

Ce基催化剂在HCl催化氧化中的研究进展

刘佳慧, 董方园, 朱百慧, 傅仰河*

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

收稿日期: 2023年2月22日; 录用日期: 2023年3月20日; 发布日期: 2023年3月27日

摘要

氯化学工业过程中会产生大量副产物氯化氢(HCl), 虽HCl存在工业用途, 但仍供过于求。从HCl中回收氯气(Cl₂)既可提高Cl原子的利用率, 又可减少HCl对环境的污染。多相催化氧化HCl (Deacon过程)是实现从HCl中回收Cl₂最为有效且经济的方法, 工业应用中的催化剂以Ru基催化剂居多, 但由于Ru稀缺的资源和高昂的成本, Ce基催化剂成为了可部分替代Ru基催化剂的理想选择。Ce除了具有丰富的矿产资源优势外, CeO₂在Ce³⁺/Ce⁴⁺之间还表现出较好的可逆氧化还原性能, 有利于促进催化氧化反应。但是, 进一步提高Ce基催化剂的催化活性仍是亟需解决的问题。本文主要综述了Ce基催化剂在HCl催化氧化中的最新研究进展, 介绍了如何提高Ce基催化剂的催化性能, 同时还阐述了Ce基材料的表面反应机理, 对未来Ce催化剂的发展进行了展望。

关键词

Deacon反应, Ce基催化剂, HCl, Cl₂

Research Progress of Ce-Based Catalysts in Catalytic Oxidation of HCl

Jiahui Liu, Fangyuan Dong, Baihui Zhu, Yanghe Fu*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Feb. 22nd, 2023; accepted: Mar. 20th, 2023; published: Mar. 27th, 2023

Abstract

A large number of by-products hydrogen chloride (HCl) is produced in the process of chlorine chemical industry. Although HCl has industrial uses, it is still in oversupply. Recovering chlorine

*通讯作者。

(Cl₂) from HCl can not only improve the utilization rate of Cl atoms, but also relieve the pollution of HCl to the environment. Heterogeneous catalytic oxidation of HCl is the most effective and economical method to recover Cl₂ from HCl, and the industrial application of catalysts is mostly based on Ru. However, due to the high cost of Ru, Ce-based catalysts have become an ideal choice to partially replace Ru-based catalysts. Besides its advantage of rich mineral resources, CeO₂ shows excellent reversible redox performance between Ce³⁺ and Ce⁴⁺, which is conducive to promoting catalytic oxidation. However, it is still an urgent problem to further improve the catalytic activity of Ce-based catalysts. In this paper, we mainly review the latest research progress of Ce-based catalysts in HCl catalytic oxidation, and introduce how to improve the catalytic performance of Ce-based catalysts. At the same time, we expound the surface reaction mechanism of Ce-based materials, and the future development of Ce-based catalysts is prospected.

Keywords

Deacon Reaction, Ce-Based Catalyst, HCl, Cl₂

Copyright © 2023 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

在以氯为基础的化学工业中,大量 HCl 副产物的处理已经成为一个具有挑战性且亟待解决的问题[1] [2]。工业中,三分之一的涉氯产品不含氯,例如,聚氨酯和聚碳酸酯是使用氯化学生产的代表性无氯最终材料,其中 HCl 不可避免地作为副产物产生且对 HCl 中和对环境和经济没有吸引力,因此回收使其转化为 Cl₂ 是利用副产物 HCl 的可持续策略[3] [4] [5] [6]。HCl 催化氧化为 Cl₂ (Deacon 过程)是一种实现可持续氯循环且环境友好的有效方法。该方法的核心是催化剂的选择,首次运用的催化剂可追溯到 1868 年负载在沸石上的 CuCl₂ 催化剂,但活性相的挥发导致的催化剂快速失活仍然是 Cu 基催化剂无法克服的问题[7] [8]。Mitsui Chemical 报道了将 Cr₂O₃/SiO₂ 催化剂(MT-工艺)应用于 HCl 氧化的进一步进展,然而此过程会导致有害 Cr(VI)化合物的释放[9]。

迄今为止,负载在金红石型 TiO₂ 和 SnO₂ 上的贵金属氧化物 RuO₂ 催化剂已分别由住友和拜耳在工业上应用[5] [6]。此外, IrO₂/TiO₂-金红石在该反应中也表现出了中等的催化性能[9]。然而, Ru 和 Ir 的价格昂贵且波动大,阻碍了它们在工业中的广泛应用[4]。因此,开发非贵金属氧化物催化剂使其部分替代 Ru 基催化剂的努力从未停止,例如 CuO [10] [11] [12]、CeO₂ [13] [14] [15]、CuCrO₂ [16]和 ZnCr₂O₄ [17]。其中,最近开发的 Ce 基催化剂引起了广泛的研究兴趣,由于丰富的矿产资源、较低的成本且在 Ce³⁺/Ce⁴⁺之间表现出较好的可逆氧化还原性能[18] [19], Ce 基催化剂成为了部分替代 Ru 基催化剂的理想选择[20] [21] [22] [23]。

本文主要综述了 Ce 基催化剂在 HCl 催化氧化中的最新研究进展,介绍了如何提高 Ce 基催化剂的催化性能,同时还阐述了 Ce 基材料的表面反应机理,对未来 Ce 催化剂的发展进行了展望。

2. Ce 基催化剂的最新研究进展

2.1. 形貌对 Ce 基催化剂的影响

2012 年, Amrute 等[24]结合催化剂活性测试、稳态动力学、表征和密度泛函理论(DFT)模拟,证实了 HCl 在块状 CeO₂上(图 1)氧化的可行性。由于其显著的活性和稳定性, CeO₂ 可成为 Ru 基催化剂的部

分替代品,用于工业氯循环中回收 HCl。对于已报道的 CuO 和 MnO₂ 催化剂,其暴露于富 O₂ 进料(O₂/HCl = 2)时会发生大量氯化[25] [26],而 CeO₂ 暴露于富含 O₂ 进料(O₂/HCl ≥ 0.75)后不会发生大量氯化且只在最外层含有氯,在化学计量或亚化学计量进料中才会形成氯化相(O₂/HCl ≤ 0.25)。DFT 模拟显示,尽管 Cl 和 O 对可用活性位点的竞争可能使再氧化成为速率决定步骤,但从空位到表面 Ce 原子的氯活化仍是最需要能量的步骤。目前的研究集中在开发一种合适的策略,使活性相在合适的载体上保持大块 CeO₂ 的催化性能,进而使 CeO₂ 获得更佳的活性与稳定性。

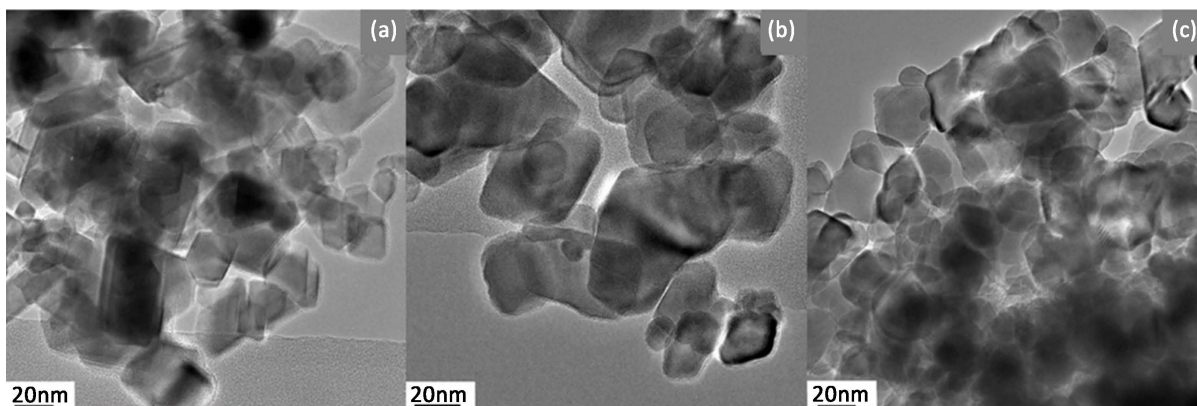
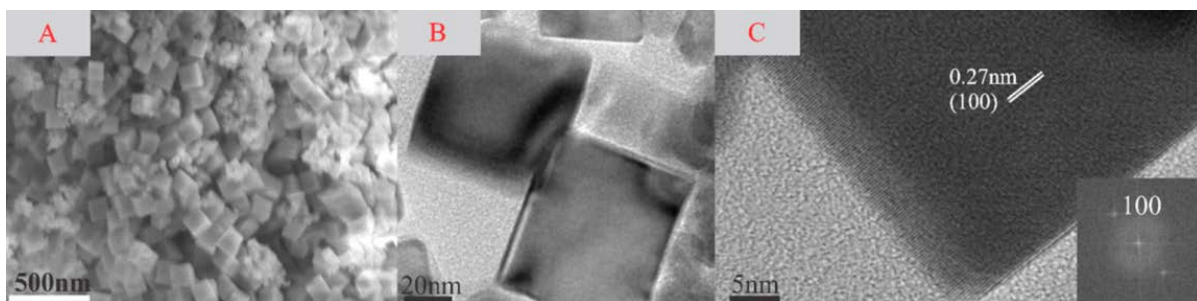


Figure 1. TEM: (a) fresh CeO₂, (b) and (c) CeO₂ after being treated for 3 h in the atmosphere of O₂/HCl = 2 (molar ratio) and O₂/HCl = 0 [24]

图 1. TEM: (a) 新鲜 CeO₂, (b) (c) 分别经过 O₂/HCl = 2 (摩尔比)、O₂/HCl = 0 的气氛处理 3 h 后的 CeO₂ [24]

李等[27]合成了如图 2 所示的具有择优取向面((100)、(111)、(110))的形状受控 CeO₂ 纳米颗粒(立方体、八面体、棒),研究了在两种反应条件下(苛刻: Ar:HCl:O₂ = 6:2:2,温和: Ar:HCl:O₂ = 7:1:2)的活性与稳定性。在催化研究中使用形状可控的 CeO₂ 纳米粒子,可以将活性(以及稳定性)与特定的表面结构相关联。实验结果显示,活性和稳定性都是结构敏感的,且 Ce 基催化剂的稳定性受到整体氯化作用的影响[24] [28]。就时空产率(STY)而言,CeO₂ 纳米棒的活性最佳,其次是立方体,最后是八面体。这一趋势与完全储氧能力(OSCc)相一致[29] [30] [31] [32],表明观察到的活性 STY 与 OSCc 之间的相关性。在温和的反应条件下,三种形貌稳定性均较好;在苛刻的反应条件下棒状仍然稳定,而立方体和八面体因形成水合 CeCl₃ 都不稳定。因此,形状受控 CeO₂ 颗粒的稳定性也与暴露的晶面相关:暴露(110)晶面的 CeO₂ 纳米棒比分别具有(111)和(100)晶面的八面体和立方体稳定得多。该课题组还研究了在形状可控的纳米 CeO₂ 上 HCl 氧化反应的动力学。三种形貌 CeO₂ 在 O₂ 中的反应级数皆为正:棒状(0.26)、立方体(0.27)和八面体(0.32)。CeO₂ 立方体和棒状材料的表观活化能约为 50~52 kJ/mol,而八面体的表观活化能要高得多(65 kJ/mol),进一步证实了具有八面体形貌的 CeO₂ 催化活性较差。

基于以上报道可以发现,催化剂的形貌对其催化性能至关重要。具有特定晶面暴露的催化剂,可能



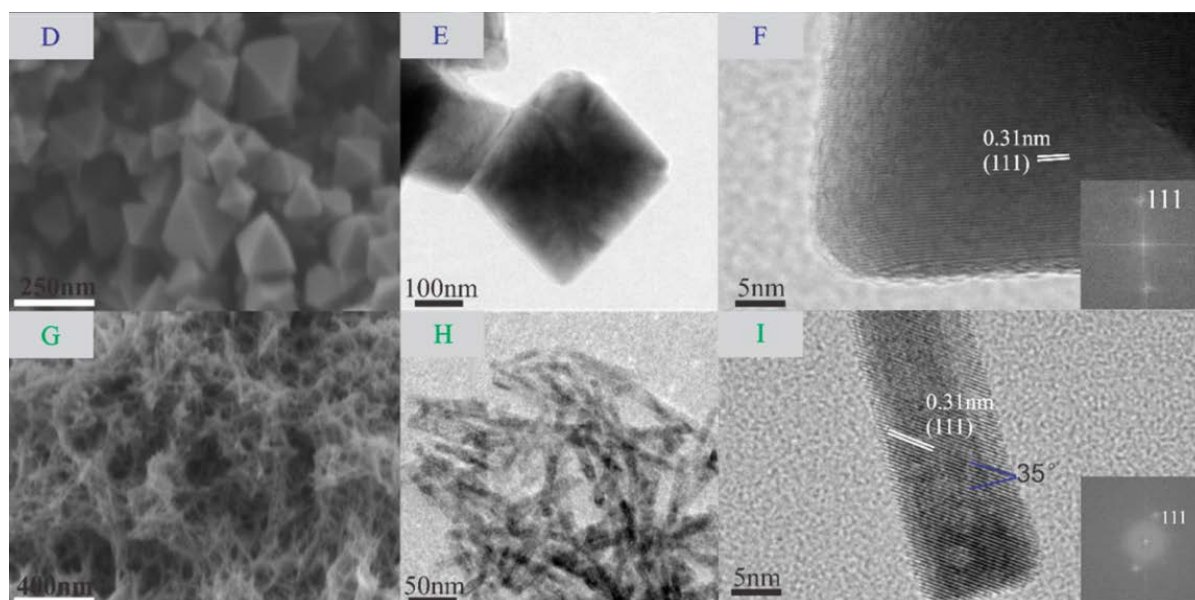


Figure 2. SEM images (A, D, G), TEM images (B, E, H) and high-resolution TEM images (C, F, I) of the shape controlled CeO_2 particles: (A + B + C) cubes; (D + E + F) octahedrons; (G + H + I) rods. Inset of (C + F + I): fast fourier transformation (FFT) pattern of the particle [27]

图 2. 形状受控的 CeO_2 颗粒的 SEM 图像(A, D, G)、TEM 图像(B, E, H)和高分辨率 TEM 图像(C, F, I): (A + B + C)立方体; (D + E + F)八面体; (G + H + I)棒。(C + F + I)插图: 粒子的快速傅立叶变换(FFT)图像[27]

更利于催化反应的发生。对于八面体状的 CeO_2 ，其表观活化能均高于棒状与立方体的 CeO_2 ，这是其具有较差催化活性的原因之一。众所周知，催化剂的氧储存能力对其催化活性的影响很大，在棒状、八面体、立方体、无定型的 CeO_2 中，棒状 CeO_2 由于具有最高的氧储存能力，因此其催化氧化 HCl 的过程也具有最高的 Cl_2 时空收率。

2.2. 载体对 Ce 基催化剂的影响

在用于催化反应的材料中， ZrO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2 常被用作合适的金属或金属氧化物活性中心的载体，以提高活性中心的分散度，进而提高其催化性能[33]-[39]。Moser 等[21]将 CeO_2 负载至 TiO_2 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 上，探究载体种类对 CeO_2 催化活性的影响。通过将具有最优活性组分含量的 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂用于中试测试，证明了其长期稳定性。其中， $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 活性中等， $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 活性较差。对于 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ， CeO_2 和 Ce-Zr 混合氧化物相的纳米结构的共同存在提供了高分散性、增强的氧化性能和减少的氯化，这是 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 优异性能的关键[40]。尽管 CeO_2 以纳米颗粒的形式高度分散在 Al_2O_3 上，但 Cl 可能更强烈地结合到 Al_2O_3 上，并且没有与载体相关的电子效应，使得该催化剂催化的活性较差。对于 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ，在浸渍态催化剂的热活化过程中，载体以大颗粒的形式出现且因其剧烈烧结而阻碍了活性相的有效沉积[41]。基于这些结果， $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 是一种具有成本效益、环境友好和工业相关性的氯再循环催化剂，可能成为目前用于大规模氯回收的 RuO_2 基催化剂的一种稳健且具有成本效益的替代物。

对于以 ZrO_2 为载体的负载型 Ce 基催化剂的进一步研究，孙等[42]将 CeO_2 干浸渍在 ZrO_2 颗粒上 ($\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$)并在 600°C 下煅烧 5 h，产生具有丰富的 Ce^{3+} 浓度和催化活性的 CeO_2 高度分散层(图 3)。 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 的核壳形貌是 HCl 催化氧化反应中高(比)活性的原因。其中，在苛刻的 Deacon 反应条件下， 900°C 煅烧的催化剂在固体界面会形成 ZrO_2 和 CeO_2 的固溶体，而 600°C 煅烧的 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 催化剂性质比 900°C 煅烧的更稳定，这归因于在 $\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ 表面上形成的 1~2 nm 厚 CeO_2 润湿层。根据稳定性测试，该课题组推断附着在 ZrO_2 上的 CeO_2 层比混合的 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 层或附着在 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 界面上的 CeO_2 层更稳定，且这种 CeO_2

壳附着在 ZrO_2 核上的核壳形态($\text{CeO}_2@ZrO_2$)作为载体或活性组分对其他催化氧化反应可能同样有益[43]。

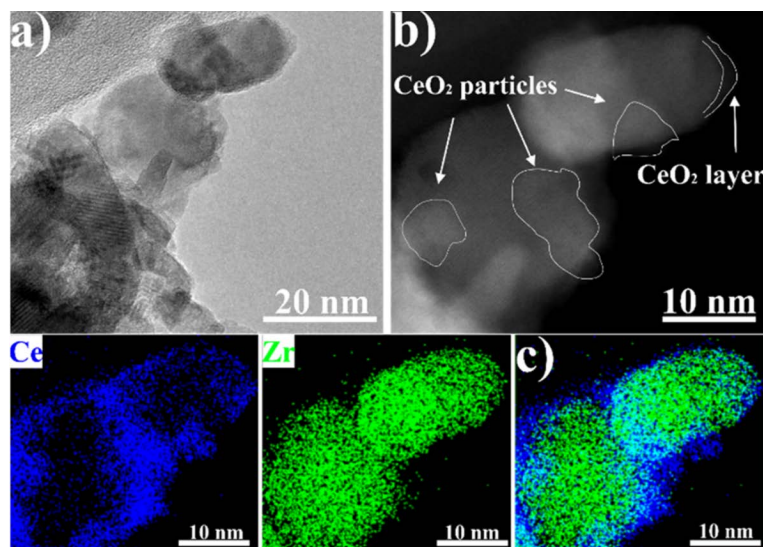


Figure 3. Aberration-corrected high resolution TEM images (a) and HAADF-STEM image (b) of 20 $\text{CeO}_2@ZrO_2$ -600. (c) XEDS maps of overlap of Ce (blue) and Zr (green) [42]

图 3. 20 $\text{CeO}_2@ZrO_2$ -600 的像差校正的高分辨率 TEM 图像(a)和 HAADF-STEM 图像(b)。 (c) Ce(蓝)和 Zr(绿)重叠的 XEDS 图[42]

期间, 陈等[44]发现, 通过自发沉积策略将 CeO_2 纳米点嵌入多孔 SiO_2 基质中($\text{CeO}_2@SiO_2$)也是一种提高 CeO_2 分散性和催化性能的理想选择。 SiO_2 基质中的 CeO_2 纳米点表现出显著的“尺寸效应”, 具有相当高的 Ce^{3+} 浓度、高比例的氧空位和显著增强的氧还原性。其中, Ce^{3+} 的存在会造成电荷不平衡, 导致催化剂表面产生氧空位和不饱和化学键, 这进一步增加了氧吸附量, 影响氧活化和表面 Cl 脱附, 进而促进催化活性[45] [46] [47]。通过 100 小时的连续反应, 在 $\text{CeO}_2@SiO_2$ 催化剂上仅观察到约 5% 的初始反应活性损失, 而在 CeO_2 上发现近 50% 的初始反应活性损失(图 4)。 $\text{CeO}_2@SiO_2$ 催化剂表现出优异的活性和良好的稳定性, 原因在于通过 SiO_2 基质隔离细小的 CeO_2 纳米点可极大程度上抑制 CeO_2

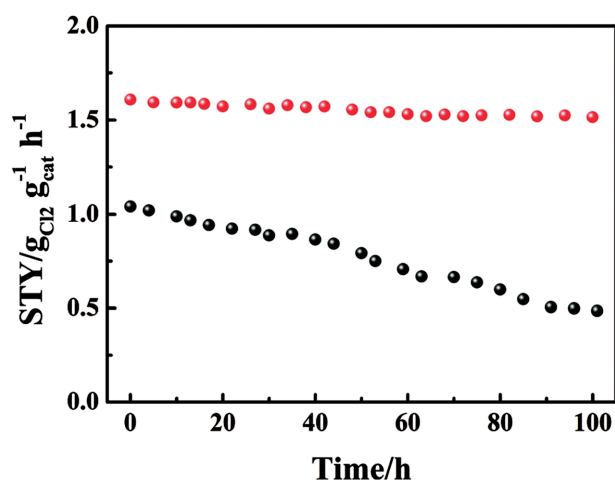


Figure 4. Catalyst durability tests on $\text{CeO}_2@SiO_2$ and CeO_2 . Reaction conditions: $T_{\text{bed}} = 703 \text{ K}$, $\text{O}_2/\text{HCl} = 2:1$ (v/v) and $W_{\text{cat.}}/\text{F}_{\text{HCl}} = 0.0313 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{ml}^{-1}$ [44]

图 4. $\text{CeO}_2@SiO_2$ 和 CeO_2 催化剂耐久性试验。反应条件: $T_{\text{bed}} = 703 \text{ K}$, $\text{O}_2/\text{HCl} = 2:1$ (v/v) and $W_{\text{cat.}}/\text{F}_{\text{HCl}} = 0.0313 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{ml}^{-1}$ [44]

的本体烧结。

综上所述,选择合适的载体以提高催化剂的比活性并降低其成本,一直以来都是研究者们目标之一。对于 Ce 基催化剂,在以 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 为载体或与其形成核壳结构时, TiO_2 因其在高温下易烧结不考虑其为有效载体,而尽管 CeO_2 可以高度分散在 Al_2O_3 上,但 Cl 更倾向于与 Al_2O_3 结合而不是 CeO_2 ,因此 Al_2O_3 也不能成为 CeO_2 的有效载体。然而,当 CeO_2 以 ZrO_2 或 SiO_2 为载体或与其形成核壳结构时,大大提高了活性中心的分散度,增加了反应气体的吸附面积,进而提高其比活性与稳定性。

2.3. 金属掺杂对 Ce 基催化剂的影响

在上一小节中阐述了通过选择合适的载体以提高 CeO_2 的催化活性,除此之外,通过对活性中心掺杂改性也可改善催化剂的催化性能[12] [48]。Cop 等[49]报道了同价/异价金属对 CeO_2 的掺杂: $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Gd, Pr, Tb}$), 这些材料具有相近的介孔尺寸、形貌和比表面积,以研究不同掺杂剂对 OSC 以及催化活性/稳定性的影响。由于许多催化研究将 CeO_2 基材料的催化性能归因于 OSC [50] [51] [52], 因此该课题组选择适当的模型系统,所有样品均为具有 3D 网络的介孔 CeO_2 粉末。通过掺入 Gd^{3+} 、 Zr^{4+} 、 $\text{Pr}^{3+/4+}$ 和 $\text{Tb}^{3+/4+}$ 掺杂剂来控制氧空位的类型和数量,当主要针对表面氧空位时,氧的交换量被量化为动态 OSC, 如果涉及表面和体氧空位,则被量化为 OSCc [53]。结果表明,Pr 掺杂的 CeO_2 与 Tb 和 Gd 掺杂的样品在 HCl 氧化中均表现出最高的储氧能力,但获得了最低的催化活性/稳定性。相比之下,Zr 掺杂的介孔 CeO_2 粉末在所有样品的 HCl 氧化中表现出最高的催化性能和稳定性,但 OSC 较低。OSC/OSCc 取决于氧空位形成能以及氧空位和氧迁移到表面的量,而这些参数通过三价金属离子的掺杂得到增强。当通过 XRD 显示 Pr 和 Tb 以三价氧化态存在时,观察到深度氯化。因此,尽管掺 Pr 样品的 OSC(c)较高,但过量氧空位会导致催化剂失活,因此时空产率在几个小时内就下降到几乎为零。最近对 CeO_2 薄膜的研究表明,氯可以占据表面的氧空位,这可能是 CeCl_3 形成和催化剂失活的决定性因素。总之,该研究证实,通过使用 Zr^{4+} 作为掺杂剂可以提高 CeO_2 的稳定性,提供更好的 CeO_2 还原性,而不会在系统中引入电荷补偿和过量的氧空位,从而提高 Cl 物种在本体中的迁移率。

李等[54]对 Zr 掺杂 CeO_2 作了进一步研究,该课题组合成了不同 Zr 掺杂量的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 纳米棒,在 430°C 的反应温度下将其暴露于具有高 HCl 浓度的 Deacon 反应混合物。对于反应混合物 $\text{HCl}:\text{O}_2 > 2$, 纯 CeO_2 纳米棒被大量氯化($\text{CeCl}_{3-x}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [27] [55], 伴随着较大的活性损失。而对于 $\text{HCl}:\text{O}_2 = 2.5:1$ 的反应混合物,5% 的 Zr 掺杂已经足以使 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 纳米棒保持稳定,从而防止 CeO_2 大量氯化,即含 5% Zr 的 CeO_2 催化剂的失活时间比纯 CeO_2 的失活时间长得多(图 5)。尽管 ZrCl_4 在 330°C 以上是挥发性的,但是只要在 XRD 中没有观察到 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂以 CeCl_3 形式的严重本体氯化,就不会遇到 Zr 从固定床反应器中排出的情况。对于更苛刻的反应条件($\text{HCl}:\text{O}_2 = 3:1$),所有 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 纳米棒在 430°C 的反应温度下均不稳定,但将反应温度提高到 500°C 后,即使是纯的 CeO_2 纳米棒也能在如此苛刻的反应条件下保持稳定。在苛刻的条件下由于本体氯化的腐蚀过程, $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 的纳米棒被破坏,并形成具有低催化活性的结晶 $\text{CeCl}_{3-x}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。然而,在 $\text{HCl}:\text{O}_2 = 2.5:1$ 的反应条件下,即使是稳定的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 催化剂也显示出增强的表面氯化 and 纳米棒直径的增加。通过 Cl 2p XPS,证实了 Cl 结合到 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 的近表面区域的更深层中。因此,表面富含氯的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 可以被认为是迪肯反应中的催化活性相。

迄今为止,在以离子掺杂的形式提高 CeO_2 催化活性的方法中,Zr 作为最理想的掺杂剂(表 1),使 CeO_2 在苛刻的反应条件下仍能保持优异的活性与稳定性。而 Gd^{3+} 、 $\text{Pr}^{3+/4+}$ 和 $\text{Tb}^{3+/4+}$ 的掺杂或是过度增加了 CeO_2 的氧空位,使其在催化反应中与大量的氯结合导致催化剂失活;或是降低了 CeO_2 的比表面积,使其获得较差的稳定性。对于 Zr^{4+} 的掺杂,使 CeO_2 的氧化还原性能得以增强,且不会引入电荷补偿和过量的氧空

位, 从而提高 Cl 物种在主体中的迁移率, 改善 CeO_2 在苛刻条件下的稳定性。

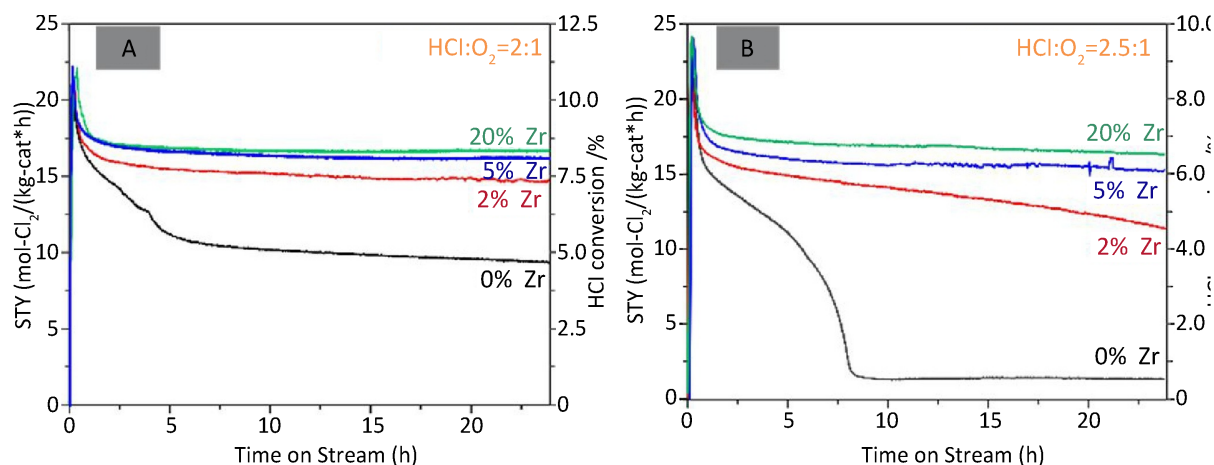


Figure 5. Space-time yield (STY) per kilogram of catalyst in the HCl oxidation for the $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ nano-rods ($x = 0.02\sim 0.2$). Reaction condition: Ar:HCl:O₂ = 7:2:1 (A), Ar:HCl:O₂ = 6.5:2.5:1 (B), a total flow rate of 15 mL/min was applied [54]

图 5. $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 纳米棒 ($x = 0.02\sim 0.2$) 在 HCl 氧化中每千克催化剂的时空产率 (STY)。反应条件: Ar:HCl:O₂ = 7:2:1 (A), Ar:HCl:O₂ = 6.5:2.5:1 (B), 总流速为 15 mL/min [54]

Table 1. Impact of Aliovalent/Isovalent Ions on the catalytic activity of CeO_2 in the HCl oxidation reaction. Reaction condition: Ar: HCl:O₂ = 6.5:2.5:1, T = 430°C, a total flow rate of 15 mL/min was applied

表 1. 同价/异价离子掺杂对 CeO_2 催化活性的影响。反应条件: Ar:HCl:O₂ = 6.5:2.5:1, T = 430°C, 总流速为 15 mL/min

	STY ($\text{mol}_{\text{Cl}_2} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	16.9	[54]
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	14.22	[50]
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$	1.3	[50]
$\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$	1.5	[50]
$\text{Ce}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{O}_2$	1.3	[50]

3. CeO_2 上的 HCl 催化氧化反应机理

CeO_2 上的 Deacon 反应机理在 2012 年被 Amrute [24] 首次提出, 如图 6 所示。1) HCl 中的氢被碱性表面氧原子夺取形成羟基, 而氯原子则被留在表面; 2) 继续吸附 HCl, 其中的氢与羟基在表面重组形成水; 3) 水的脱附; 4) CeO_2 再氧化; 5) 氯原子重组形成分子氯。

Deacon 反应开始于 HCl 在表面碱性中心(晶格氧原子)的吸附($\text{O}_{\text{lat}}\text{H}$), 若存在表面空位, 其可以容纳氯原子, 有利于反应的进行。在第一步过程中, HCl 吸附放热 2.84 eV 并产生 OH_{lat} 和表面空位处的氯原子。在过渡态中, Cl-H 和 $\text{O}_{\text{lat}}\text{-H}$ 的距离分别为 3.590 和 2.121 Å, 第二个 HCl 吸附后产生一个水分子并在表面留下一个氯原子(Cl^*), 该过程放热 0.29 eV。表面的 Cl^* 可促进 $\text{H}_2\text{O}_{\text{lat}}$ 的脱附, 产生的空位被 Cl^* 占据, 形成 $\text{Cl}\square$ (\square 表示氧空位)。然而, 次表面层的氧原子向表面扩散, 将 $\text{Cl}\square$ 推向 CeO_2 的表面形成 Cl^* , 该过程需要 2.15 eV 的能量。上一过程空出的次表面氧空位($\text{os}\square$)被氧原子重新占据后, 形成晶格氧, 该过程释放 3.4 eV。最后, 催化剂表面的两个 Cl^* 重组形成 Cl_2 , 脱附需 1.42 eV。从图 6 可看出, 状态 A 和 G 是 CeO_2 的活性状态, 因此催化循环在 A 和 G 中发生。

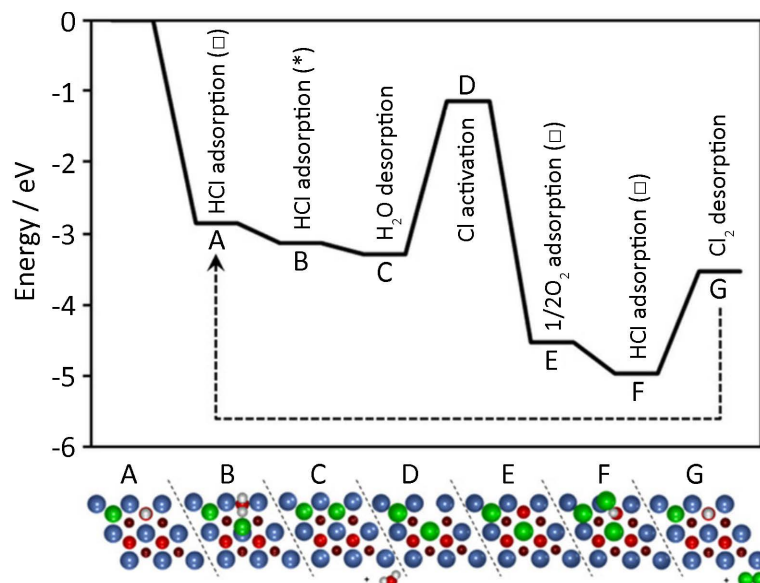


Figure 6. Reaction energy profile for the Deacon process on $\text{CeO}_2(1\ 1\ 1)$ [24]

图 6. $\text{CeO}_2(1\ 1\ 1)$ 上 Deacon 过程的反应能量分布 [24]

4. 总结与展望

HCl 的催化氧化可大规模实现从工业副产物 HCl 中回收 Cl_2 ，是一种高效率且环境友好的方法。对于矿产丰富、价格低廉的 Ce 基催化剂，可实现部分替代高成本的 Ru 基催化剂，是一种用于 HCl 氧化的有前途的催化剂材料。 CeO_2 在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 之间表现出较好的可逆氧化还原性能，而 Ce^{3+} 的存在会使电荷不平衡，导致催化剂表面产生氧空位和不饱和化学键，这进一步增加了氧吸附量，从而有效促进催化氧化反应。温和的反应条件下 Ce 催化剂可稳定存在，而在富含 HCl 的反应条件下， CeO_2 很容易发生整体氯化从而转化为 $\text{CeCl}_{3-x}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，影响其催化活性。将 CeO_2 负载在合适的载体上或者通过 Zr 的掺杂可在较大程度上提高 CeO_2 的稳定性和抗本体氯化能力。然而，尽管通过一系列途径使得 CeO_2 的抗氯化能力得以提升，但其反应温度过高，从热力学角度来说不利于 HCl 氧化反应的进行，且催化活性低于 Ru 基催化剂，因此，未来可通过加入助催化剂或实现负载与掺杂相结合的方法来进一步提高 Ce 基催化剂的催化性能，开发出在低温下具有高活性的新型 Ce 基催化剂。

基金项目

浙江省重点研发计划项目(2019C03118)。

参考文献

- [1] Hammes, M., Valtchev, M., Roth, M.B., Stöwe, K. and Maier, W.F. (2013) A Search for Alternative Deacon Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **132-133**, 389-400. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.034>
- [2] Seki, K. (2010) Development of $\text{RuO}_2/\text{Rutile-TiO}_2$ Catalyst for Industrial HCl Oxidation Process. *Catalysis Surveys from Asia*, **14**, 168-175. <https://doi.org/10.1007/s10563-010-9091-7>
- [3] Hisham, M.W.M. and Benson, S.W. (1995) Thermochemistry of the Deacon Process. *The Journal of Physical Chemistry*, **99**, 6194-6198. <https://doi.org/10.1021/j100016a065>
- [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] Liu, Y.P., Li, S.Y., Lu, X.Q., Ma, R., Fu, Y.H., Wang, S.H., Zhou, L.Y. and Zhu, W.D. (2021) Insights into the Sinter-

- ing Resistance of RuO₂/TiO₂-SiO₂ in the Deacon Process: Role of SiO₂. *Catalysis Science & Technology*, **11**, 5460-5466. <https://doi.org/10.1039/D1CY01023A>
- [6] Li, S.Y., Xu, B.W., Wang, Y.X., Liu, Y.P., Lu, X.Q., Ma, R., Fu, Y.H., Wang, S.H., Zhou, L.Y. and Zhu, W.D. (2022) Insight into the Effects of Calcination Temperature on the Structure and Performance of RuO₂/TiO₂ in the Deacon Process. *Catalysis Science & Technology*, **12**, 5257-5264. <https://doi.org/10.1039/D2CY00812B>
- [7] Wattimena, F. and Sachtler, W.M.H. (1981) Catalyst Research for the Shell Chlorine Process. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **7**, 816-827. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64695-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64695-9)
- [8] 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>
- [9] 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**, 257-265. <https://doi.org/10.1039/c2cy20185b>
- [10] Feng, K.K., Li, C.W., Guo, Y.L., Zhan, W.C., Ma, B.Q., Chen, B.W., Yuan, M.Q. and Lu, G.Z. (2015) An Efficient Cu-K-La/ γ -Al₂O₃ Catalyst for Catalytic Oxidation of Hydrogen Chloride to Chlorine. *Applied Catalysis B: Environmental*, **164**, 483-487. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.063>
- [11] Sun, Y., Li, C.W., Guo, Y.L., Zhan, W.C., Guo, Y., Wang, L., Wang, Y.S. and Lu, G.Z. (2018) Catalytic Oxidation of Hydrogen Chloride to Chlorine over Cu-K-Sm/ γ -Al₂O₃ Catalyst with Excellent Catalytic Performance. *Catalysis Today*, **307**, 286-292. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.014>
- [12] Fei, Z.Y., Liu, H.Y., Dai, Y., Ji, W.J., Chen, X., Tang, J.H., Cui, M.F. and Qiao, X. (2014) Efficient Catalytic Oxidation of HCl to Recycle Cl₂ over the CuO-CeO₂ Composite Oxide Supported On Y Type Zeolite. *Chemical Engineering Journal*, **257**, 273-280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.033>
- [13] Fei, Z.Y., Xie, X.X., Dai, Y., Liu, H.Y., Chen, X., Tang, J.H., Cui, M.F. and Qiao, X. (2014) HCl Oxidation for Sustainable Cl₂ Recycle over the Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts: Effects of Ce/Zr Ratio on Activity and Stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 19438-19445. <https://doi.org/10.1021/ie503297k>
- [14] Möller, M., Tarabanko, N., Wessel, C., Ellinghaus, R., Over, H. and Smarsly, B.M. (2018) Electrospinning of CeO₂ Nanoparticle Dispersions into Mesoporous Fibers: On the Interplay of Stability and Activity in the HCl Oxidation Reaction. *RSC Advances*, **8**, 132-144. <https://doi.org/10.1039/C7RA03020G>
- [15] Li, C.W., Hess, F., Djerdj, I., Chai, G.T., Sun, Y., Guo, Y.L., Smarsly, B.M. and Over, H. (2018) The Stabilizing Effect of Water and High Reaction Temperatures On the CeO₂-Catalyst in the Harsh HCl Oxidation Reaction. *Journal of Catalysis*, **357**, 257-262. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.11.019>
- [16] Amrute, A.P., Larrazábal, G.O., Mondelli, C. and Pérez-Ramírez, J. (2013) CuCrO₂ Delafossite: A Stable Copper Catalyst for Chlorine Production. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 9772-9775. <https://doi.org/10.1002/anie.201304254>
- [17] Tian, X., Guo, C., Zhong, H., Zhou, Y.H. and Xiao, J.P. (2019) Exceptional Stability and Chemical Mechanism over Spinel ZnCr₂O₄ Catalyst for HCl Oxidation to Cl₂. *Molecular Catalysis*, **470**, 82-88. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.03.025>
- [18] Matthias, S., Zichittella, G., Paunović, V. and Pérez-Ramírez, J. (2020) Ceria in Halogen Hchemistry. *Chinese Journal of Catalysis*, **41**, 915-927. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63528-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63528-X)
- [19] Yao, X.J., Chen, L., Cao, J., Yao, F.M., Tan, W. and Dong, L. (2018) Morphology and Crystal-Plane Effects of CeO₂ on TiO₂/CeO₂ Catalysts during NH₃-SCR Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 12407-12419. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02830>
- [20] Farra, R., Eichelbaum, M., Schlögl, R., Szentmiklósi, L., Schmidt, T., Amrute, A.P., Mondelli, C., Pérez-Ramírez, J. and Teschner, D. (2013) Do Observations on Surface Coverage-Reactivity Correlations Always Describe the True Catalytic Process? A Case Study on Ceria. *Journal of Catalysis*, **297**, 119-127. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.024>
- [21] 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>
- [22] Tian, X., Lin, B.N., Li, Y.P., Wang, S., Zhou, Y.H. and Zhou, H. (2020) CeO₂-MnO_x Composite Loaded on Al₂O₃ as a Catalyst for HCl Oxidation. *Catalysis Science & Technology*, **10**, 4553-4561. <https://doi.org/10.1039/D0CY00849D>
- [23] Tian, X., Li, Y.P., Lin, B.N., Wang, S., Zhou, Y.H. and Zhou, H. (2021) Molecular Catalysis, Improved Cl₂ Yield and Stability of CeO₂-MnO_x/Al₂O₃ Catalyst for HCl Oxidation to Cl₂ at Higher Reaction Temperature. *Molecular Catalysis*, **506**, Article ID: 111563. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111563>
- [24] 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>

- [25] Amrute, A.P., Mondelli, C., Hevia, M.A.G. and Pérez-Ramírez, J. (2011) Temporal Analysis of Products Study of HCl Oxidation on Copper- and Ruthenium-Based Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 1056-1063. <https://doi.org/10.1021/jp1058319>
- [26] Amrute, A.P., Mondelli, C., Hevia, M.A.G. and Pérez-Ramírez, J. (2011) Mechanism-Performance Relationships of Metal Oxides in Catalyzed HCl Oxidation. *ACS Catalysis*, **1**, 583-590. <https://doi.org/10.1021/cs200075j>
- [27] Li, C.W., Sun, Y., Djerdj, I., Voepel, P., Sack, C., Weller, T., Ellinghaus, R., Sann, J., Guo, Y.L., Smarsly, B.M. and Over, H. (2017) Shape-Controlled CeO₂ Nanoparticles: Stability and Activity in the Catalyzed HCl Oxidation Reaction. *ACS Catalysis*, **7**, 6453-6463. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01618>
- [28] Möller, M., Over, H., Smarsly, B., Tarabanko, N. and Urban, S. (2015) Electrospun Ceria-Based Nanofibers for the Facile Assessment of Catalyst Morphological Stability under Harsh HCl Oxidation Reaction Conditions. *Catalysis Today*, **253**, 207-218. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.027>
- [29] Capdevila-Cortada, M., Vilé, G., Teschner, D., Pérez-Ramírez, J. and López, N. (2016) Reactivity Descriptors for Ceria in Catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **197**, 299-312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.035>
- [30] Montini, T., Melchionna, M., Monai, M. and Fornasiero, P. (2016) Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chemical Reviews*, **116**, 5987-6041. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>
- [31] Campbell, C.T. and Peden, C.H.F. (2005) Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces. *Science*, **309**, 713-714. <https://doi.org/10.1126/science.1113955>
- [32] Sun, Y., Li, C.W., Djerdj, I., Khalid, O., Cop, P., Sann, J., Weber, T., Werner, S., Turek, K., Guo, Y.L., Smarsly, B.M. and Over, H. (2019) Oxygen Storage Capacity versus Catalytic Activity of Ceria-Zirconia Solid Solutions in CO and HCl Oxidation. *Catalysis Science & Technology*, **9**, 2631-2172. <https://doi.org/10.1039/C9CY00222G>
- [33] Trovarelli, A., de Leitenburg, C., Boaro, M. and Dolcetti, G. (1999) The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis. *Catalysis Today*, **50**, 353-367. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00515-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00515-X)
- [34] Saqer, S.M., Kondarides, D.I. and Verykios, X.E. (2011) Catalytic Oxidation of Toluene over Binary Mixtures of Copper, Manganese and Cerium Oxides Supported On γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, **103**, 275-286. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.001>
- [35] Yu, M.-F., Lin, X.-Q., Yan, M., Li, X.-D., Chen, T. and Yan, J.-H. (2016) Low Temperature Destruction of PCDD/Fs over V₂O₅-CeO₂/TiO₂ Catalyst with Ozone. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 17563-17570. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6955-z>
- [36] Han, Z.T., Li, X.D., Wang, X., Gao, Y., Yang, S.L., Song, L.G., Dong, J.M. and Pan, X.X. (2022) Insight Into the Promoting Effect of Support Pretreatment with Sulfate Acid on Selective Catalytic Reduction Performance of CeO₂/ZrO₂ Catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, **608**, 2718-2729. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.191>
- [37] Green, I.X., Tang, W.J., Neurock, M. and Yates Jr., J.T. (2006) Low-Temperature Catalytic H₂ Oxidation over Au Nanoparticle/TiO₂ Dual Perimeter Sites. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 10186-10189. <https://doi.org/10.1002/anie.201101612>
- [38] Enache, D.I., Edwards, J.K., Landon, P., Solsona-Espriu, B., Carley, A.F., Herzing, A.A., Watanabe, M., Kiely, C.J., Knight, D.W. and Hutchings, G.J. (2006) Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts. *Science*, **311**, 362-365. <https://doi.org/10.1126/science.1120560>
- [39] Hu, C., Peng, T.W., Hu, X.X., Nie, Y.L., Zhou, X.F., Qu, J.H. and He, H. (2010) Plasmon-Induced Photodegradation of Toxic Pollutants with Ag-AgI/Al₂O₃ under Visible-Light Irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 857-862. <https://doi.org/10.1021/ja907792d>
- [40] Postole, G., Chowdhury, B., Karmakar, B., Pinki, K., Banerji, J. and Auroux, A. (2010) Knoevenagel Condensation Reaction over Acid-Base Bifunctional Nanocrystalline Ce_xZr_{1-x}O₂ Solid Solutions. *Journal of Catalysis*, **269**, 110-121. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.10.022>
- [41] Hanaor, D.A.H. and Sorrell, C.C. (2011) Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *Journal of Materials Science*, **46**, 855-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- [42] Sun, Y., Cop, P., Djerdj, I., Guo, X.H., Weber, T., Khalid, O., Guo, Y.L., Smarsly, B.M. and Over, H. (2019) CeO₂ Wetting Layer on ZrO₂ Particle with Sharp Solid Interface as Highly Active and Stable Catalyst for HCl Oxidation Reaction. *ACS Catalysis*, **9**, 10680-10693. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03482>
- [43] Velasquez Ochoa, J., Farci, E., Cavani, F., Sinisi, F., Artiglia, L., Agnoli, S., Granozzi, G., Paganini, M.C. and Malfatti, L. (2019) CeO_x/TiO₂ (Rutile) Nanocomposites for the Low-Temperature Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde: A Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy-Mass Spectrometry Study. *ACS Applied Nano Materials*, **2**, 3434-3443. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00366>
- [44] Chen, X., Xu, X.H., Fei, Z.Y., Xie, X.X., Lou, J.W., Tang, J.H., Cui, M.F. and Qiao, X. (2016) CeO₂ Nanodots Embedded in a Porous Silica Matrix as an Active Yet Durable Catalyst for HCl Oxidation. *Catalysis Science & Technolo-*

- gy, **6**, 5116-5123. <https://doi.org/10.1039/C5CY02300A>
- [45] Zhang, Y., Yuwono, A.H., Wang, J. and Li, J. (2009) Enhanced Photocatalysis by Doping Cerium into Mesoporous Titania Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 21406-21412. <https://doi.org/10.1021/jp907901k>
- [46] Chen, L., Li, J.H. and Ge, M. (2009) Promotional Effect of Ce-Doped V₂O₅-WO₃/TiO₂ with Low Vanadium Loadings for Selective Catalytic Reduction of NO_x by NH₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 21177-21184. <https://doi.org/10.1021/jp907109e>
- [47] Moser, M., Vilé, G., Colussi, S., Krumeich, F., Teschner, D., Szentmiklósi, L., Trovarelli, A. and Pérez-Ramírez, J. (2015) Structure and Reactivity of Ceria-Zirconia Catalysts for Bromine and Chlorine Production via the Oxidation of Hydrogen Halides. *Journal of Catalysis*, **331**, 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.08.024>
- [48] Kehoe, A.B., Scanlon, D.O. and Watson, G.W. (2011) Role of Lattice Distortions in the Oxygen Storage Capacity of Divalently Doped CeO₂. *Chemistry of Materials*, **23**, 4464-4468. <https://doi.org/10.1021/cm201617d>
- [49] Cop, P., Maile, R., Sun, Y., Khalid, O., Djerdj, I., Esch, P., Heiles, S., Over, H. and Smarsly, B.M. (2020) Impact of Aliovalent/Isovalent Ions (Gd, Zr, Pr, and Tb) on the Catalytic Stability of Mesoporous Ceria in the HCl Oxidation Reaction. *ACS Applied Nano Materials*, **3**, 7406-7419. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00994>
- [50] Lucid, A.K., Keating, P.R.L., Allen, J.P. and Watson, G.W. (2016) Structure and Reducibility of CeO₂ Doped with Trivalent Cations. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 23430-23440. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08118>
- [51] Li, P., Chen, X.Y., Li, Y.D. and Schwank, J.W. (2019) A Review on Oxygen Storage Capacity of CeO₂-Based Materials: Influence Factors, Measurement Techniques, and Applications in Reactions Related to Catalytic Automotive Emissions Control. *Catalysis Today*, **327**, 90-115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.059>
- [52] Neto, R.C.R. and Schmal, M. (2013) Synthesis of CeO₂ and CeZrO₂ Mixed Oxide Nanostructured Catalysts for the Iso-Syntheses Reaction. *Applied Catalysis A: General*, **450**, 131-142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.002>
- [53] Masahiro, S. (2003) Oxygen Storage Materials for Automotive Catalysts: Ceria-Zirconia Solid Solutions. *Catalysis Surveys from Asia*, **7**, 77-87. <https://doi.org/10.1023/A:1023488709527>
- [54] Li, C.W., Sun, Y., Hess, F., Djerdj, I., Sann, J., Voepel, P., Cop, P., Guo, Y.L., Smarsly, B.M. and Over, H. (2018) Catalytic HCl Oxidation Reaction: Stabilizing Effect of Zr-Doping on CeO₂ Nano-Rods. *Applied Catalysis B: Environmental*, **239**, 628-635. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.047>
- [55] Sun, Y., Hess, F., Djerdj, I., Wang, Z., Weber, T., Guo, Y.L., 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>