

氯化氢催化氧化制氯气的研究进展

辛旭¹, 黄雅琦¹, 刘佳慧¹, 卢信清¹, 马睿¹, 朱伟东¹, 周黎旸², 傅仰河^{1*}

¹浙江师范大学含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

²巨化集团有限公司, 浙江 衢州

Email: yhf@zjnu.cn

收稿日期: 2021年3月19日; 录用日期: 2021年4月2日; 发布日期: 2021年4月15日

摘要

在众多涉氯化工过程中, 氯原子利用率较低, 导致产生大量副产氯化氢制约行业发展。氯化氢催化氧化循环制氯气, 是一个低能耗、高效率、环境友好可解决大量副产氯化氢的有效途径。本文综述了Deacon催化剂的发展历程, 以及不同Deacon催化剂的作用机理。虽然Ru基催化剂已在工业上实现大规模应用, 但是如何提高催化剂稳定性, 和降低催化剂成本, 仍是未来需要重点研究的方向。

关键词

Deacon反应, 氯化氢, 催化氧化, 氯气, 反应机理

Recent Progress in Catalytic Oxidation of Hydrogen Chloride into Chlorine

Xu Xin¹, Yaqi Huang¹, Jiahui Liu¹, Xinqing Lu¹, Rui Ma¹, Weidong Zhu¹, Liyang Zhou², Yanghe Fu^{1*}

¹Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials,

Institution of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

²Juhua Group Corporation, Quzhou Zhejiang

Email: yhf@zjnu.cn

Received: Mar. 19th, 2021; accepted: Apr. 2nd, 2021; published: Apr. 15th, 2021

Abstract

In many chlorine-related chemical processes, the low utilization of chlorine atoms with a large

*通讯作者。

文章引用: 辛旭, 黄雅琦, 刘佳慧, 卢信清, 马睿, 朱伟东, 周黎旸, 傅仰河. 氯化氢催化氧化制氯气的研究进展[J]. 物理化学进展, 2021, 10(1): 1-8. DOI: 10.12677/japc.2021.101001

amount of hydrogen chloride as the by-product restricts the development of the chemical industry. Therefore, how to efficiently recover chlorine resources is an urgent issue for the chlorine-related industry. The catalytic oxidation of hydrogen chloride into chlorine, as the Deacon process, is an effective way to solve this issue with low energy consumption, high efficiency and environmental friendliness. In this paper, the development of Deacon catalysts is reviewed, and their reaction mechanisms are also discussed. Ru-based catalysts have been used on a large scale in industry, but how to improve catalyst stability and reduce catalyst cost is still the key research direction for the future.

Keywords

Deacon Reaction, Hydrogen Chloride, Catalytic Oxidation, Chlorine, Reaction Mechanism

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

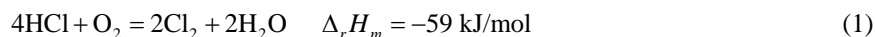


Open Access

1. 引言

氯气是制造重要工业化学品和消费品的关键组成部分。广泛应用于无机非金属氧化物、金属氧化物、硅材料、光气、氯代烃、氯代芳烃等化工生产过程[1]。但是在许多含氯有机反应过程中，氯原子利用率较低，产生大量副产物盐酸，甚至有三分之一氯气衍生产品中不含氯，氯原子利用率为 0，最具代表性的例子是异氰酸酯(TDI)的生产，它是聚氨酯(PU)生产中的关键前体。在光气化步骤中，每摩尔 TDI 产生 4 摩尔氯化氢[2]，聚碳酸酯(PC)的生产也是如此。虽可将副产氯化氢用来生产聚氯乙烯(PVC)，但市场对 PVC 的需求远低于 PC 和 PU，因此 PVC 业务无法吸收不断增加的大量氯化氢，而直接中和和生产盐酸也被认为是没有吸引力的解决方法[3] [4]，所以采用何种方法处理过量的副产氯化氢，并对氯化氢进行增值，成为亟需解决的问题[5]。

将副产物氯化氢转化为氯气，实现氯资源循环利用是解决氯化氢排放、回收和利用最有效、最经济、最环保的方法。相比于电解法和直接氧化法的缺点，催化氧化法由于其低能耗、设备简易、环境友好等特点脱颖而出，特别是近年来，一直是研究的热点[6]，而且工业 Cl_2 生产本就始于一种催化过程。催化氧化法指的是 HCl 在催化剂的作用下生成 Cl_2 和 H_2O 的方法，化学方程式如下：



早在 1774 年，Carl Scheele 通过氧化含有大量 MnO_2 的盐酸溶液来制造氯气[7]，同时形成 MnCl_2 。随后 Walter Weldon 在 1866 年改进了这一过程，包括在氧气和石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)存在的情况下增加了再生金属氧化物的步骤，尽管如此，大约一半的氯原子以 CaCl_2 的形式被浪费。大约在 1870 年，化学家 Henry Deacon 和 Ferdinand Hurter 建立了第一个催化工艺，通过 CuCl_2 /浮石上的氯化氢与氧气的氧化反应在流化床上实现较大规模生产氯气。此后，一系列 HCl 催化氧化工艺被开发，最具代表性的有 Shell 工艺、MT-Chlor 工艺、住友工艺等等[8] [9]。20 世纪初日本住友化学株式会社和德国 Bayer 公司相继开发出 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -rutile、 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ -cassiterite 催化剂，使反应温度降至 573 K，转化率提高到 90%~95%，才使 Deacon 过程真正进入了工业化时代。住友化学于 2002 年建立了一座年产 10 w 吨的工厂，随后在全球范围内又增设了三座工厂。而 Bayer 的技术也已经成功进行了试验，并已准备好在大型氯气回收设施中应用。从广义上讲，Ru 基催化剂满足了长期的工业需求，可以依靠此法代替电解法来大规模回收氯气[10]。

以下介绍几种最具代表性的 Deacon 催化剂，并对它们的反应机理做了讨论。

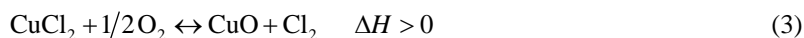
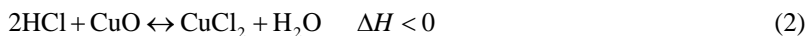
2. Cu 基催化剂

2.1. Cu 基催化剂介绍

Henry Deacon 于 1870 提出 Deacon 过程，使用 CuO/CuCl₂ 做为催化剂，由于过高的活化势垒，所以需要较高的反应温度(700 K)，而 CuCl₂ 的熔点为 770 K，这就导致 CuCl₂ 挥发，活性组分流失，催化剂的稳定性下降、寿命缩短，而 CuCl₂ 又是一种腐蚀性极强的物质，所以在反应装置，和管道选材上，存在极大的挑战；氯化氢氧化反应又是一个放热反应，所以导致反应在 700 K 下的平衡转化率只有 70%~80% [4] [11] [12]。基于以上 CuO/CuCl₂ 催化剂存在的问题，科学家一直在寻求改进的方法[13]，直到 20 世纪 60 年代，Shell 公司在流化床上使用改进的 Cu 基催化剂—CuCl₂-KCl/SiO₂ 应用在 Deacon 反应中，所用载体 SiO₂ 具有大比表面积和大的孔容，由于 KCl 可以和 CuCl₂ 形成熔融盐，使反应可以在更低的温度下进行，减缓了活性组分的挥发，而且熔融盐在熔化时，可以极大的促进氧气的吸收，有利于反应的进行[10] [14]。使反应温度在 623 K，HCl 空速为 120 L·(kg·h)⁻¹ 时，转化率可达 77%，经 1000 个小时试验后，催化剂活性没有下降，其 CuCl₂ 的流失量只有 0.5% [15]。在 Hammes、Markus 等人的研究中，通过向 Cu 基催化剂中添加 Nb，形成 NbCu₁₀Ti₈₉O_x 的催化剂具有最高的 Cl₂ 时空收率，动力学测试表明 Nb 的加入可降低反应表观活化能，在过量的氧气条件下会降低 Cu 的损失，从而延长催化剂的寿命[16] [17]；除了上述在催化剂中添加助剂和掺杂的方法以外，Cecilia Mondelli 等人的研究发现 CuAlO₂ 型铜铁矿相比于 CuAl₂O₄、Cu_{0.5}Al₂O₄、Cu_{0.5}K_{0.1}Al₂O₄ 和 CuO/α-Al₂O₃ (20 wt% Cu) 具有较高的稳定性，该催化剂在 653 K 下，可在 1000 h 内保持稳定，这归因于在反应进程中，CuAlO₂ 会转变为更稳定的 CuAl₂O₄，阻碍了 Cu 的挥发，增强了催化剂的稳定性。Cu 基催化剂虽问世 150 余年，虽经不断改进和完善催化剂的性能，但却没有真正解决受限平衡转化率、收率低、和活性组分流失等问题。

2.2. Cu 基催化剂反应机理

HCl 和 O₂ 在 Cu 基催化剂上的反应遵循 Marsvan Krevelen 机理，并分为两个步骤，首先 HCl 将 CuO 还原为 CuCl₂，在此期间水作为副产物生成，该氯化过程是放热的(方程式(2))；在第二步中，CuCl₂ 被氧分子氧化生成 CuO 并释放出所需的 Cl₂，从而结束催化循环(方程式(3)) [12]，该脱氯步骤是吸热的。正是由于脱氯步骤的温度要达到 700 K，才使 Cu 基 Deacon 催化剂的反应温度设定在较高的温度，而 HCl 氧化反应又是一个放热反应，所以导致 HCl 的平衡转化率偏低，而且高的反应温度使活性组分 CuCl₂ 容易挥发，催化剂稳定性下降[10] [11]。



3. Cr 基催化剂

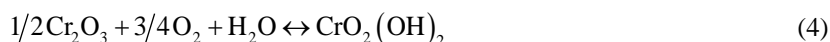
3.1. Cr 基催化剂介绍

基于 Cu 基催化剂存在的问题，1980 年三井化学在流化床反应器中使用 Cr₂O₃/SiO₂ 催化剂建立了 MT-Chlor 工艺，反应设备较为简单，且反应条件下催化剂不被熔化，无需经历铜基催化剂的氯化物-氧化物反应循环。与 Shell-Chlor 法相比，催化剂的稳定性大大提高了，但该工艺依旧存在活性组分 Cr 挥发流失的情况，使催化剂严重失活[10]。后经 Javier Pérez-Ramírez 等人的研究发现，对于 Cr₂O₃ 来说，SiO₂ 是相比于 Al₂O₃ 和 TiO₂ 更好的载体，因为它有利于 Cr₂O₃ 形成纳米颗粒，而不是不稳定的铬酸盐，而 Cr

的流失是由于在反应中原位生成的挥发性 CrO_2Cl_2 物种, 使得催化剂严重失活[18]。虽然 Cr 基催化剂的反应设备简单, 相比于 Cu 基催化剂稳定性也有了一定程度的提高, 但依然存在活性组分流失的问题, 再加上铬的毒性较大, 在一定程度上使其在工业上的应用受到限制。

3.2. Cr 基催化剂反应机理

在反应过程中, 氧化还原循环在 Cr_2O_3 的表面上发生: Cr^{3+} 被气相 O_2 氧化为 Cr^{5+} 和 Cr^{6+} 物种, 它们与 HCl 反应生成 Cl_2 和 H_2O , 因此重新转化为 Cr^{3+} [19] [20] [21]。根据 XPS 和 H_2 -TPR 的结果表明, Cr^{3+} 物种本身不能氧化 HCl , 而 Cr^{6+} 具有催化活性, 其主要以 CrO_3 , $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 和 CrO_2Cl_2 的形式在反应过程中存在, 但后两者非常不稳定, 极易挥发, 造成 Cr 的流失[22]。673 K 下, Cr^{3+} 与 O_2 、 H_2O 生成 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, 以及在 408~458 K 温度范围之间 Cr^{6+} 与 H_2O 生成 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (方程式(4)和(5)); CrO_2Cl_2 是 HCl 与表面的 CrO_3 在 403 K 下反应生成的气态产物(方程式(6))。在 O_2 存在的条件下, CrO_2Cl_2 可以分解为铬酸盐和 Cl_2 , 所以高的 O_2 进料浓度会减少 CrO_2Cl_2 形式的 Cr 损失[18]。



4. Ru 基催化剂

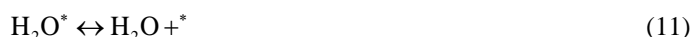
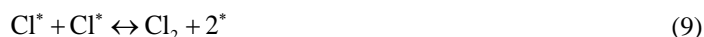
4.1. Ru 基催化剂介绍

虽然自从 Henry Deacon 提出 Deacon 过程已近 150 余年, 但所有的 Deacon 催化剂都因寿命短和环境问题以失败告终, 直到最近住友化学开发了一种低能耗, 绿色环保的工艺, 使用 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 用于将氯化氢催化氧化为氯气。特别是与 Cu 基催化剂相比, 该催化剂具有极强的催化活性和热稳定性, 另外, 通过加入二氧化硅改性的 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂, 可以防止 RuO_2 的烧结从而显示出更高的热稳定性。在该工厂中, HCl 转化率在两年内保持在 85% 以上[10]。值得注意的是, 早在 60 年代, Shell 公司就已经在 SiO_2 载体上引入了 Ru 基催化剂, 这些催化剂具有令人惊奇的惰性, 使用锐钛矿型 TiO_2 的 Ru 基催化剂催化活性也偏低[12], 可见载体的选择对催化剂的性能有着巨大的影响, 通过透射电子显微镜(TEM)发现, RuO_2 在金红石型 TiO_2 上外延生长为一层薄膜; 而在锐钛矿型 TiO_2 上, RuO_2 以分布均匀的颗粒形式存在。薄膜状 RuO_2 形态可实现最大的金属分散度, 另外, 薄膜状 RuO_2 与载体的紧密接触加强了催化剂结构稳定性, 使 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-R}$ 成为耐用的催化剂, 尽管如此, 如前面所述, 长期使用仍需要加入添加剂。住友化学的 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-R}$ 催化剂选择添加 SiO_2 , Bayer 公司的 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ 催化剂使用 Al_2O_3 , 来阻碍 RuO_2 的团聚和烧结行为[12] [22]。Ru 基催化剂拥有较高的稳定性和催化活性, 在氯化氢氧化制氯气中得到了大规模的应用。从广义上讲, 钌基催化剂满足了长期的工业需求, 使 Deacon 过程真正进入到了工业化时代[23] [24], 但 Ru 基催化剂也存在催化剂成本高和投资大的缺点, 因此开发非贵金属 Deacon 催化剂替代 Ru 基催化剂, 是 Deacon 工艺发展的必经之路。

4.2. Ru 基催化剂反应机理

不同于 Cu 基催化剂的反应机理, 晶格氧参与反应, CuCl_2 或 CuO 为活性相, 遵循 Marsvan Krevelen 机理。 HCl 和 O_2 在 RuO_2 (110)晶面上的反应符合 Langmuir-Hinshelwood 机理[13] [25], 并可以分为 5 个步骤: O_2 和 HCl 都吸附在配位不饱和的(5 配位) 1f-cusRu 位点上; O_2 吸附解离为顶部氧原子 O_{ot} (方程式(7)); HCl 解离的 H 原子与 O_{ot} 结合生成 $\text{O}_{\text{ot}}\text{H}$ 和 Cl_{ot} (方程式(8)); 之后相邻的 Cl_{ot} 重组生成 Cl_2 , 并迅速

释放到气相当中(方程式(9)), 并且本步骤的活化能最大; H 原子转移, 表面羟基重组生成了 H₂O (方程式(10)); 水分子脱附生成活性位点(方程式(11)), 继续循环[3] [13]。可见, RuO₂ 表面的配位不饱和的 Ru 位点为反应活性位点, 虽然 Cl 原子重组步骤的活化能最大, 但根据 Langmuir-Hinshelwood 双分子吸附机理, 弱吸附物种的吸附是反应的决速步骤[26], 所以在此反应中, 氧气的吸附步骤为决速步。



5. Ce 基催化剂

5.1. Ce 基催化剂介绍

上文已经介绍了 Ru 基催化剂在低温下有优异稳定性和催化活性, 并已经实现了工业化, 但其也存在活性组分烧结催化剂失活和催化剂成本高等问题, 相比于 Ru 基催化剂, Ce 基催化剂在较宽的温度范围内有着优异的催化活性和稳定性, 而且价格较低, 有着明显的经济效益, 所以 Ce 基催化剂被认为是可替代 Ru 基催化剂的良好选择[27] [28]。CeO₂ (萤石结构) [29] 在众多科学领域应用的原因是在其氧化还原过程中[30], 它既是催化剂又是助催化剂。CeO₂ 的成功源于容易产生氧空位, 促进氧物种的活化和运输, 所以 CeO₂ 可用在 HCl 的催化氧化制 Cl₂ 过程中。为了实现该体系的放大, Javier Pérez-Ramírez 等人对 CeO₂ 进行了 TiO₂、Al₂O₃ 和 高低比表面积 ZrO₂ 作为载体的负载, 之后进行了等温的小试活性测试, 得到了 CeO₂/ZrO₂ 的活性远大于 CeO₂/Al₂O₃ 且大于 CeO₂/TiO₂, 而且从动力学研究的结果表明 CeO₂/ZrO₂ 的活化能最低。与纯相 CeO₂ 相比, 其转化率对 O₂ 分压的依赖关系大致相同, 在 3 mm 颗粒上的催化剂中试结果表明, 该催化剂在 700 h 内的反应中表现出优异的稳定性, 并通过一系列表征说明了 CeO₂/ZrO₂ 相对优异催化活性的原因。ZrO₂ 作为催化剂载体时, 可稳定 CeO₂ 的纳米结构, Zr 掺杂进入 CeO₂ 的晶格, 形成 Ce-Zr 混合氧化物相, 可高度分散 Ce 并改善其氧化性能, 而且可降低催化剂的吸氯量。研究发现, CeO₂/ZrO₂ 上未发现 CeO₂ 纳米颗粒; 而 CeO₂ 主要以纳米颗粒形式均匀分布在 Al₂O₃ 的表面, 尽管 CeO₂ 在 Al₂O₃ 上以纳米颗粒的形式高度分散, 但这种催化剂的活性较差; CeO₂/TiO₂ 上的 CeO₂ 存在形式为较大的颗粒, 可能是由于在煅烧过程中结构坍塌和剧烈烧结所致。综上, CeO₂/ZrO₂ 在较宽的温度范围内有着较高的催化活性, 并且市场价格较为低廉, 是 Ru 基催化剂的一种可靠替代品[31]。

5.2. Ce 基催化剂反应机理

根据 Amrute 等人的催化剂测试、稳态动力学、和密度泛函(DFT)模拟的综合研究, 揭示了对块状 CeO₂ 上 HCl 氧化过程的机理, CeO₂ 中的氧空位在催化反应中起着至关重要的作用, 其较高的反应温度和优异的耐氯性, 都与其有关。HCl 和 O₂ 在其表面的具体反应步骤如下:





首先, HCl 和 O₂ 在 CeO₂ 表面的反应从表面碱性中心(晶格氧原子 O_{lat})开始, HCl 吸附在 CeO₂ 表面并解离, H 与 O_{lat} 形成 O_{lat}H, Cl 原子占据一个表面氧空位形成 Cl□, 这个过程中 HCl 的吸附放热为 2.84 eV (方程式(12)); 第二步, 另一个表面吸附的 HCl 中的 H 与 O_{lat}H 生成 H₂O_{lat}, Cl 原子则留在了配位不饱和的 Ce 位点上, 形成 Cl^{*}, 此步骤也是放热, 但仅仅放出 0.29 eV (方程式(13)); 第三步, 外部 Cl 原子把 H₂O_{lat} 推出晶格, 随后占据新生成的氧空位, 形成 Cl□, 此步骤几乎没有热量变化(方程式(14)); 第四步, 次表面的 O 将氧空位处的 Cl□ 推至表面, 形成 Cl^{*}, 此步骤需要的能量最大, 为 2.15 eV (方程式(15)); 第五步, 此步骤为再氧化步, O₂ 吸附在外表面相邻的氧空位处形成 O_{lat}, 并释放 3.4 eV 热量(方程式(16)); 第六步, 外部 Cl^{*} 重组形成 Cl₂ 并释放到气相中, 所需能量为 1.42 eV (方程式(17)), 至此完成所有步骤[32]。

6. 总结与展望

由于工业产生氯化氢的速度远超氯化氢的消耗速度, 所以产生大量副产氯化氢, 制约众多涉氯企业发展, 使得如何处理大量氯化氢成为亟需解决的问题。催化氧化法相比于电解法和无机物氧化法, 由于其高效率和环境友好等特点, 被称为未来氯化氢循环制氯的最有效解决方案。但自 Henry Deacon 提出 Deacon 过程以来, Cu 基和 Cr 基催化剂都由于其活性组分挥发, 导致催化剂寿命短, 在工业应用上都未取得成功; 而最近住友化学株式会社和 Bayer 公司开发的 RuO₂/TiO₂-R 和 RuO₂/SnO₂ 催化剂已经在工业上取得了大规模应用, 并在添加了 SiO₂ 和 Al₂O₃ 之后, 催化剂的可在数千个小时内保持稳定。即使如此, Ru 基催化剂的研究依旧没有停滞, Cu 基、Ce 基等 Deacon 催化剂的研究也很热门, 高活性和高稳定性的前提下, 寻求更有经济效益的催化剂将是科学家们的目标, 我国的氯化氢循环制氯工艺仍任重而道远。

基金项目

浙江省重点研发计划项目(2019C03118); Zhejiang Provincial Key R&D Project (2019C03118)。

参考文献

- [1] Teschner, D., Farra, R., Yao, L., Schlögl, R., Soerijanto, H., Schomäcker, R., Schmidt, T., Szentmiklósi, L., Amrute, A.P., Mondelli, C., Pérez-Ramírez, J., Novell-Leruth, G. and López, N. (2012) An Integrated Approach to Deacon Chemistry on RuO₂-Based Catalysts. *Journal of Catalysis*, **285**, 273-284. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.039>
- [2] Till, Z., Varga, T., Réti, J. and Chován, T. (2017) Optimization Strategies in a Fixed-Bed Reactor for HCl Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56**, 5352-5359. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00750>
- [3] López, N., Gómez-Segura, J., Marín, R.P. and Pérez-Ramírez, J. (2008) Mechanism of HCl Oxidation (Deacon Process) over RuO₂. *Journal of Catalysis*, **255**, 29-39. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.020>
- [4] Pérez-Ramírez, J., Mondelli, C., Schmidt, T., Schlüter, O.F.K., Wolf, A., Mleczko, L. and Dreier, T. (2011) Sustainable Chlorine Recycling via Catalysed HCl Oxidation: From Fundamentals to Implementation. *Energy & Environmental Science*, **4**, 4786-4799. <https://doi.org/10.1039/c1ee02190g>
- [5] Zhang, J. (1998) Technology Progress of Hydrogen Chloride Catalytic Oxidation. *China Chlor-Alkali*, **5**, 6-10.
- [6] Motupally, S., Mah, D.T., Freire, F.J. and Weidner, J.W. (1998) Recycling Chlorine from Hydrogen Chloride: A New and Economical Electrolytic Process. *Electrochemical Society Interface*, **7**, 32-36.
- [7] Davy, H. (1811) On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **101**, 155-162. <https://doi.org/10.1098/rstl.1811.0008>
- [8] 常培廷, 胡刚石, 韩明汉, 吴勤, 魏飞, 金涌. 两段循环流化床中氯化氢催化氧化制氯气[J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 47-50.
- [9] Tseng, H.H., Wey, M.Y. and Liang, Y.S. (2003) Catalytic Removal of SO₂, NO and HCl from Incineration Flue Gas over Activated Carbon-Supportde Metal Oxides. *Carbon*, **41**, 1079-1085.

- [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00017-4)
- [10] Seki, K. (2010) Development of RuO₂/Rutile-TiO₂ Catalyst for Industrial HCl Oxidation Process. *Catalysis Surveys from Asia*, **14**, 168-175. <https://doi.org/10.1007/s10563-010-9091-7>
- [11] Hisham, M.W.M. and Benson, S.W. (1995) Thermochemistry of the Deacon Process. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 6194-6198. <https://doi.org/10.1021/j100016a065>
- [12] Over, H. (2012) Atomic-Scale Understanding of the HCl Oxidation over RuO₂, a Novel Deacon Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 6779-6792. <https://doi.org/10.1021/jp212108b>
- [13] Tian, X., Wang, S., Wang, Z.J., Wang, H., Zhou, Y., Zhong, H. and Mao, Y. (2020) Sustainable Utilization of Chlorine via Converting HCl to Cl₂ over a Robust Copper Catalyst. *Molecular Catalysis*, **492**, Article ID: 110977. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110977>
- [14] Pan, H.Y., Minet, R.G., Benson, S.W. and Tsotsis, T.T. (1994) Process for Converting Hydrogen Chloride to Chlorine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **33**, 2996-3003. <https://doi.org/10.1021/ie00036a014>
- [15] Wattimena, F. and Sachtler, W.M.H. (1981) Catalyst Research for the Shell Chlorine Process. *Study Surface Science Catalysis*, **7**, 816-827. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64695-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64695-9)
- [16] Hammes, M., Soerijanto, H., Schomäcker, R., Valtchev, M., Stöwe, K. and Maier, W.F. (2014) Niobium: Activator and Stabilizer for a Copper-Based Deacon Catalyst. *ChemCatChem*, **6**, 245-254. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300697>
- [17] Mondelli, C., Amrute, A.P., Schmidt, T. and Pérez-Ramírez, J. (2011) A Delafossite-Based Copper Catalyst for Sustainable Cl₂ Production by HCl Oxidation. *Chemical Communications*, **47**, 7173-7175. <https://doi.org/10.1039/c1cc11891a>
- [18] Amrute, A.P., Mondelli, C. and Pérez-Ramírez, J. (2012) Kinetic Aspects and Deactivation Behaviour of Chromia-Based Catalysts in Hydrogen Chloride Oxidation. *Catalysis Science & Technology*, **2**, 2057-2065. <https://doi.org/10.1039/c2cy20185b>
- [19] Weckhuysen, B.M. and Wachs, I.E. (1996) *In Situ* Raman Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: Reactivity Studies with Methanol and Butane. *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 14437-14442. <https://doi.org/10.1021/jp960543o>
- [20] Uhm, J.H., Shin, M.Y., Jiang, Z.D. and Chung, J.S. (1999) Selective Oxidation of H₂S to Elemental Sulfur over Chromium Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, 293-303. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00057-0)
- [21] Hsieh, M.C., Ge, Y., Kahn, H., Michal, G.M., Ernst, F. and Heuer, A.H. (2012) Volatility Diagrams for the Cr-O and Cr-Cl Systems: Application to Removal of Cr₂O₃-Rich Passive Films Onstainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **43**, 1187-1201. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9695-6>
- [22] Amrute, A., Mondelli, C., Schmidt, T., Hauert, R. and Pérez-Ramírez, J. (2013) Industrial RuO₂-Based Deacon Catalysts: Carrier Stabilization and Active Phase Content Optimization. *ChemCatChem*, **5**, 748-756. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200704>
- [23] Yao, Z. and Reuter, K. (2018) First-Principles Computational Screening of Dopants to Improve the Deacon Process over RuO₂. *ChemCatChem*, **10**, 465-469. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701313>
- [24] Mondelli, C., Amrute, A.P., Krumeich, F., Schmidt, T. and Pérez-Ramírez, J. (2011) Shaped RuO₂/SnO₂-Al₂O₃ Catalyst for Large-Scale Stable Cl₂ Production by HCl Oxidation. *ChemCatChem*, **3**, 657-660. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000424>
- [25] Hevia, M.A.G., Amrute, A.P., Schmidt, T. and Pérez-Ramírez, J. (2010) Transient Mechanistic Study of the Gas-Phase HCl Oxidation to Cl₂ on Bulk and Supported RuO₂ Catalysts. *Journal of Catalysis*, **276**, 141-151. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.009>
- [26] Teschner, D., Novell-Leruth, G., Farra, R., Knop-Gericke, A., Schlogl, R., Szentmiklosi, L., Gonzalez Hevia, M., Soerijanto, H., Schomäcker, R., Perez-Ramirez, J. and Lopez, N. (2012) *In Situ* Surface Coverage Analysis of RuO₂-Catalysed HCl Oxidation Reveals the Entropic Origin of Compensation in Heterogeneous Catalysis. *Nature Chemistry*, **4**, 739-745. <https://doi.org/10.1038/nchem.1411>
- [27] Sun, Y., Hess, F., Djerdj, I., Wang, Z., Weber, T., Guo, Y., Smarsly, B.M. and Over, H. (2020) sReactivation of CeO₂-Based Catalysts in the HCl Oxidation Reaction: *In Situ* Quantification of the Degree of Chlorination and Kinetic Modeling. *ChemCatChem*, **12**, 5511-5522. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000907>
- [28] Tian, X., Lin, B., Li, Y., Wang, S., Zhou, Y. and Zhong, H. (2020) CeO₂-MnOx Composite Loaded on Al₂O₃ as a Catalyst for HCl Oxidation. *Catalysis Science & Technology*, **10**, 4553-4561. <https://doi.org/10.1039/D0CY00849D>
- [29] Whittaker, E.J.W. (1964) Simple Procedures to a Hexagonal Unit Cell with a Volume Approximating 9000Å³ (Etringite) Demonstrates Tts Great Usefulness. *Mineralogical Magazine*, **35**, 554-555.

- <https://doi.org/10.1180/minmag.1965.035.271.15>
- [30] Zhou, F., Zhao, X., Xu, H. and Yuan, C. (2007) CeO₂ Spherical Crystallites: Synthesis, Formation Mechanism, Size Control, and Electrochemical Property Study. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 1651-1657. <https://doi.org/10.1021/jp0660435>
- [31] Moser, M., Mondelli, C., Schmidt, T., Girgsdies, F., Schuster, M.E., Farra, R., Szentmiklósi, L., Teschner, D. and Pérez-Ramírez, J. (2013) Supported CeO₂ Catalysts in Technical Form for Sustainable Chlorine Production. *Applied Catalysis B: Environmental*, **132-133**, 123-131. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.024>
- [32] Amrute, A.P., Mondelli, C., Moser, M., Novell-Leruth, G., López, N., Rosenthal, D., Farra, R., Schuster, M.E., Teschner, D., Schmidt, T. and Pérez-Ramírez, J. (2012) Performance, Structure, and Mechanism of CeO₂ in HCl Oxidation to Cl₂. *Journal of Catalysis*, **286**, 287-297. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.016>