

文章编号: 1001-3555(2023)05-0452-09

## 离子液体修饰对 Cu/USY 催化乙炔氢氯化反应性能的影响

毛志文<sup>1</sup>, 王 璐<sup>1,2\*</sup>, 张金龙<sup>1</sup>, 赵文愷<sup>1</sup>, 闫海军<sup>1,2</sup>, 党 磊<sup>1</sup>, 赵 玲<sup>1,2,3</sup>, 关卿清<sup>1,2</sup>, 王吉德<sup>1,2</sup>

(1. 新疆大学 化工学院 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, 新疆 乌鲁木齐 830017;

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

3. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 为了提高 Cu/USY 催化剂在乙炔氢氯化反应中的催化活性, 设计并成功制备了一系列离子液体修饰的分子筛负载的铜基催化剂 (Cu@TPPB/USY)。当铜和 TPPB 的百分含量均为 15 时, 在反应温度为 160 °C, 乙炔气体空速为 120 h<sup>-1</sup>, 氯化氢与乙炔的摩尔比为 1.25 : 1 的条件下, 催化剂的乙炔转化率提升了 1.17 倍, 氯乙烯选择性一直保持在 98% 以上。结合催化剂的傅里叶红外 (FT-IR)、N<sub>2</sub> 物理吸附脱附 (BET)、热重分析 (TG)、X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 和等离子体发射光谱 (ICP-OES) 的表征, 认为 TPPB 的修饰不仅可以促进催化剂中 Cu 物种的分散, 抑制其还原和流失, 还能减少催化剂表面积碳、增强 Cu 活性物种与载体间的相互作用力, 有效地提高 Cu/USY 催化剂的催化活性。

**关键词:** 离子液体; 分子筛; 铜; 乙炔氢氯化; 催化剂

中图分类号: O643; TQ426.8

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.05.004

聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride, PVC) 具有优异的机械性能、良好的化学稳定性及廉价的成本等, 被广泛应用于工业、农业、纺织、建材和轻工制造业等各个领域<sup>[1-2]</sup>。由于我国“富煤、贫油、少气”的基本国情, 80% 以上的 PVC 单体, 即氯乙烯 (Vinyl chloride monomer, VCM), 主要采用乙炔氢氯化法生产<sup>[3]</sup>。但是, 此方法中采用的氯化汞/活性炭 (HgCl<sub>2</sub>/AC) 催化剂有毒, 不仅增加了国内 PVC 企业的生产成本, 还造成了巨大的环境和生态污染<sup>[4-5]</sup>。随着汞资源短缺及《关于汞的水俣公约》实施, 探索新型无汞催化剂是 PVC 工业可持续发展的迫切任务。

除了 Au<sup>[6]</sup>、Pd<sup>[7]</sup>、Ru<sup>[8]</sup> 和 Pt<sup>[9]</sup> 等贵金属催化剂, 具有资源丰富、成本低、热力学稳定性好的 Cu 基催化剂也逐渐受到研究者的关注<sup>[10]</sup>。为了提高 Cu 基催化剂在乙炔氢氯化反应中的催化活性和稳定性, 研究者尝试采用载体改性<sup>[11-12]</sup>、添加金属助剂<sup>[13-14]</sup>、配体调节<sup>[15-16]</sup> 和引入功能性添加剂<sup>[17-18]</sup> 等策略, 来调节催化剂载体和活性中心的微环境, 增

强催化剂对反应物的吸附能力和产物脱附能力, 抑制积碳的生成等。其中, 引入溶解性好、化学稳定性强、易调变的离子液体<sup>[19-20]</sup>, 不仅能改变催化剂的理化性质, 还能够增强催化剂与载体之间的相互作用、稳定金属活性组分, 被认为是当前提升 Cu 基催化剂活性的一种有效方法。目前, 离子液体参与制备的 Cu 基催化剂已展现出优良的催化性能, 如 1-丙基-3-甲基咪唑氯盐 ([PrMim]Cl) 修饰的 CuCl<sub>2</sub>-[PrMim]Cl 催化剂<sup>[17]</sup>, 甲氧基甲基三苯基氯化磷 (MOMTPPC) 离子液体改性的 Cu@MOMTPPC/SAC 催化剂<sup>[18]</sup>, 但对于离子液体的种类及作用机理有待进一步研究。此外, 高熔点、高化学稳定性的季磷盐离子液体四苯基溴化磷 (TPPB), 有利于反应物 HCl 的吸附和产物 VCM 的脱附, 同时降低了对 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的吸附<sup>[21]</sup>, 但在非贵金属中报道较少。鉴于此, 如图 1 所示, 我们将以 Y 型分子筛为载体<sup>[14,22-24]</sup>, CuCl<sub>2</sub> 为活性组分, 通过离子液体修饰策略<sup>[25]</sup>, 采用超声辅助浸渍法制备系列 TPPB 修饰的 Cu/USY 催

收稿日期: 2023-07-02; 修回日期: 2023-08-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21968033), 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目 (2022D01C375), 新疆维吾尔自治区大学生创新项目 (S202210755034), 新疆维吾尔自治区科研计划项目 (2022A01006-3)(National Natural Science Foundation of China (21968033), Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2022D01C375), Student Innovation Program of Xinjiang Uygur Autonomous Region (S202210755034), Scientific Research Program of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2022A01006-3)).

作者简介: 毛志文 (1998-), 男, 硕士研究生. Tel: 17699593593; E-mail: [mancity98@163.com](mailto:mancity98@163.com)(Mao Zhi-wen(1998-), Male, Graduate student. Tel: 17699593593; E-mail: [mancity98@163.com](mailto:mancity98@163.com)).

\* 通信联系人, E-mail: [wanglu\\_4951@163.com](mailto:wanglu_4951@163.com); Tel: 15981777812.

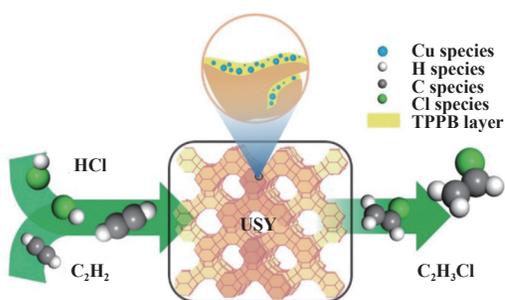


图 1 离子液体改性的 Cu/USY 催化剂示意图

Fig.1 Schematic diagram of ionic liquid modified Cu/USY catalysts

化剂, 根据实验和表征结果, 探究 TPPB 在 Cu/USY 催化剂中的作用, 为 PVC 无汞金属基催化剂的催化理论和技术提供数据支持。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与原料

氯化铜 ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 分析纯, 天津市盛森精细化工有限公司; 超稳 Y 型分子筛 (USY, 硅铝比为 6), 南开大学催化剂厂; 四苯基溴化磷 (Tetraphenylphosphonium Bromide, TPPB), 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 纯度为 98%, 新疆山下机电设备有限公司; 氯化氢 (HCl), 纯度为 99%, 北京市马尔蒂科技有限公司; 氢气 ( $\text{H}_2$ ), 纯度为 99%, 乌鲁木齐鑫天意矿业有限公司; 氮气 ( $\text{N}_2$ ), 纯度为 99%, 新疆山下机电设备有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

采用超声辅助浸渍法制备催化剂。

Cu/USY 催化剂的制备: 称取一定量的  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  于去离子水中, 搅拌至完全溶解后, 得到 Cu 的前驱体溶液, 将 5 g 的 USY 分子筛加到上述溶液中, 超声 1 h, 常温浸渍 12 h, 再于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  烘干 8 h, 所制备的催化剂标记为 1Cu/USY、5Cu/USY、10Cu/USY、15Cu/USY 和 20Cu/USY, 数字为其中铜的百分含量。

Cu@TPPB/USY 催化剂的制备: 称取一定量的 TPPB 和  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (保持 Cu 的百分含量为 15) 于去离子水中, 加热搅拌至完全溶解后, 将 5 g 的 USY 分子筛加到上述溶液中, 超声 1 h, 常温浸渍 12 h, 再于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  烘干 8 h, 所制备的催化剂标记为 Cu@1TPPB/USY、Cu@5TPPB/USY、Cu@10TPPB/USY、Cu@15TPPB/USY 和 Cu@20TPPB/USY, 数字为其中 TPPB 的百分含量。若将百分含量为 15

的 TPPB 和 USY 载体按照上述方法, 制备所得催化剂命名为 15TPPB/USY。

### 1.3 催化剂表征

德国 Bruker 公司 INVENIO R 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR); 美国康塔仪器公司 Autosorb iQ2 型全自动物理吸附仪 (BET), 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下真空脱气处理 10 h,  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下使用  $\text{N}_2$  吸附法测试样品的吸附-脱附等温线; 美国 TA 仪器公司 SDT Q600 型热重 (TG), 升温范围  $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ ; 美国赛默飞世尔公司 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS); 日本日立公司 H-600-II 型透射电子显微镜 (TEM); 德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 工作电压 40 kV, 电流 50 mA,  $2\theta$  采集范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描速率为  $10\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ; 美国康塔仪器公司 NOVA2000e 型化学吸附仪 ( $\text{H}_2$ -TPR), 氢氩混合气氛 (10%  $\text{H}_2$ ), 目标温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $10\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ , 气体流量  $45\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 美国 PE 公司 Avio 200 型等离子体光谱仪 (ICP-OES)。

### 1.4 催化剂性能评价

乙炔氯化反应性能评价均在内径为 10 mm 的不锈钢常压固定床中进行, 催化剂装填量是 4 mL, 反应条件为:  $t=160\text{ }^\circ\text{C}$ , 乙炔气体空速为  $120\text{ h}^{-1}$ , 氯化氢与乙炔的摩尔比为 1.25 : 1。催化性能评价的具体操作步骤为 (1) 氮气吹扫: 将一定量  $\text{N}_2$  通入反应评价装置中吹扫 20 min, 以排除反应装置中多余的水分和空气; (2) HCl 活化: 待升到相应温度后, 将一定量以干燥的 HCl 气体 ( $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 通入反应评价装置中对催化剂进行活化 1 h; (3) 通入  $\text{C}_2\text{H}_2$  进行反应: 在 mL 流量计的控制下, 通入反应原料气乙炔 ( $3.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 和氯化氢 ( $4.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 进行乙炔氯化反应; (4) 尾气处理: 反应后的气体通过氢氧化钠溶液吸收后, 再经过 0.5 nm 分子筛吸水干燥, 最后送入气相色谱 (岛津 GC-2010) 进行实时在线分析。以  $\text{C}_2\text{H}_2$  转化率和 VCM 选择性作为催化剂的催化性能评价指标, 计算公式如式 (1) 和 (2) 所示:

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ Conversion} = (1 - \varphi_a) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{VCM Selectivity} = \varphi_b / (1 - \varphi_a) \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $\varphi_a$  是产物中剩余的  $\text{C}_2\text{H}_2$  的体积分数;  $\varphi_b$  是产物中 VCM 的体积分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的催化性能及优化

Cu 含量对 Cu/USY 催化剂催化乙炔氯化反

应性能的影响如图 2 所示. 由图 2(a) 和 (b) 可知, 随着 Cu 含量的增加, Cu/USY 催化剂的  $C_2H_2$  转化率逐渐升高. 当 Cu 百分含量为 15 时 Cu/USY 催化剂

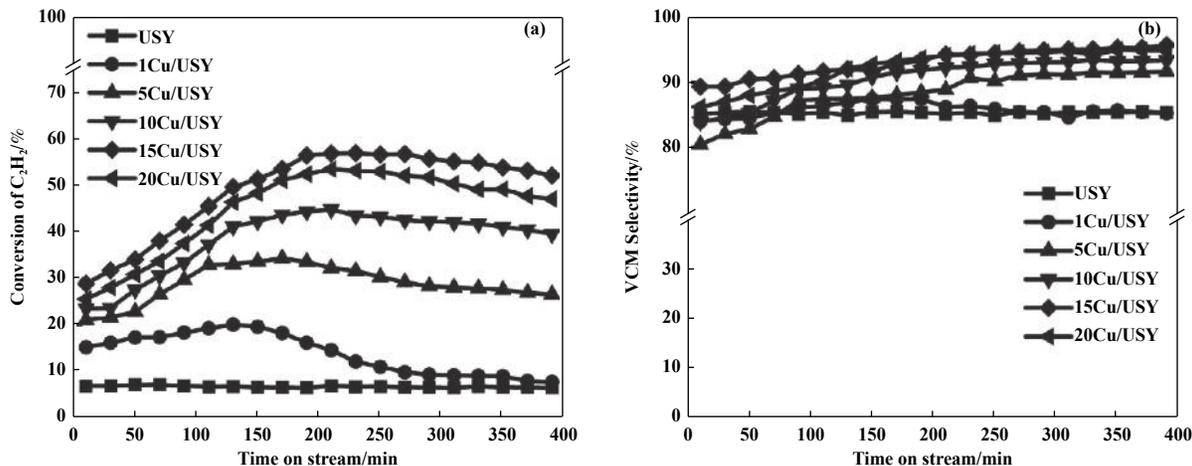


图 2 催化剂的  $C_2H_2$  转化率 (a) 和 VCM 选择性 (b)

Fig.2  $C_2H_2$  Conversion (a) and VCM selectivity (b) of catalysts

量较大、聚集后堵塞 USY 载体部分孔道所致.

图 3 是 TPPB 修饰策略对 Cu/USY 催化剂催化乙炔氢氯化性能的影响. 由图 3(a) 和 (b) 可知, USY 载体与 15TPPB/USY 催化剂几乎没有乙炔氢氯化活性 ( $C_2H_2$  转化率均小于 20%). 而负载了 Cu

的催化性能最佳,  $C_2H_2$  转化率可达 56%, VCM 选择性大于 82%. 但当 Cu 百分含量超过 15 以后, 催化剂的催化性能反而有所下降, 这可能是由于 Cu 含

物种后, Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂均有一定的催化活性, 且引入 TPPB 后的 Cu@15TPPB/USY 催化剂表现出更优异的催化性能 ( $C_2H_2$  转化率大于 66%, VCM 选择性大于 98%). 为了进一步考察 TPPB 用量的影响, 对不同含量 TPPB 修饰的

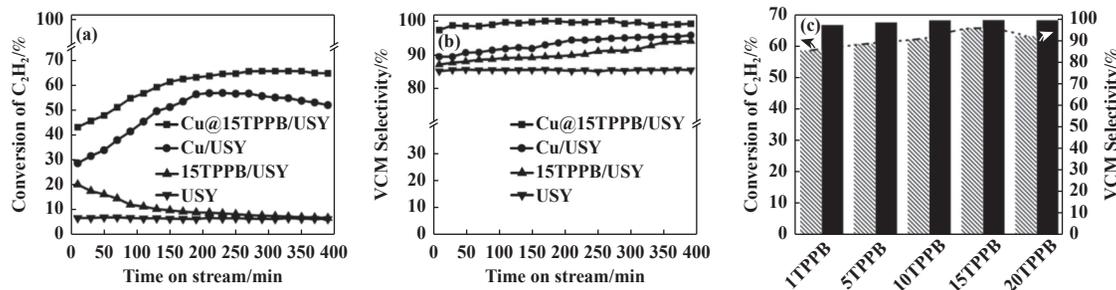


图 3 催化剂的  $C_2H_2$  转化率 (a)、VCM 选择性 (b) 和不同含量 TPPB 修饰的 Cu/USY 催化性能 (c)

Fig.3  $C_2H_2$  Conversion (a) and VCM selectivity (b) of catalysts and catalytic performance of Cu/USY modified with different contents of TPPB (c)

Cu@TPPB/USY 催化剂的乙炔氢氯化性能进行了考察 (见图 3(c)), 发现当 TPPB 的百分含量为 15 时, Cu@15TPPB/USY 催化剂催化性能最佳, 若继续增加 TPPB, 催化剂的催化活性出现下降趋势. 认为引入一定含量的 TPPB 后, 可以有效提高催化剂的  $C_2H_2$  转化率和 VCM 选择性, 特别是对催化活性的影响更大. 这可能因为 TPPB 离子液体本身具有溶解性和化学惰性, 能够有效隔离外界因素对活性物种的影响, 增强了活性物种的稳定性有关<sup>[21,26-28]</sup>.

## 2.2 催化剂的表面孔道结构分析

结合红外光谱 (FT-IR) 结果 (见图 4(a)), 在反应前 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂中均发现 460、810、1 050、1 175、1 400 和 1 630  $cm^{-1}$  吸收峰, 且均为 USY 载体的特征吸收峰. 而 Cu@15TPPB/USY 在 527  $cm^{-1}$  处为 C—P 的伸缩振动、688 和 726  $cm^{-1}$  处为苯环=C—H 的振动出现了 TPPB 的特征吸收峰<sup>[18,29]</sup>, 由此可以证明 TPPB 已经成功修饰在 Cu/USY 催化剂上.

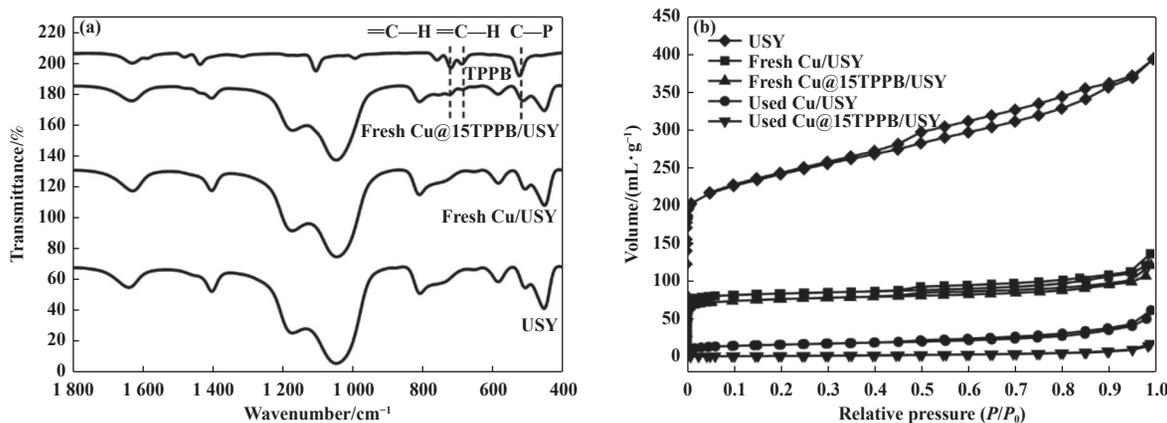


图 4 催化剂的红外光谱图 (a) 和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线 (b)

Fig.4 FT-IR Spectra (a) and N<sub>2</sub> adsorption/desorption curves (b) of catalysts

对比反应前后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线 (见图 4(b)) 和其孔结构参数 (见表 1), 发现所有催化剂的吸脱附曲线属于 IV 型, 毛细凝聚后伴随 H4 型回滞环, 说明催化剂具有丰富的微孔和介孔孔道结构<sup>[30]</sup>. 对比反应前的催化剂, 反应后催化剂均表现出更小的回滞环, 表明反应后催化剂中的介孔数减少<sup>[31]</sup>. 由表 1 可知, 分子筛载体的比表面积为 689 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔径为 2.38 nm, 负载 Cu 物种后, 催化剂的比表面积和平均孔径均有所下降, 且 Cu@15TPPB/USY 的比表面积下降的更多. 这可能是除了 Cu 物种外, TPPB 的引入也堵塞 USY 载体的部分孔道所致<sup>[28]</sup>. 与反应前催化剂对比, 反应后的 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂的比表面积分别下降了 80% 和 78%, 平均孔径的增大, 这可能是催化剂表面产生了大量积碳覆盖部分活性位点所致<sup>[32]</sup>, 这也是催化活性降低的原因之一.

表 1 反应前后催化剂的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of fresh and used catalysts

Samples	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$D_p/nm$
USY	689	0.41	2.38
Fresh Cu/USY	333	0.21	2.53
Used Cu/USY	68	0.10	3.54
Fresh Cu@15TPPB/USY	298	0.19	2.51
Used Cu@15TPPB/USY	65	0.03	3.72

为了进一步确定反应过程中催化剂表面的积碳量, 对反应前后的 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂进行了热重分析 (见图 5). 对于 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂而言, 150 °C 之前的失重主要归因于催化剂表面吸附的水分蒸发; 150~350 °C 之间的失重可归因于催化剂表面积碳的燃烧; 当温

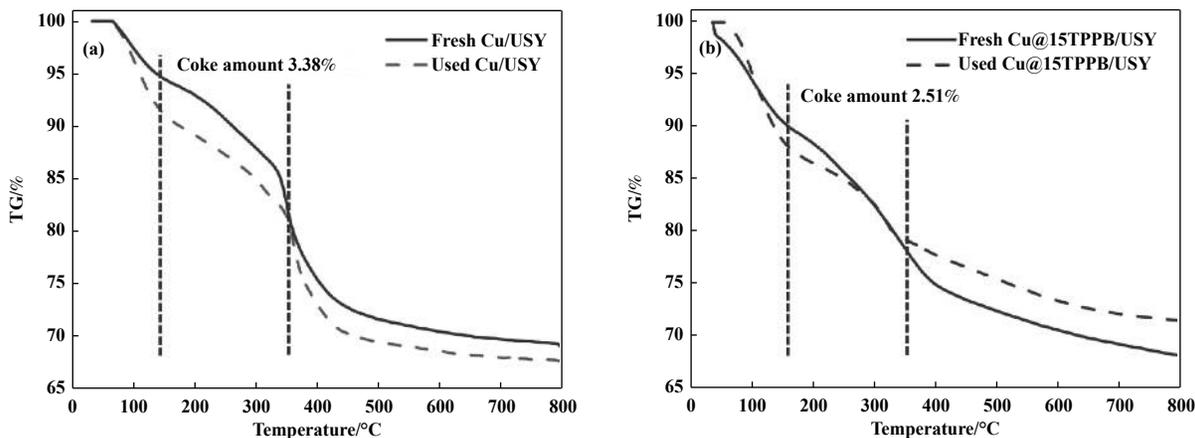


图 5 Cu/USY(a) 和 Cu@15TPPB/USY(b) 催化剂的 TG 结果

Fig.5 TG Results for Cu/USY (a) and Cu@15TPPB/USY catalysts (b)

度超过 350 °C, 催化剂的失重可能是载体的燃烧和 TPPB 的分解所致<sup>[21]</sup>. 经过计算<sup>[33]</sup>, 发现加入 TPPB 离子液体催化剂的积碳量 (2.51%) 明显小于 Cu/USY 催化剂 (3.38%). 这进一步表明, TPPB 离子液体的加入可以有效抑制 Cu/USY 催化剂在反应过程中积碳的形成. 结合催化剂的催化性能结果, 发现积碳量少的催化剂催化性能更好, 进一步证明了积碳可能是此类催化剂失活的原因之一.

### 2.3 催化剂中 Cu 的分散状态

从 HRTEM 图像中统计了反应前后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂中 Cu 物种的粒径. 由图 6 可知, 引入 TPPB 后, 反应前催化剂中 Cu 颗粒粒径从 7.13 nm 下降至 5.61 nm; 与反应前催化剂相比, 反应后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂中 Cu 物种颗粒尺寸均有所增大, 分别为 12.43 和 7.75 nm, 这主要是由于反应过程中 Cu 物种颗粒发生了一定

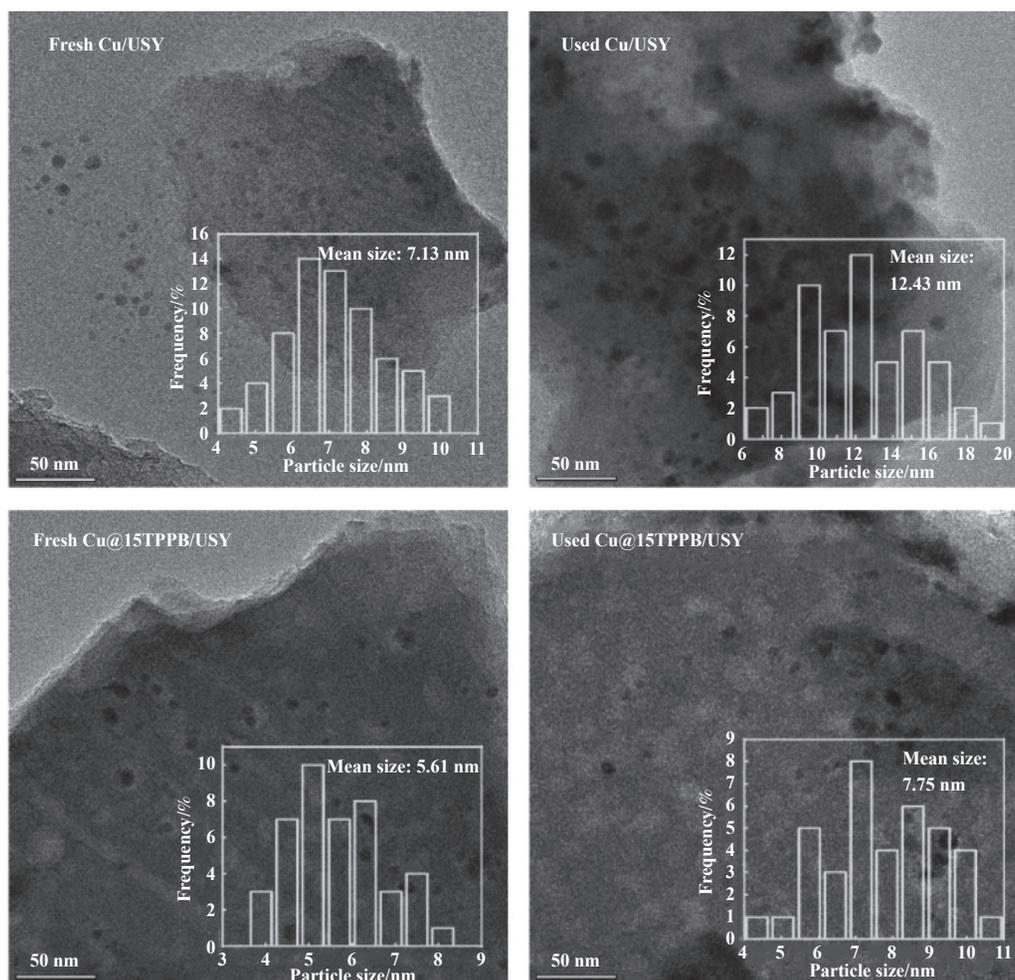


图 6 催化剂的 TEM 结果

Fig.6 TEM Results of catalysts

程度的团聚使其颗粒变大所致<sup>[34]</sup>, 而 Cu@15TPPB/USY 催化剂中 Cu 颗粒粒径增长的程度小, 进一步证明 TPPB 的引入减缓了反应过程中 Cu 物种的团聚现象, 提高了 Cu 物种的分散性, 从而促进了其催化性能的提升.

为进一步分析活性物种 Cu 的存在形式, 对 USY 分子筛、反应前后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂进行了 XRD 表征分析, 结果如图 7 所示. 由图

可知, 负载 Cu 物种后, Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂在反应前后均保持 USY 分子筛载体的晶型结构, 说明 Cu 和 TPPB 的引入未改变催化剂载体的骨架结构. 反应前的 Cu/USY 催化剂在  $2\theta$  值为 14.5°、22.4°、28.3°和 40.8°处出现了 CuCl<sub>2</sub> 物种的特征衍射峰<sup>[28]</sup>, 分别对应 (110)、(020)、(111) 和 (221) 晶面, 而反应前 Cu@15TPPB/USY 催化剂中仅在  $2\theta$  为 14.5°处发现 (110) 晶面衍射峰, 说明 Cu

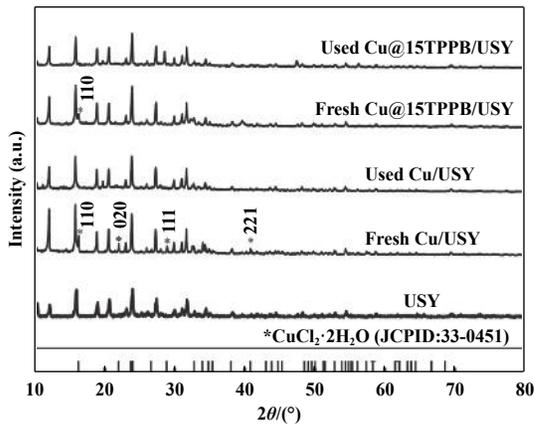


图 7 催化剂的 X 射线衍射结果  
Fig.7 XRD Results of catalysts

物种在 Cu@15TPPB/USY 催化剂中有更好的分散度, 这与 TEM 结果一致. 此外, 反应前后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂中均未检测到 Cu<sup>+</sup>和

Cu<sup>0</sup> 物种, 可能由于其含量较少且低于 XRD 检测下限<sup>[35]</sup>.

### 2.4 催化剂中 Cu 的价态变化

为了观察催化剂中 Cu 物种的价态分布变化情况, 对反应前后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂进行了 XPS 分析 (见图 8(a)、图 8(b) 和表 2). 由图可知, 反应前后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂中均存在 Cu<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup>和 Cu<sup>0</sup> 物种, 而 Cu<sup>2+</sup> 光电子能谱峰通常出现在 934 eV 左右, Cu<sup>+</sup>和 Cu<sup>0</sup> 光电子能谱峰出现在 932 eV 左右<sup>[31, 36]</sup>. 从反应前后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂中结合能大小可以看出, TPPB 加入后 Cu<sup>2+</sup>的结合能向低结合能端偏移了 0.3 eV, 这可能由于 Cu 原子与 TPPB 的相互作用, 使电子云密度增强, 增强了 Cu 失电子的能力<sup>[21]</sup>. 这表明, 加入 TPPB 后的 Cu<sup>2+</sup>更活泼、更容易参与反应过程, 从而更好地起到催化作用; 与反应

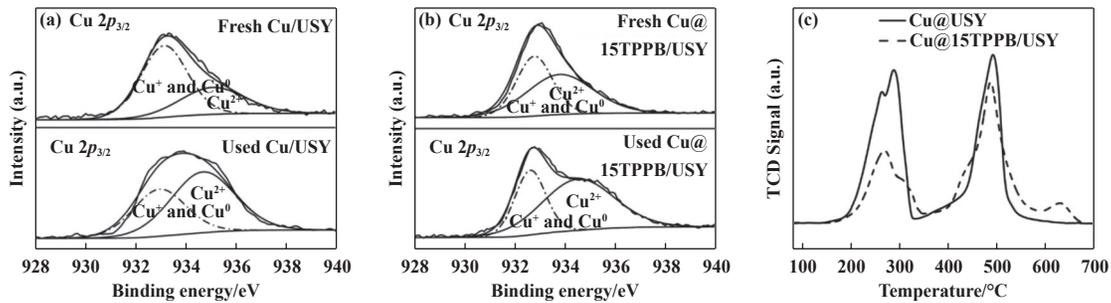


图 8 催化剂的 Cu 2p XPS 谱图 (a)、(b) 和 H<sub>2</sub>-TPR(c) 结果  
Fig.8 Cu 2p XPS Spectrogram (a), (b) and H<sub>2</sub>-TPR (c) results of catalysts

表 2 反应前后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂中铜元素的分析结果

Table 2 Analytical results of copper presence in fresh and used Cu/USY and Cu@15TPPB/USY catalysts

Samples	Bing energy /eV		Relative content /%		Cu loading /%	Loss ratio during the reaction /%
	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup> and Cu <sup>0</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup> and Cu <sup>0</sup>		
Fresh Cu/USY	934.8	932.8	69.3	30.7	14.2	16.2
Used Cu/USY	935.1	933.1	43.2	56.8	11.9	
Fresh Cu@15TPPB/USY	934.5	932.8	84.7	15.3	14.4	7.6
Used Cu@15TPPB /USY	933.8	932.8	64.4	35.6	13.3	

前相比, 反应后 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 中 Cu<sup>2+</sup>比例均出现下降, 这表明在反应中催化剂的 Cu<sup>2+</sup>物种发生了还原反应<sup>[15]</sup>; 而对于 Cu@15TPPB/USY 催化剂而言, 反应后 Cu<sup>2+</sup>比例增大, 这表明由于 TPPB 的加入, 使 Cu@15TPPB/USY 催化剂中的 Cu<sup>2+</sup>更稳定, 结合催化剂性能结果, 推测 Cu@15TPPB/USY 催化剂性能较好, 可归因于 Cu<sup>2+</sup>较好的结合能

和较好的稳定性.

为了进一步确定 TPPB 的引入对活性组分和载体间作用力的影响, H<sub>2</sub>-TPR 结果 (见图 8(c)) 表明 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂在 200~550 °C 处均有 3 个还原峰, 温度分别为 262、286 和 492 °C, 对应于 Cu<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup>和含氧官能团的还原<sup>[37]</sup>, 而 Cu@15TPPB/USY 催化剂 Cu 的还原峰向高温区移

动了 20 °C, 这主要归因于 TPPB 与 Cu 物种之间的相互作用, 进一步表明 TPPB 的引入增加了 Cu 物种与 USY 载体间的相互作用力, 稳定了 Cu 物种的价态, 使 Cu 物种在反应过程中更难被还原, 从而有助于其催化过程. 结合反应前后催化剂的 ICP 结果(见表 2), 认为 Cu/USY 和 Cu@15TPPB/USY 催化剂均存在 Cu 物种流失现象, 而 TPPB 引入后, Cu@15TPPB/USY 催化剂中 Cu 物种的流失率减少了 8.6%, 这不仅说明 Cu 物种流失是 Cu/USY 催化剂失活的原因之一, 而且也进一步证明 TPPB 的引入可以有效减缓 Cu 物种的流失现象.

### 3 结论

通过超声辅助浸渍法成功制备了 TPPB 修饰的新型 Cu@TPPB/USY 催化剂. 当 TPPB 百分含量为 15 时, 在反应温度为 160 °C, 乙炔气体空速为 120 h<sup>-1</sup>, 氯化氢与乙炔的摩尔比为 1.25 : 1 的条件下, 该催化剂 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 转化率大于 66%, VCM 选择性大于 98%.

催化剂表面的积碳、Cu 物种还原和流失均是 Cu/USY 分子筛基催化剂失活的主要原因, 而 TPPB 离子液体的引入, 不仅可以有效抑制催化剂表面积碳的生成, 减缓 Cu 物种的还原及流失, 还能促进 Cu 物种分散, 从而有效提高催化剂的乙炔氢氯化性能, 为乙炔氢氯化 Cu 基催化剂的进一步研究提供了理论和技术支持.

#### 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]. *J Ind Eng Chem*, 2018, **65**: 13–25.
- [2] Lan L J, Ye Q F, Zhu Y H, *et al.* Single-site Au/carbon catalysts with single-atom and Au nanoparticles for acetylene hydrochlorination[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, **3**(3): 3004–3010.
- [3] Zhai Y Y, Zhao J, Di X X, *et al.* Carbon-supported perovskite-like CsCuCl<sub>3</sub> nanoparticles: A highly active and cost-effective heterogeneous catalyst for the hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride[J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **8**(11): 2901–2908.
- [4] Johnston P, Carthey N, Hutchings G J. Discovery, development and commercialization of gold catalysts for acetylene hydrochlorination[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(46): 14548–14557.
- [5] Dai B, Chen K, Wang Y, *et al.* Boron and nitrogen doping in graphene for the catalysis of acetylene hydrochlorination[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(4): 2541–2547.
- [6] Zhou K, Wang W, Zhao Z, *et al.* Synergistic gold-bismuth catalysis for non-mercury hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(9): 3112–3116.
- [7] Wang B L, Yue Y X, Jin C X, *et al.* Hydrochlorination of acetylene on single-atom Pd/N-doped carbon catalysts: Importance of pyridinic-N synergism[J]. *Appl Catal B*, 2020, **272**: 118944.
- [8] Li H, Wu B T, Wang J H, *et al.* Efficient and stable Ru(III)-choline chloride catalyst system with low Ru content for non-mercury acetylene hydrochlorination[J]. *Chin J Catal*, 2018, **39**(11): 1770–1781.
- [9] Kaiser S K, Fako E, Manzcocchi G, *et al.* Nanostructuring unlocks high performance of platinum single-atom catalysts for stable vinyl chloride production[J]. *Nat Catal*, 2020, **3**(4): 376–385.
- [10] Hutchings G J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts[J]. *J Catal*, 1985, **96**(1): 292–295.
- [11] Zhao W L, Zhu M Y, Dai B. The preparation of Cu-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/AC catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. *Catalysts*, 2016, **6**(12): 193.
- [12] Zhao Pu-jun(赵璞君), Wang Fu-min(王富民), Cai Wang-feng(蔡旺锋), *et al.* Reaction mechanism of acetylene hydrochlorination in Cu-based catalyst(乙炔氢氯化反应铜系催化剂的反应机理)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 259–267.
- [13] Xu J T, Zhao J, Zhang T T, *et al.* Ultra-low Ru-promoted CuCl<sub>2</sub> as highly active catalyst for the hydrochlorination of acetylene[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(48): 38159–38163.
- [14] Wang Lu(王璐), Yan Hai-jun(闫海军), Lian Li-zhen(廉立臻), *et al.* Preparation of p-modified Cu/USY catalyst and its catalytic performance for acetylene hydrochlorination(磷改性Cu/USY催化剂的制备及其乙炔氢氯化催化性能)[J]. *React Eng Technol*(化学反应工程与工艺), 2018, **34**(3): 254–260.

- [15] Zhao C Y, Zhang X M, He Z T, *et al.* Demystifying the mechanism of NMP ligands in promoting Cu-catalyzed acetylene hydrochlorination: Insights from a density functional theory study[J]. *Inorg Chem Front*, 2020, 7(17): 3204–3216.
- [16] Wang B, Zhang T T, Liu Y W, *et al.* Phosphine-oxide organic ligand improved Cu-based catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. *Appl Catal A Gen*, 2022, 630: 118461.
- [17] Yu Y, Yue Y X, Wang B L, *et al.* Synergy between ionic liquids and CuCl<sub>2</sub> in gas-liquid phase reactions of acetylene hydrochlorination[J]. *Catalysts*, 2019, 9(6): 504.
- [18] Wang Y, Nian Y, Zhang J L, *et al.* MOMTPPC improved Cu-based heterogeneous catalyst with high efficiency for acetylene hydrochlorination[J]. *Mol Catal*, 2019, 479: 110612.
- [19] a. Fu Ge-hong(付格红), Lu Gong-xuan(吕功煊), Ma Jian-tai(马建泰). The effect of surfactant modification of MCM-41 on supporting ionic liquid for CO<sub>2</sub> adsorption(表面活性剂修饰对MCM-41负载离子液体吸附CO<sub>2</sub>影响的研究)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2013, 27(3): 218–226.  
b. Lan Yong-cheng(兰永成), Lu Yan-mei(鲁艳梅), Yun Dong(郇栋), *et al.* Application of ionic liquid functionalized MOFs/COFs in catalytic reactions(离子液体功能化金属/共价-有机框架材料在催化反应中应用)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2022, 36(5): 480–498.
- [20] Gao Teng(高腾), Song He-yuan(宋河远), Chen Jing(陈静). Supported ionic liquid as novel catalyst for the prins reaction of olefins and formaldehyde(负载型离子液体催化芳香烯和甲醛的Prins缩合反应)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2016, 30(3): 199–206.
- [21] Shang S S, Zhao W, Wang Y, *et al.* Highly efficient Ru@IL/AC to substitute mercuric catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. *ACS Catal*, 2017, 7(5): 3510–3520.
- [22] Wang L, Wang F, Wang J D. Catalytic properties of Pd/HY catalysts modified with NH<sub>4</sub>F for acetylene hydrochlorination[J]. *Catal Commun*, 2015, 65: 41–45.
- [23] Wang L, Wang F, Wang J D. Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over a NH<sub>4</sub>F-urea-modified Pd/HY catalyst for vinyl chloride monomer production[J]. *J Med. Chem*, 2016, 40(4): 3019–3023.
- [24] Wang L, Lian L Z, Yan H J, *et al.* Acetylene hydrochlorination over boron-doped Pd/HY zeolite catalysts[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(52): 30335–30339.
- [25] Lan Yong-cheng(兰永成), Lu Yan-mei(鲁艳梅), Yun Dong(郇栋), *et al.* Application of ionic liquid functionalized MOFs/COFs in catalytic reactions(离子液体功能化金属/共价-有机框架材料在催化反应中应用)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2022, 36(5): 480–498.
- [26] Nian Y, Zhang J L, Li X Y, *et al.* Molecular design of ionic liquids as novel non-metal catalysts for the acetylene hydrochlorination reaction[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(14): 7635–7644.
- [27] Zhao J, Yue Y X, Sheng G F, *et al.* Supported ionic liquid-palladium catalyst for the highly effective hydrochlorination of acetylene[J]. *Chem Eng J*, 2019, 360: 38–46.
- [28] Liu X H, Chen X J, Zhang Q, *et al.* Effect of N, P co-doped activated carbon supported Cu-based catalyst for acetylene hydration[J]. *Mol Catal*, 2022, 522: 112223.
- [29] Haddad B, Paolone A, Villemin D, *et al.* Synthesis, conductivity and vibrational spectroscopy of tetraphenylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide[J]. *J Mol Struct*, 2017, 1146: 203–212.
- [30] Jiang Luo(江罗), Chen Biao-hua(陈标华), Zhang Ji-rui(张吉瑞), *et al.* Effect of activated carbon pore size distribution on low-mercury catalyst performance for acetylene hydrochlorination(活性炭孔径分布对乙炔氯化低固汞催化剂性能的影响)[J]. *CIESC J(化工学报)*, 2018, 69(1): 423–428.
- [31] Yang L, Zhang H, Li L, *et al.* Construction of highly dispersed Cu-P/Cl active sites using methyldiphenyloxophosphine for efficient acetylene hydrochlorination[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11(5): 1666–1677.
- [32] Han Y, Zhang H Y, Li Y, *et al.* Ruthenium catalyst coordinated with [N<sup>+</sup><sub>4444</sub>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] ionic liquid for acetylene hydrochlorination[J]. *Catal Today*, 2020, 355: 205–213.
- [33] Li F, Zhang H Y, Zhang M M, *et al.* Hollow carbon nanospheres decorated with abundant pyridinic N<sup>+</sup>O<sup>-</sup> for efficient acetylene hydrochlorination[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 10(1): 194–203.
- [34] Lou Jia-wei(楼家伟), Li Lei(李磊), Fei Zhao-yang(费兆阳), *et al.* Effect of calcination temperature of support on catalytic performance of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> for HCl oxidation(载体焙烧温度对RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>催化HCl氧化性能的影响)[J]. *CIESC J(化工学报)*, 2017, 31(3): 215–

- 222.
- [ 35 ] Han Y, Wang Y L, Ma T Z, *et al.* Mechanistic understanding of Cu-based bimetallic catalysts[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2020, **14**(5): 689–748.
- [ 36 ] Li H P, Cheng R Q, Liu Z L, *et al.* Waste control by waste: Fenton-like oxidation of phenol over Cu modified ZSM-5 from coal gangue[J]. *Sci Total Environ*, 2019, **683**: 638–647.
- [ 37 ] Zhang Y Y, Wang Y X, Liu Y, *et al.* A rational construction of Pt@Cu-ZSM-5@CuO catalyst with detached multi-functional Pt and Cu sites for high-performance acetonitrile decomposition[J]. *Chem Eng J*, 2023, **463**: 142343.

## Effect of Ionic Liquid Modified Cu/USY on the Performance of Catalysts for Acetylene Hydrochlorination

MAO Zhi-wen<sup>1</sup>, WANG Lu<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Jin-long<sup>1</sup>, ZHAO Wen-kai<sup>1</sup>, YAN Hai-jun<sup>1,2</sup>, DANG Lei<sup>1</sup>, ZHAO Ling<sup>1,2,3</sup>, GUAN Qing-qing<sup>1,2</sup>, WANG Ji-de<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 2. State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 3. State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** A series of Cu@TPPB/USY catalysts were designed and successfully prepared by modifying with TPPB ionic liquid for improving the catalytic activity of Cu/USY catalyst for acetylene hydrochlorination. When the percentage content of both copper and TPPB is 15, the Cu@TPPB/USY catalyst exhibited the optimal catalytic performance, the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> conversion is enhanced 1.17 times and the VCM selectivity showed up to 98% under the reaction conditions of 160 °C, a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas hourly space velocity of 120 h<sup>-1</sup> and molar ratio of hydrogen chloride to acetylene is 1.25 : 1. Combination with the characterization results of FT-IR, BET, TG, XPS, TEM, XRD, H<sub>2</sub>-TPR and ICP-OES techniques, it is suggested that the enhanced catalytic performance is merely attributed to the TPPB addition, which can effectively promote Cu species dispersion and inhibit their reduction and loss, enhance the interaction between Cu active species and support and inhibit carbon deposition, thereby effectively improving the catalytic activity of Cu/USY catalysts.

**Key words:** ionic liquids; molecular sieves; copper; acetylene hydrochlorination; catalyst