

乙炔氢氯化用钌催化剂概况

代元元¹, 赵长森^{1,2}, 牛强^{1,2*}

(1. 内蒙古鄂尔多斯电力冶金集团股份有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 016064;

2. 鄂尔多斯市瀚博科技有限公司, 内蒙古 鄂尔多斯 016064)

摘要: 随着“水俣公约”的约束及国家环保法规日益严格, 开发新型高效的无汞催化剂已成为乙炔法聚氯乙烯产业可持续发展的迫切需求。本文概述了近年来钌基催化剂的研究进展, 探讨了钌基催化剂工业化测试数据, 综述了对应的废催化剂回收工艺, 分析并对比了钌催化剂工业化应用的经济性。分析认为, 提高钌基催化剂的使用寿命同时降低回收成本是提高钌基催化剂工业化应用潜力的关键。

关键词: 乙炔氢氯化; 钌催化剂; 工业化应用; 回收; 经济性

中图分类号: TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2021)04-0087-06

Review on Ru based catalysts for acetylene hydrochlorination

DAI Yuan-yuan¹, ZHAO Chang-sen^{1,2}, NIU Qiang^{1,2*}

(1. Erdos Electric Power and Metallurgy Group Co. Ltd., Ordos 016064, Inner Mongolia, China;

2. Ordos Hanbo Technology Co. Ltd., Ordos 016064, Inner Mongolia, China)

Abstract: With the restriction of "Minamata Convention" and the increasingly stringent national environmental protection laws and regulations, the development of efficient mercury free catalysts has become an urgent demand for the sustainable development of PVC industry. The research progress of Ru based catalyst for acetylene hydrochlorination in recent years was reviewed, and the amplification results of Ru based catalyst was discussed. The recovery process of Ru spent catalyst was presented and the economy of industrial application of Ru catalyst was analyzed. Improving the service life of Ru catalyst and reducing the recovery cost was the key to improve the industrial application potential of Ru based catalyst.

Key words: acetylene hydrochlorination; Ru-based catalyst; industrial application; recycling; economy

聚氯乙烯(PVC)具有优异的难燃性、耐磨性、抗腐蚀性、电绝缘性、高机械强度以及易加工等特点, 同时价格低廉, 成为应用领域最为广泛的塑料品种之一^[1]。截止到 2020 年底, 中国 PVC 现有产能为 2664 万吨, 预计 2021~2022 年中国将有 474 万吨的新增 PVC 项目投产。PVC 是通过氯乙烯单体(VCM)自由基聚合而成的, 而在我国超过 90%的 VCM 产量是通过乙炔法制备生产的。目前, 乙炔法制备氯乙烯的工业催化剂体系为活性炭负载的氯化汞催化剂(HgCl₂/AC), 然而汞对人类和环境的污染问题使

得汞催化剂的使用面临严峻挑战。2017 年 8 月 16 日, 《关于汞的水俣公约》在我国生效, 根据公约要求逐步降低汞的使用, 并于 2032 年关停所有原生汞矿开采。因此, 开发新型高效的无汞催化剂已成为 PVC 产业可持续发展的迫切要求, 也是实现氯乙烯行业绿色制造的必要前提。

根据活性组分性质, 无汞催化剂可分为贵金属催化剂、非贵金属催化剂和非金属催化剂^[2]。1985 年, 卡迪夫大学 Hutchings^[3]发现负载金属离子的催化剂对应的乙炔转化率随着金属还原电势的增大先

收稿日期: 2021-04-24

基金项目: “科技兴蒙”行动重点专项项目(2021EEDSCXSFQZD006); 内蒙古自治区科技计划项目(2021GG0350)

第一作者: 代元元, 女, 博士, 研究方向: 绿色催化工程。E-mail: daiyuanyuan@shu.edu.cn

通信作者: 牛强, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 绿色催化工程。E-mail: niuqiang@chinaerdos.com

减小后增加。根据该结果, 贵金属催化剂乙炔氢氯化反应活性一般高于非贵金属催化剂, 在贵金属催化剂体系中金催化剂活性最高, 也得到较多的关注和研究。Ye 等^[4]制备了高活性和高稳定性的 Au/CeO₂&AC 催化剂, 该催化剂在 180°C 和 60 h⁻¹ 条件下运行 3000 h 内未出现显著的失活现象。Zhao 等人^[5]制备了离子液体改性的 Au-N(CN)₂/AC 催化剂, 该催化剂利用配位离子液体中阴离子和阳离子金之间的强配位作用提高了催化剂活性和稳定性, 使得催化剂在 1000 h⁻¹ 条件下 VCM 的产率达到 55 kg_{VCM}·kg_{Au}·min⁻¹, 且在 100 h 内无显著失活。Johnston 等^[6]考察了不同配体对金基催化剂性能影响, 发现含硫配体能够提高金基催化剂的活性和稳定性。基于该结果, 庄信万丰公司与其合作研发含硫配体金基催化剂, 目前该催化剂已完成工业实验, 并取得较好实验结果。新疆天业、清华大学、南开大学和天津大学等科研单位也相继开展金基催化剂小试、中试(单管和多管)及工业化侧线, 取得大量测试数据, 进一步探索了金基催化剂的工业应用。然而金价格高昂, 催化剂再生及回收成本高等问题限制了金催化剂工业化应用, 因此开发其他低廉的催化剂尤为重要。

在一系列贵金属催化剂中, 钌催化剂活性及稳定性较好, 且价格仅为金价格的五分之一, 近年来得到越来越多的关注。2012 年, Zhu 等^[7]通过 DFT 对比了 HgCl₂、AuCl₃ 和 RuCl₃ 乙炔氢氯化反应的反应能垒, 结果发现钌催化剂对应的反应能垒最低(为 9.1 kcal/mol), 说明钌催化剂体系可能最适用于乙炔氢氯化反应。本文结合国内外研究成果, 综述了钌催化剂乙炔氢氯化研究进展及工业侧线测试结果, 讨论了钌的回收工艺, 分析钌基催化剂应用的经济性, 并对钌催化剂的开发及工业化应用进行总结和展望。

1 乙炔氢氯化钌催化剂研发进展

钌具有较多价态, 因此在乙炔氢活化的活性中心依旧存在争论。Pu 等^[8]通过空气焙烧处理得到一系列具有不同 RuO₂ 含量的钌催化剂, 催化性能结果显示 RuO₂ 是提高钌催化剂催化性能的关键。Li 等^[9]采用不同溶剂改变钌在碳纳米管的负载位置以调节钌的物相, 表征及性能测试结果得知, 钌负载在纳米管内对应的物相主要为 RuO₂, 且活性较高, 而管壁外的钌对应的物相主要为 Ru⁰ 和 RuCl₃, 活

性较低, 说明 RuO₂ 是活性相。Wang 等^[10]以离子液体为结构导向剂合成 Ru⁰、RuO₂ 和 RuCl₃ 三种纳米结构催化剂, 考察不同价态的钌催化剂的催化性能。研究发现 Ru⁰ 活性最低, 无法活化 HCl 和 C₂H₂, RuO₂ 活性略高, 但更倾向于吸附 HCl, 而与 N 配位的 RuCl₂N 活性最高, 且能够共同活化 HCl 和 C₂H₂, 因此认为 RuCl₂N 才是更有效的活性相。

钌催化剂尽管价格较低廉, 但活性及稳定性还未达到工业化应用的需求, 因此需要对钌催化剂进行一定改性以提高催化活性和稳定性。常用改性方法包括载体改性、添加金属助剂、添加配体和添加离子液体等改性手段。Xu 等^[11]采用硝酸、氨水和吡啶对活性炭载体进行氮改性并制备钌基催化剂, 结果显示氮改性后催化剂的活性和稳定性均得到显著提高, 其中 Ru/AC-NHN 催化剂在 180°C 和 360 h⁻¹ 条件下反应 48 h 后乙炔转化率从 93.2% 仅降低至 91.8%。Wang 等^[12]采用配体(硫脲、菲咯啉和 L-乳酸)对钌催化剂进行配体改性, 配体的配位原子通过取代 RuCl₃ 中的 Cl⁻ 与钌离子配位调控钌离子的电子结构, 从而促进 HCl 吸附并活化 HCl, 提高催化剂的活性和稳定性。其中采用硫脲为配体时, 在 170°C 和 400 h⁻¹ 条件下反应 25 h 后乙炔转化率为 85.1%, 且催化剂无显著失活。Shang 等^[13]选用四苯基溴化磷为离子液体制备了 Ru-TPPB/AC 催化剂, 其中 Ru(1%)-TPPB(15%)/AC (1% 和 15% 为质量分数, 以下命名类似) 催化剂在 170°C 和 400 h⁻¹ 条件下反应 48 h 后乙炔转化率为 99.7%。作者研究发现添加离子液体能够促进钌的分散度, 同时促进 HCl 的吸附和活化, 提高 VCM 的生成率。Han 等^[14]选取五种季胺类离子液体包括六氟磷酸四丁基铵(TBAH)、四丁基铵四氟硼酸盐(TBAT)、苄基三乙氯化铵(TEBAC)、四甲基六氟磷酸铵(TMAH)和四甲基溴化铵(TMAB)并通过浸渍法制备了 Ru-QAILS/AC 催化剂, 催化性能如图 1 和图 2 所示。

由图 1 和图 2 可见, 各催化剂的乙炔转化顺序为: Ru15TBAH/AC(99.0%) > Ru15TEBAC/AC(98.7%) > Ru15TMAH/AC(98.4%) > Ru15TBAT/AC(97.4%) > Ru15TMAB/AC(97.4%) > Ru/AC(42.0%), 采用 TBAH 离子液体催化活性最高。通过表征及 DFT 模拟得知, TBAH 离子液体的加入能够提高钌物种的分散度, 抑制积碳生成, 同时 TBAH 与钌之间的结合一方面提高活性物种 Ru⁴⁺ 含量, 另一方面稳固活性相。另外对 0.1Ru15TBAH/AC 催化剂进行稳定性分析得知该催化剂具有较高稳定性, 在反应

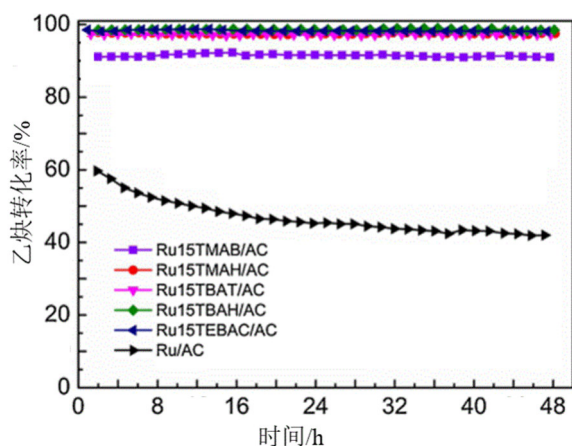


图1 添加不同离子液体的钌基催化剂的乙炔转化率(170°C, 360 h⁻¹)^[14]

Fig.1 C₂H₂ conversion over Ru based catalysts modified by different ILs (170°C, 360 h⁻¹)

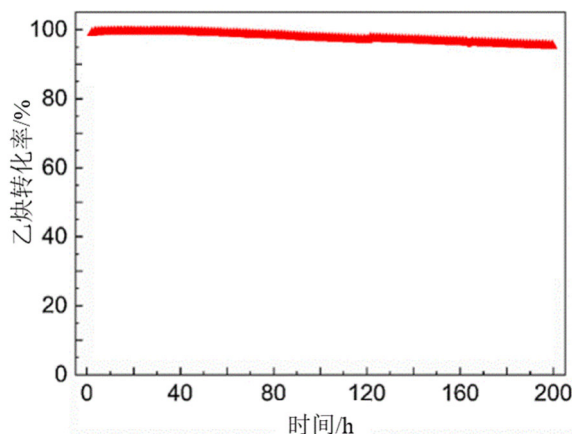


图2 Ru(0.1%)-TBAH(15%)/AC 催化剂的稳定性测试(170°C, 90 h⁻¹)^[14]

Fig.2 The stability of Ru(0.1%)-TBAH(15%)/AC catalyst (170°C, 90 h⁻¹)

200 h 后从 99.5% 缓慢降低至 95.3%。更多的改性手段对钌基催化剂性能影响的结果列于表 1。从表 1 可以看出, 近年来采用更多的改性手段是添加离子液体。离子液体是一种由有机阳离子和无机/有机阴离子组成的熔盐, 具有溶解性高、稳定性强、结构可设计、绿色无污染等特点, 被广泛用于催化、电化学及生物转化等领域^[15]。从目前的改性结果可得知, 添加离子液体能够显著提高催化剂的活性和稳定性, 这或许是钌催化剂工业化应用的关键。

2 工业化测试

钌催化剂乙炔氢氯化研究较多集中在实验室

表 1 不同改性手段对钌基催化剂的催化性能影响

Tab.1 The effect of medication methods on the catalytic performance of Ru based catalysts

催化剂	温度 /°C	空速 /h ⁻¹	运行时间 /h	转化率 /%	参考文献
Ru(1%)-Co/SAC	170	180	48	95.0	[16]
Ru(0.1%)-Co-Cu/SAC	170	180	48	99.0	[17]
Ru(1%)-K/SAC	170	180	48	86.5	[18]
Ru(1%)-Thi/SAC	170	400	25	85.1	[12]
Ru(1%)-L ₈ /AC	180	180	24	99.0	[19]
Ru(1%)-DMPU/SAC	170	180	200	81.3	[20]
Ru(1%)-φ-P/AC	180	180	48	87.0	[21]
Ru(1%)-[BMIM]BF ₄ /AC	170	180	24	98.9	[22]
Ru(1%)-IPr/AC	180	180	48	97.6	[23]
Ru(1%)-ChCl/AC	170	900	25	85.7	[24]
Ru(1%)-5IL ₅ /AC	180	180	200	99.5	[25]

开发阶段, 其工业化应用和侧线数据较少。新疆天业王小艳等^[26]采用 RuCl₃ 为钌催化剂的主要活性组分(钌质量分数为 0.1%~0.3%), 通过添加配体对钌催化剂进行改性并进行单管测试。钌基催化剂装填 6 L, 反应管最上层装填 1 L 活性炭, 然后氮气干燥 24 h, HCl 活化 12 h, 最后通入混合气进行反应, 单管测试数据结果如图 3 和图 4 所示。

从图 3 可见, 所得催化剂活性较高, 前期稳定性较好, 但在 2700 h 后开始失活, 失活原因主要是: 高活性导致催化剂局部过热多次飞温从而使得活性组分流失、团聚、活性位点减少, 另外长时间的底空速运行导致催化剂表面积碳等。从图 4 可以看出, 该钌催化剂在低温条件下活性低于工业低汞催化剂, 而高温下活性高于低汞催化剂近 20%, 说明钌催化剂低温活性差, 起活温度高, 然而高活性导致反应剧烈放热量大加剧催化剂失活。从以上结果可以看出钌催化剂目前工业侧线应用问题较多, 温度控制较困难, 需要进一步的探索和实验测试。

3 钌的回收和经济性分析

3.1 回收方法

从废催化剂中回收钌的方法主要有: 熔融氧化蒸馏法、熔融还原沉淀法、直接氧化法和活泼金属置换法^[27]。其中工业上通常采用熔融氧化蒸馏法,

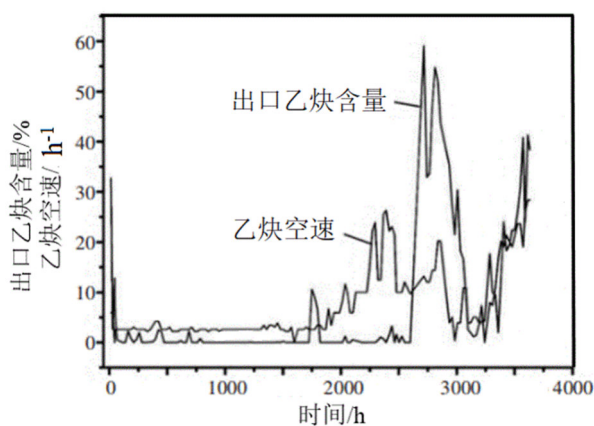


图 3 钌催化剂乙炔氢氯化不同乙炔空速下的出口乙炔含量^[26]

Fig.3 Acetylene content under different space velocities of Ru catalyst for acetylene hydrochlorination

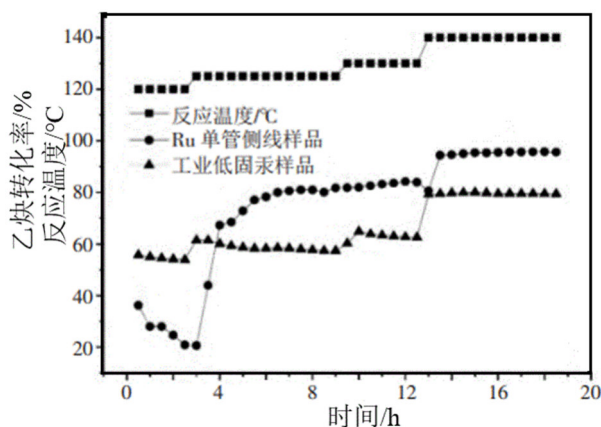


图 4 不同催化剂不同温度下的乙炔转化率对比^[26]

Fig.4 Acetylene conversion under different temperatures for different catalysts

其流程如图 5 所示。废钌催化剂首先进行预处理，包括洗涤干燥和球磨等处理，目的是去除催化剂中的杂质及将催化剂细粉化。预处理之后的催化剂进行高温焙烧(800°C)，去除催化剂少量积碳和碳载体。然后加入碱进行高温熔融反应，将钌或氧化钌转变为可溶性的钌酸盐，而当载体为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时，载体也可发生反应生成可溶性偏铝酸盐^[27]。之后进行冷水浸出、过滤，固体采用沸水浸出使钌以钌酸盐形式进入溶液。得到的溶液加入氧化剂并升温氧化，通过减压蒸馏得到 RuO_4 气体，用 37% HCl 溶液吸收，吸收液缓慢浓缩为 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 产品。

碱熔过程是熔融氧化蒸馏法的关键步骤，碱熔剂常采用 KOH/KNO_3 和 $\text{NaOH}/\text{NaNO}_3$ ，其中采用

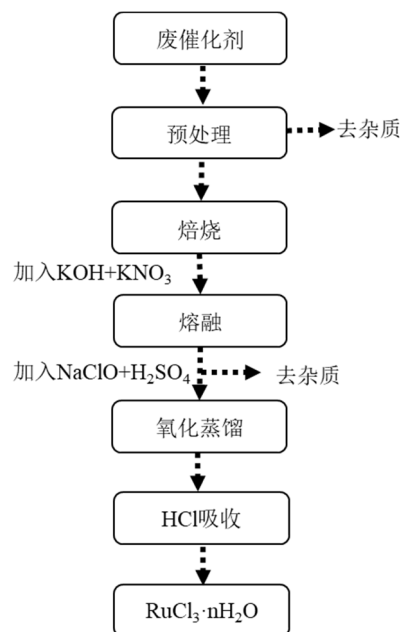


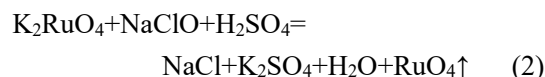
图 5 熔融氧化蒸馏法回收钌工艺流程^[27]

Fig.5 The process of Ru recovery by melt oxidation distillation

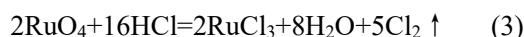
KOH/KNO_3 作碱熔剂时钌回收率更高，其发生的反应如下：



氧化蒸馏过程同样是熔融氧化蒸馏法的关键步骤，采用的氧化剂有 $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MnO}_2 + \text{HCl}$ 和 $\text{KMnO}_4 + \text{NaBiO}_3$ 等，其中较广泛采用的氧化剂为 $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ，其反应如下：



吸收过程的反应如下：



熔融氧化蒸馏法工艺步骤较长，工艺过程中的熔融方式、熔融温度、升温程序、溶剂种类以及氧化剂种类等因素的改变均会对钌回收率产生影响，经过研究人员多年的探索，明确了各个工段的操作参数使得该工艺成熟、钌产品的回收率和质量相对稳定。该工艺钌的回收率一般可以达到 90% 以上。刘化章等^[28]对 Ru/AC 催化剂首先采用盐酸浸泡去除杂质，过滤后将含钌的废渣在 800°C 焙烧 10 h，得到的固体加入 KOH 和 KNO_3 于 650°C 熔融 1 h。然后洗涤过滤后滤渣加入 NaClO ，在 60°C 下恒温氧化 0.5 h，再缓慢加入浓硫酸进行减压蒸馏，采用盐酸吸收，得到 RuCl_3 成品，该过程钌回收率 94.6%。

3.2 经济性分析

钌属于贵金属，钌基催化剂的成本相对传统汞催化剂也较高，评估催化剂的经济性是钌催化剂乙

炔氢氯化工业化应用的关键。假设某一氯碱厂要求乙炔氢氯化 VCM 产率为 40 万吨/年, 催化剂的平均产能为 $1.5 \text{ kg}_{\text{vcm}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 寿命为 12 个月, 则需要催化剂为 310 t/年。同时假设钌催化剂负载量为 0.2%, 配体/离子液体负载量为 5%, 钌单价为 74.5 元/g (2021/1/4 价格), 配体价格 1 元/g(均价), 活性炭为 40 元/kg(均价), 则催化剂单价为 23.9 万元/t, 生产 VCM 的成本为 185 元/t。若考虑催化剂回收, 催化剂使用一年内钌流失 5%, 回收率为 90%, 最终钌可回收 1.71 kg/t, 对应价格约为 12.7 万元/t。钌回收费用为 8 万元/t, 则钌催化剂的综合成本为 19.2 万元/t, 生产 VCM 的成本为 148.8 元/t。

若相同条件采用金催化剂, 其金负载量为 0.1%, 配体/离子液体负载量为 5%, 金单价为 375 元/g, 配体价格 1 元/g(均价), 活性炭为 40 元/kg(均价), 则催化剂单价为 46.5 万元/t。同样考虑催化剂流失及回收损失, 最终金可回收为 32 万元/t。金回收费用为 5 万元/t 催化剂, 则金催化剂的综合成本为 19.5 万元/t, 生产 VCM 的成本为 151 元/t。对比两者可以看出, 金催化剂一次性投入成本较高, 但考虑回收及回收成本则两种催化剂生产 VCM 的成本相差不大。若催化剂运行寿命延长则会大大降低催化剂生产 VCM 成本, 也就相应提高催化剂的使用优势。

目前工业采用低汞催化剂, 催化剂成本仅 5 万元/t, 生产 VCM 的成本仅约 50 元/t。可以看出贵金属催化剂的普遍问题在于成本较高, 即使采用催化剂回收工艺, 也无法大幅度降低成本, 因此提高催化剂使用寿命, 降低回收成本是催化剂工业化面临的主要问题。

4 结语与展望

鉴于汞对人身和环境的危害, 开发无汞催化剂是保障电石法 PVC 可持续发展的必要前提。国内众多科研机构及企业大力推进无汞催化剂的研发和工业化侧线测试, 取得可观结果。其中贵金属催化剂由于较高活性和稳定性, 被认为是最具工业化应用前景的催化剂体系, 尤其是金催化剂已被广泛进行工业测试。然而较高成本及稳定性问题成为金催化剂工业应用的主要问题, 开发其他金属寻求更多可替代催化剂尤为重要。

钌催化剂价格比金略低且活性可观, 近年来得到较多关注, 然而钌本身的催化活性无法满足工业化应用要求。通过改性以提高催化剂活性和稳定性

是钌催化剂研发的重要方向。改性手段包括载体改性、添加金属助剂、添加配体及添加离子液体, 其中添加离子液体能够显著提高催化活性和稳定性, 提高了钌催化剂工业化应用的可能性。通过工业化测试结果可知, 钌催化剂工业化具有一定优势, 然而放大问题较多还需进一步研究。

钌资源稀缺, 价格高昂, 因此作为催化剂使用必须考虑贵金属回收问题。目前钌炭催化剂主要采用熔融氧化蒸馏法进行回收, 该工艺成熟, 但处理步骤较多, 回收成本略高。与 Au 基催化剂相比较而言, 钌催化剂一次性投入成本低, 然而生产 VCM 的成本相差不大, 因此提高钌基催化剂的使用寿命同时降低回收成本是提高钌基催化剂工业化应用优势的关键。

参考文献:

- [1] 乔贤亮, 关庆鑫, 李伟. 乙炔氢氯化无汞催化剂研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2019, 49(11): 1385-1400.
QIAO X L, GUAN Q X, LI W. Research progress on mercury-free catalysts for acetylene hydrochlorination [J]. Science China Chimica, 2019, 49(11): 1385-1400.
- [2] 代元元, 李杰, 王志文, 等. 乙炔氢氯化反应无汞贵金属催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(2): 813.
DAI Y Y, LI J, WANG Z W, et al. Research progress of mercury-free noble metal catalysts for acetylene hydrochlorination [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(2): 813.
- [3] 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.
- [4] YE L, DUAN X P, WU S, et al. Self-regeneration of Au/CeO₂ based catalysts with enhanced activity and ultra-stability for acetylene hydrochlorination [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 914.
- [5] ZHAO J, WANG S S, WANG B L, et al. Acetylene hydrochlorination over supported ionic liquid phase (SILP) gold-based catalyst: Stabilization of cationic Au species via chemical activation of hydrogen chloride and corresponding mechanisms [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(2): 334-346.
- [6] JOHNSTON P, CARTHEY N, HUTCHINGS G J. Discovery, development, and commercialization of gold catalysts for acetylene hydrochlorination [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(46): 14548-14557.

- [7] ZHU M Y, KANG L H, SU Y, et al. MCl_x (M = Hg, Au, Ru; x = 2, 3) catalyzed hydrochlorination of acetylene - A density functional theory study [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2013, 91(2): 120-125.
- [8] PU Y F, ZHANG J L, YU L, et al. Active ruthenium species in acetylene hydrochlorination [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 488: 28-36.
- [9] LI G B, LI W, ZHANG H Y, et al. Non-mercury catalytic acetylene hydrochlorination over Ru catalysts enhanced by carbon nanotubes [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(12): 9002.
- [10] WANG B L, YUE Y X, WANG S S, et al. Constructing and controlling ruthenium active phases for acetylene hydrochlorination [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(73): 10722-10725.
- [11] XU N, ZHU M Y, ZHANG J L, et al. Nitrogen functional groups on an activated carbon surface to effect the ruthenium catalysts in acetylene hydrochlorination [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(105): 86172-86178.
- [12] WANG X L, LAN G J, CHENG Z Z, et al. Carbon-supported ruthenium catalysts prepared by a coordination strategy for acetylene hydrochlorination [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(11): 1683-1691.
- [13] SHANG S S, ZHAO W, WANG Y, et al. Highly efficient Ru@IL/AC to substitute mercuric catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(5): 3510.
- [14] HAN Y, ZHANG H Y, LI Y, et al. Ruthenium catalyst coordinated with [N4444]⁺[PF₆⁻] ionic liquid for acetylene hydrochlorination [J]. *Catalysis Today*, 2020, 355(S1): 205.
- [15] 司建鑫, 王璐, 闫海军, 等. 离子液体在乙炔氯化合成氯乙烯中的应用进展 [J]. *石油化工*, 2020, 49(10): 1028-1033.
- SI J X, WANG L, YAN H J, et al. Application of ionic liquids in hydrochlorination of acetylene to synthesize vinyl chloride [J]. *Petrochemical Technology*, 2020, 49(10): 1028-1033.
- [16] ZHANG J L, SHENG W, GUO C L, et al. Acetylene hydrochlorination over bimetallic Ru-based catalysts [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(43): 21062.
- [17] ZHANG H Y, LI W, JIN Y H, et al. Ru-Co(III)-Cu(II)/SAC catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 189: 56-64.
- [18] JUN Y H, LI G B, ZHANG J L, et al. Effects of potassium additive on the activity of Ru catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(47): 37774.
- [19] LI J, ZHANG H Y, CAI M, et al. Enhanced catalytic performance of activated carbon-supported Ru-based catalysts for acetylene hydrochlorination byazole ligands [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 592: 117431.
- [20] LI H, WU B T, WANG F M, et al. Achieving efficient and low content Ru-based catalyst for acetylene hydrochlorination based on N,N'-dimethylpropyleneurea [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(18): 4090-4099.
- [21] LI X, ZHANG H Y, MAN B C, et al. Synthesis of vinyl chloride monomer over carbon-supported tris-(triphenylphosphine) ruthenium dichloride catalysts [J]. *Catalysts*, 2018, 8(7): 276.
- [22] LI Y, DONG Y Z, LI W, et al. Improvement of imidazolium-based ionic liquids on the activity of ruthenium catalyst for acetylene hydrochlorination [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 443: 220-227.
- [23] CAI M, ZHANG H Y, MAN B C, et al. Synthesis of a vinyl chloride monomer via acetylene hydrochlorination with a ruthenium-based N-heterocyclic carbene complex catalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(11): 3552.
- [24] 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]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(11): 1770-1781.
- [25] LI J, ZHANG H Y, LI L F, et al. Synergistically catalytic hydrochlorination of acetylene over the highly dispersed Ru active species embedded in P-containing ionic liquids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(27): 10173-10184.
- [26] 王小艳, 王小昌, 李国栋. 乙炔氯化钌基催化剂的研究与进展 [J]. *中国氯碱*, 2020(10): 8-11.
- WANG X Y, WANG X C, LI G D. Research and progress of acetylene hydrochlorination ruthenium catalysts [J]. *China Chlor-Alkali*, 2020(10): 8-11.
- [27] 殷耀锋, 王欢, 贺小塘, 等. 从失效催化剂中回收钌的研究进展 [J]. *贵金属*, 2018, 39(S1): 172-176.
- YIN Y F, WANG H, HE X T, et al. Research progress in recovery of ruthenium from spent catalyst [J]. *Precious Metals*, 2018, 39(S1): 172-176.
- [28] 刘化章, 岑亚青, 韩文峰, 等. 一种活性炭负载的钌催化剂的回收方法: CN200610052073.0 [P]. 2006-12-06.
- LIU H Z, CEN Y Q, HAN W F, et al. A method of recovering of ruthenium catalysts supported on activated carbon: CN200610052073.0 [P]. 2006-12-06.