒径小,制备过程中被氧化的Au颗粒也能够被还原剂再还原,且该催化剂还具有更好的乙炔氢氯化性能(500 h的连续反应内其催化剂活性可大于92%). Chen等^[93]采用煅烧法合成了单原子Au基催化剂,与传统催化剂相比,该催化剂具有很好的稳定性,反应中失活程度较小. Zhang等^[94]将含有Ru盐的前驱体与AC-APS(硫酸铵)混合,进一步冷冻干燥、煅烧后制备了Ru/AC-APS单原子催化剂. Zhang等^[95]以Ru的氯化盐为前驱体,采用溶解-搅拌-回流等方式,制备了Ru-N的单位点催化剂,有效提高了催化剂活性物种的分散性. Qi等^[96]采用一锅法制备了Bi/AC催化剂,对比传统浸渍法制备的催化剂而言,一锅法制备的催化剂在乙炔氢氯化反应中更具优势,不仅可以有效调控催化剂的晶形结构、微球形貌等,还可以增加催化剂的活性位点数,从而使得催化剂表现出更加优异的性能. Zhang等^[97]还采用多巴胺(PDA)

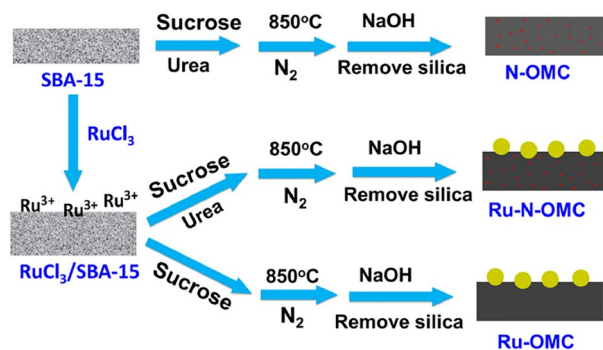


图6 N-OMC、Ru-N-OMC和Ru-OMC催化剂的制备方案^[91] (网络版彩图)

Figure 6 The preparation scheme of N-OMC, Ru-N-OMC and Ru-OMC catalysts ^[91] (color online).

自聚合法制备了负载型Ru基催化剂(Ru/AC@PDA-T), 该催化剂相比传统催化剂而言具有更低的失活率。

尽管通过制备方法的改良能够提高乙炔氢氯化金属基催化剂的催化性能, 但是其还面临着制备方法重复性低、工业推广难等问题, 同时, 许多改良方法所用到的先进仪器高昂的成本也大大限制了这些改良制备方法的工业化应用。

5 总结与展望

寻找替代汞的催化剂是中国PVC产业的必然选择, 无汞金属催化剂具有更大的工业潜力。通过活性组分的促进、载体的优化及制备方法的改良三方面均可以有效改善乙炔氢氯化金属基催化剂的催化性能。这部分的研究已经取得了较大进展, 但是仍然存在着一些不足: (1) 金属或非金属掺杂重复性低、制备条件

苛刻, 同时, 催化剂用量加大带来的活性组分团聚问题。配体和离子液体调控机制尚不明确, 以及配体类型及配体种类影响规律尚未探究, 离子液体调控中仍然未充分发挥离子液体本身的优势, 并且配体及离子液体的价格也将限制其工业推广。(2) 碳基载体虽然研究最为广泛, 但是对于催化剂表面的电子微环境仍然不够明确, 载体调控工艺复杂, 新型硅铝氧基载体研究不够深入。(3) 制备方法存在普适性低、工业化难等问题。因此, 后续对于乙炔氢氯化金属催化剂的改性研究还需要大量、系统地研究, 可以从以下几个方面着手: (1) 深入研究金属或非金属掺杂策略的催化反应机制, 提高金属活性组分的利用率, 高效催化的同时降低催化剂成本; (2) 探究催化剂催化行为中的载体效应, 开发更多适应于乙炔氢氯化反应的载体或基质材料; (3) 利用分子层面对活性位点定向设计, 构建高效、可控的催化剂制备方法。

参考文献

- 1 Zhang J, Gao Z, Xuan C. *China Chlor-Alkali*, 2021, 10: 1–5 (in Chinese) [张键, 高自建, 玄成英. 中国氯碱, 2021, 10: 1–5]
- 2 Dai Y. *China Pet Chem Ind Obs*, 2021, 8: 32–33 (in Chinese) [戴煜敏. 中国石油和化工产业观察, 2021, 8: 32–33]
- 3 Hutchings G. *J Catal*, 1985, 96: 292–295
- 4 Zhu M, Wang Q, Chen K, Wang Y, Huang C, Dai H, Yu F, Kang L, Dai B. *ACS Catal*, 2015, 5: 5306–5316
- 5 Davies C, Miedziak P, Brett G, Hutchings GJ. *Chin J Catal*, 2016, 37: 1600–1607
- 6 Zhang H, Dai B, Wang X, Xu L, Zhu M. *J Industrial Eng Chem*, 2012, 18: 49–54
- 7 Zhang H, Dai B, Wang X, Li W, Han Y, Gu J, Zhang J. *Green Chem*, 2013, 15: 829–836
- 8 Pu Y, Zhang J, Wang X, Zhang H, Yu L, Dong Y, Li W. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 4426–4432
- 9 Zhao J, Xu J, Xu J, Ni J, Zhang T, Xu X, Li X. *ChemPlusChem*, 2015, 80: 196–201
- 10 Zhao J, Zhang T, Di X, Xu J, Gu S, Zhang Q, Ni J, Li X. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 4973–4984
- 11 Zhang H, Li W, Li X, Zhao W, Gu J, Qi X, Dong Y, Dai B, Zhang J. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 1870–1877
- 12 Wang L, Shen B, Zhao J, Bi X. *Can J Chem Eng*, 2017, 95: 1069–1075
- 13 Ke J, Zhao Y, Yin Y, Chen K, Duan X, Ye L, Yuan Y. *J Rare Earths*, 2017, 35: 1083–1091
- 14 Hu D, Wang L, Wang F, Wang J. *Catal Commun*, 2018, 115: 45–48
- 15 Wang S, Shen B, Song Q. *Catal Lett*, 2010, 134: 102–109
- 16 Dong Y, Zhang H, Li W, Sun M, Guo C, Zhang J. *J Industrial Eng Chem*, 2016, 35: 177–184
- 17 Zeng J, Zhao J. *Chem Ind Eng Prog*, 2022, 41: 3589–3596 (in Chinese) [曾军建, 赵基钢. 化工进展, 2022, 41: 3589–3596]
- 18 Jin Y, Li G, Zhang J, Pu Y, Li W. *RSC Adv*, 2015, 5: 37774–37779
- 19 Zhang J, Sheng W, Guo C, Li W. *RSC Adv*, 2013, 3: 21062–21068
- 20 Zhang H, Li W, Jin Y, Sheng W, Hu M, Wang X, Zhang J. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 189: 56–64
- 21 Dai Y, Xu X, Zhu R, Xie R, Zhao C, Yan Y, Niu Q. *Catal Commun*, 2021, 158: 106334
- 22 Fan Y, Xu H, Liu Z, Sun S, Huang W, Qu Z, Yan N. *ACS Catal*, 2022, 12: 7579–7588
- 23 Shao Y, Jiang F, Sun X, Chang Y, Wang X, Song B, Huang J. *China Plast Ind*, 2021, 49: 27–31 (in Chinese) [邵艳秋, 姜封庆, 孙玺, 常玉莹, 王星月, 宋冰, 黄家辉. 塑料工业, 2021, 49: 27–31]
- 24 Lv Z, Ding Q, Qin Y, Song L. *Pet Proc Petchems*, 2016, 47: 32–37. (in Chinese) [吕忠领, 丁其维, 秦玉才, 宋丽娟. 石油炼制与化工, 2016, 47:

32–37]

- 25 Ling S, Wu G, Xiong Z, Zou Y. *Mod Chem Ind*, 2017, 37: 86–89. (in Chinese) [凌思, 吴广文, 熊泽, 邹杨. 现代化工, 2017, 37: 86–89]
- 26 Zhai Y, Zhao J, Di X, Di S, Wang B, Yue Y, Sheng G, Lai H, Guo L, Wang H, Li X. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 2901–2908
- 27 Wang F, Wang L, Wang J, Zhao Y, Wang Y, Yang D. *Reac Kinet Mech Cat*, 2015, 114: 725–734
- 28 Wu D, Wang F, Wang J, Wang L. *J Xi'an Univ Sci Technol*, 2017, 37: 418–425 (in Chinese) [武东, 王丰, 王吉德, 王璐. 西安科技大学学报, 2017, 37: 418–425]
- 29 Dai H, Zhu M, Zhang H, Yu F, Wang C, Dai B. *Catalysts*, 2017, 7: 200
- 30 Wu Y, Li F, Lv Z, Xue J. *J Saudi Chem Soc*, 2019, 23: 1219–1230
- 31 Gao S, Sun X, Lv Z, Qin Y, Zhang X, Song L. *J Petchem Univ*, 2016, 29: 1–5 (in Chinese) [高士梁, 孙玺, 吕忠领, 秦玉才, 张晓彤, 宋丽娟. 石油化工高等学校学报, 2016, 29: 1–5]
- 32 Li H, Wang F, Cai W, Zhang J, Zhang X. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 5174–5184
- 33 Hu D, Wang F, Wang J. *RSC Adv*, 2017, 7: 7567–7575
- 34 Dawson S, Pattison S, Malta G, Dummer N, Smith L, Lazaridou A, Allen CS, Davies TE, Freakley SJ, Kondrat SA, Kiely CJ, Johnston P, Hutchings GJ. *Small*, 2021, 17: 2007221
- 35 Zhao W, Zhu M, Dai B. *Catal Commun*, 2017, 98: 22–25
- 36 Wu Y, Li B, Li F, Xue J, Lv Z. *Can J Chem*, 2018, 96: 447–452
- 37 Qi X, Li W, Gu J, Guo C, Zhang J. *RSC Adv*, 2016, 6: 105110–105118
- 38 Dong Y, Li W, Yan Z, Zhang J. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 7946–7955
- 39 Zhang C, Zhang H, Li Y, Xu L, Li J, Li L, Cai M, Zhang J. *ChemCatChem*, 2019, 11: 3441–3450
- 40 Qiao X, Liu X, Yang Y, Mao Z, Li T, Gao L, Zhao C, Guan Q, Li W. *ChemCatChem*, 2022, 14: e202200785
- 41 Song L, Liu L, Zhu M, Dai B. *Chin J Chem Eng*, 2022, 45: 32–40
- 42 Li Y, Zhang C, Zhang H, Li L, Zhang J, Oh R, Yao L, Cai M, Li J, Zhang M, Li F. *Appl Catal A-Gen*, 2021, 612: 118015
- 43 Li J, Zhang H, Cai M, Li L, Li Y, Zhao R, Zhang J. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 592: 117431
- 44 Li Y, Wang F, Hu J, Sun M, Wang J, Zhang X. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 7347–7358
- 45 Wang X, Lan G, Cheng Z, Han W, Tang H, Liu H, Li Y. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1683–1691
- 46 Cai M, Zhang H, Man B, Li J, Li L, Li Y, Xie D, Deng R, Zhang J. *Catal Sci Technol*, 2020, 10: 3552–3560
- 47 He H, Zhao J, Wang B, Yue Y, Sheng G, Wang Q, Yu L, Hu Z, Li X. *RSC Adv*, 2019, 9: 21557–21563
- 48 Han Y, Wang Y, Wang Y, Hu Y, Nian Y, Li W, Zhang J. *Appl Organomet Chem*, 2021, 35: e6066
- 49 Zhao C, Zhang X, He Z, Guan Q, Li W. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 3204–3216
- 50 Hu Y, Wang Y, Wang Y, Li W, Zhang J, Han Y. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 591: 117408
- 51 Wang X, Zhu M, Dai B. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 6170–6177
- 52 Hubbard CD, Illner P, van Eldik R. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 272–290
- 53 Zhao J, Gu S, Xu X, Zhang T, Yu Y, Di X, Ni J, Pan Z, Li X. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 3263–3270
- 54 Xu H, Meng S, Luo G. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 1176–1182
- 55 Yue Y, Wang B, Sheng G, Lai H, Wang S, Chen Z, Hu Z, Zhao J, Li X. *New J Chem*, 2019, 43: 12767–12775
- 56 Qi X, Chen W, Zhang J. *RSC Adv*, 2019, 9: 21931–21938
- 57 Li Y, Dong Y, Li W, Han Y, Zhang J. *Mol Catal*, 2017, 443: 220–227
- 58 Li H, Wu B, Wang J, Wang F, Zhang X, Wang G, Li H. *Chin J Catal*, 2018, 39: 1770–1781
- 59 Wang Y, Nian Y, Zhang J, Li W, Han Y. *Mol Catal*, 2019, 479: 110612
- 60 Wang L, Si J, Cui X, Yan H, Wang J, Ma L. *Fine Chem*, 2021, 38: 1522–1529 (in Chinese) [王璐, 司建鑫, 崔新新, 闫海军, 王吉德, 马莉达. 精细化工, 2021, 38: 1522–1529]
- 61 Xia Y, Wang X. *China Chlor-Alkali*, 2018, 4: 11–13 (in Chinese) [夏锐, 王小艳. 中国氯碱, 2018, 4: 11–13]
- 62 Dai B, Ma N, Zhang H, Wang X. *Asian J Chem*, 2013, 25: 9473–9477
- 63 Hou L, Zhang J, Pu Y, Li W. *RSC Adv*, 2016, 6: 18026–18032
- 64 Li X, Zhu M, Dai B. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 142–143: 234–240
- 65 Wang B, Yu L, Zhang J, Pu Y, Zhang H, Li W. *RSC Adv*, 2014, 4: 15877–15885

- 66 Zhao J, Xu J, Xu J, Zhang T, Di X, Ni J, Li X. *Chem Eng J*, 2015, 262: 1152–1160
- 67 Hu J, Wang F, Li Y, Lv H, Sun M, Zhai Y, Lv G, Zhang X. *Appl Catal A-Gen*, 2021, 623: 118236
- 68 Wu Y, Li F, Li Q, Han Y, Wang L, Ma W, Xu F. *Turk J Chem*, 2021, 45: 1476–1487
- 69 Zhou K, Si J, Jia J, Huang J, Zhou J, Luo G, Wei F. *RSC Adv*, 2014, 4: 7766–7769
- 70 Zhao J, Zhang T, Di X, Xu J, Xu J, Feng F, Ni J, Li X. *RSC Adv*, 2015, 5: 6925–6931
- 71 Li G, Li W, Zhang J, Zhang W, Zhou H, Si C. *ChemistrySelect*, 2018, 3: 3561–3569
- 72 Wang L, Wang F, Wang J. *Catal Commun*, 2015, 65: 41–45
- 73 Wang L, Wang F, Wang J. *Catal Commun*, 2016, 74: 55–59
- 74 Wang L, Wang F, Wang J. *New J Chem*, 2016, 40: 3019–3023
- 75 Wang L, Lian L, Yan H, Wang F, Wang J, Yang C, Ma L. *RSC Adv*, 2019, 9: 30335–30339
- 76 Wang L, Yan H, Lian L, Wang F, Wang J, Ma L, Zhang L. *Chem Rea Eng Technol*, 2018, 34: 254–260 (in Chinese) [王璐, 闫海军, 廉立臻, 王丰, 王吉德, 马莉达, 张琳琳. 化学反应工程与工艺, 2018, 34: 254–260]
- 77 Liu H, Zhu M, Dai B. *J Shihezi Univ (Nat Sci)*, 2016, 34: 74–79 (in Chinese) [刘慧捷, 朱明远, 代斌. 石河子大学学报(自然科学版), 2016, 34: 74–79]
- 78 Zhou K, Jia J, Li X, Pang X, Li C, Zhou J, Luo G, Wei F. *Fuel Processing Tech*, 2013, 108: 12–18
- 79 Zhao J, Cheng X, Wang L, Ren R, Zeng J, Yang H, Shen B. *Catal Lett*, 2014, 144: 2191–2197
- 80 Zhang M, Wang L, Yan H, Lian L, Si J, Long Z, Cui X, Wang J, Zhao L, Yang C, Wu R, Ma L. *J Mater Res Tech*, 2021, 13: 2055–2065
- 81 Mul G. *Catal Today*, 2001, 65: 69–75
- 82 Dong X, Liu G, Chen Z, Zhang Q, Xu Y, Liu Z. *Mol Catal*, 2022, 525: 112366
- 83 Li Y, Wang F, Wu B, Wang X, Sun M, Zhang Z, Zhang X. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 5086–5096
- 84 Long Z, Wang L, Yan H, Si J, Zhang M, Wang J, Zhao L, Yang C, Wu R. *RSC Adv*, 2022, 12: 9923–9932
- 85 Yue Y, Wang B, Wang S, Jin C, Lu J, Fang Z, Shao S, Pan Z, Ni J, Zhao J, Li X. *Chem Commun*, 2020, 56: 5174–5177
- 86 Wang B, Yue Y, Wang S, Shao S, Chen Z, Fang X, Pang X, Pan Z, Zhao J, Li X. *Green Energy Environ*, 2021, 6: 9–14
- 87 Li J, Zhang H, Li L, Cai M, Li Y, Xie D, Zhang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 10173–10184
- 88 Wang X, Fan D, Lan G, Cheng Z, Sun X, Qiu Y, Han W, Tang H, Liu H, Zhu Y, Hu X, Li Y. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 458–467
- 89 Wu Y, Li F, Luo X, Tian G, Feng Y, Han Y, Wang L, Chu S, Cao Y, Cao K, Hu X, Shi X, Li S, He G, Li Q. *Turk J Chem*, 2021, 45: 566–576
- 90 Lian L, Wang L, Yan H, Ali S, Wang J, Zhao L, Yang C, Wu R, Ma L. *J Mater Res Tech*, 2020, 9: 14961–14968
- 91 Lan G, Yang Y, Wang X, Han W, Tang H, Liu H, Li Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 264: 248–253
- 92 Kang L, Zhu M. *RSC Adv*, 2019, 9: 31812–31818
- 93 Chen Z, Chen Y, Chao S, Dong X, Chen W, Luo J, Liu C, Wang D, Chen C, Li W, Li J, Li Y. *ACS Catal*, 2020, 10: 1865–1870
- 94 Zhang H, Zhang T, Jia Y, Zhang J, Han Y. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 7350–7356
- 95 Zhang M, Zhang H, Li F, Peng W, Yao L, Dong Y, Xie D, Liu Z, Li C, Zhang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 13991–14000
- 96 Qi W, Wang L, Wang F, Wang J. *J Xinjiang Univ(Natl Sci Edit)*, 2017, 34: 127–132 (in Chinese) [漆维霞, 王璐, 王丰, 王吉德. 新疆大学学报(自然科学版), 2017, 34: 127–132]
- 97 Zhang M, Zhang H, Li F, Yao L, Peng W, Zhang J. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 4255–4265

Research progress on modification of mercury-free metal catalysts for acetylene hydrochlorination

Lei Dang^{1,2}, Jinlong Zhang^{1,2}, Wenkai Zhao^{1,2}, Haijun Yan^{1,2,3}, Meng Zhang^{1,2}, Lu Wang^{1,2,3*}, Jide Wang^{1,2,3}

¹ School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China

² State Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi 830017, China

³ State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, Xinjiang University, Urumqi 830017, China

*Corresponding author (email: wanglu_4951@163.com)

Abstract: The development of mercury-free metal catalysts has been a hot topic for sustainable polyvinyl chloride (PVC) production currently, but the “mercury problems” for acetylene hydrochlorination has been a major concern in China. In this paper, the research progress of mercury-free metal catalyst modification for acetylene hydrochlorination in recent years has been reviewed through the promotion of active sties (metal and non-metal doping, ligand and ionic liquid regulation), the optimization of support (carbon-based and silicon aluminosy supports) and the improvement of material preparation methods, and the development trend was discussed.

Keywords: acetylene hydrochlorination, mercury-free metal catalysts, catalysts modification, vinyl chloride

doi: [10.1360/SSC-2023-0045](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0045)