

RuO₂/TiO₂催化剂在Deacon反应中的研究现状

蒋玲艳, 纪洪林

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14日; 录用日期: 2023年3月12日; 发布日期: 2023年3月21日

摘要

Cl₂是一种重要的化工产品和原料, 其生产过程中产生了大量副产物氯化氢, 造成氯资源的浪费。Deacon工艺是解决大量副产物HCl的有效方法, 是氯资源“高效-清洁-循环”的重要途径之一。RuO₂/TiO₂催化剂具有优异的反应性能, 是研究者研究的热点之一, 且已在工业中应用。但是RuO₂/TiO₂催化剂也存在成本高和高温烧结的问题, 如何降低Ru的负载量、提高反应活性和反应的稳定性是未来的重要研究方向。本文主要综述用于Deacon工艺的RuO₂/TiO₂催化剂最新的研究进展, 介绍催化剂的反应机理、目前提高催化剂活性和稳定性的研究, 并对其未来的发展进行展望。

关键词

Deacon反应, RuO₂, TiO₂, 氯化氢

Research Status of RuO₂/TiO₂ Catalyst in Deacon Reaction

Lingyan Jiang, Honglin Ji

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

Received: Feb. 14th, 2023; accepted: Mar. 12th, 2023; published: Mar. 21st, 2023

Abstract

Cl₂ is an important chemical product and raw material, and a large amount of by-product hydrogen chloride is produced in its production process, resulting in the waste of chlorine resources. Deacon process is an effective method to solve a large number of by-products HCl, and it is one of the important ways of “efficient-clean-recycling” chlorine resources. RuO₂/TiO₂ catalyst has excellent reaction performance, which is one of the hot spots studied by researchers and has been applied in industry. But RuO₂/TiO₂ catalyst also exists high cost and high temperature sintering, how to reduce the load-

ing of Ru, improve the reaction activity and stability is an important research direction in the future. In this paper, the latest research progress of $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst used in Deacon process is reviewed, the reaction mechanism of the catalyst, the research on improving the activity and stability of the catalyst are introduced, and its future development is prospected.

Keywords

Deacon Reaction, RuO_2 , TiO_2 , Hydrogen Chloride

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

Cl_2 是制造重要工业化学品和消费品的关键部分, 农业食品、建筑、电子、纺织、运输、化妆品和休闲活动等许多行业都依赖氯化学[1]。但是在部分含氯的有机反应中, 有三分之一的 Cl_2 衍生产品不含氯, 盐酸作为副产物产生, 最具代表性的例子就是异氰酸酯(TDI)的生产, 异氰酸酯是聚氨酯(PU)的关键前体, 在光气化步骤中, 1 mol TDI 产生 4 mol HCl [2]。2015 年全球 Cl_2 需求量为 7100 万吨, 预计到 2024 年将超过 1 亿吨[3]。因此随着 Cl_2 需求量增加, 副产物 HCl 也随之大量富余, HCl 一部分可用来生产聚氯乙烯和盐酸, 剩余的被中和处理[4], 造成了资源浪费。

将氯化氢循环制备氯气, 经济有效的解决了氯化氢的排放和利用问题, 增加了氯资源的利用率[5]。而将 HCl 制备成 Cl_2 的方法有电解法[5] [6]、直接氧化法[7] [8]、催化氧化法[9] [10]。催化氧化法指的是在催化剂的作用下反应物气体 HCl 和 O_2 反应生成 Cl_2 和 H_2O , 又称为 Deacon 过程, 催化氧化法的优势为设备简单容易操作、相对耗能较低、反应无副反应发生。

经过多年研究者的不断探索改进, 已经开发了多种类型的 Deacon 催化剂, 目前研究比较广泛的有铜基催化剂、铬基催化剂、钨基催化剂、铈基催化剂等。Henry Deacon 于 1868 年获得专利的 CuCl_2 催化剂因活性相挥发而表现出快速失活[11] [12]。向 CuCl_2 中添加碱金属离子可以减少反应过程中出现的催化剂挥发, 随后 Shell-Chlor 开发了催化剂 $\text{CuCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$ [13], Sun [14] 等人通过浸渍法制备了 $\text{CuCl}_2\text{-KCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。1980 年, Mitsui Chemicals 在流化床反应器中使用 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂建立了 MT Chlor 工艺。Amrute 等人[15]制备了 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 然而, 由于 Cr 大量流失, 最终导致活性急剧下降, 因此这些催化剂不能达到工业生产的要求, 直到 Sumitomo 公司开发的 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -金红石型催化剂和 Bayer 公司开发的 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 与以前的催化剂不同, 钨基材料在低温下表现出极高的活性和显著的使用寿命[16] [17]。后续 CeO_2 因其价格低廉和优异的储氧性能, 被认为是一种很有前途的替代品, 并且开发了 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 以及 $\text{CeO}_2@\text{SiO}_2$ 等催化剂[18] [19] [20]。但 Ru 基催化剂具有高活性和稳定性, 仍然被认为是最佳的催化剂, 近年较多研究者对 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂进行优化, 来提高催化剂的活性及稳定性。

本文主要综述了 Deacon 反应中 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂近年来的研究进展, 解释 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的反应机理、 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂优化的方法以及对 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂今后发展进行展望。

2. $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂反应机理(Langmuir-Hinshelwood 机理)

RuO_2 催化氧化 HCl 的反应遵循 Langmuir Hinshelwood 机理[21], HCl 在 RuO_2 (110)上氧化的催化循环[22]: 开始桥接氧置换桥接氧原子形成 $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x$ (110), 反应物分子 O_2 和 HCl 都首先吸附在 1f-cus-Ru

位点, O_2 形成吸附的氧原子, HCl 通过氢转移脱氢, 在顶部形成 Cl 和 OH , H 在 OH 中的转移导致 H_2O 的形成, H_2O 在 420 K 左右从表面释放, 相邻的顶部 Cl 原子重新结合形成 Cl_2 , Cl_2 立即释放到气相中。如图 1 所示的氯化 RuO_2 (110) 表面的程序升温反应实验中, 氧的解吸在 400~450 K 已经发生, 远远低于 620 K 的 Cl_2 解吸温度, 强吸附的氯原子会阻碍游离氧的吸附, 这一发现表明, 氧吸附是决定速率的步骤[23]。

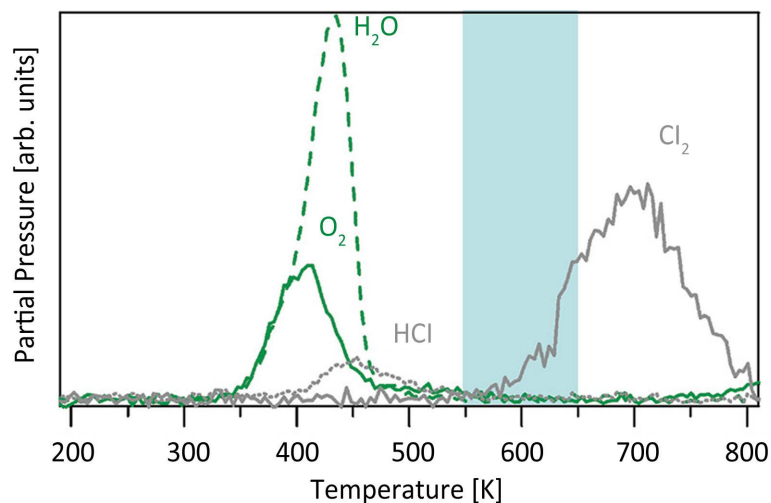


Figure 1. Temperature-programmed reaction experiments of Cl_{ot} , O_{ot} , and $O_{ot}H$ coadsorbed on the chlorinated $RuO_2(110)$ surface [22]

图 1. Cl_{ot} 、 O_{ot} 和 $O_{ot}H$ 共吸附在氯化 $RuO_2(110)$ 表面上的程序升温反应实验[22]

3. 提高 RuO_2/TiO_2 催化剂性能的研究

3.1. 改变 TiO_2 尺寸对 RuO_2/TiO_2 催化剂的影响

在催化剂制备过程中加强活性相与载体相互作用已被证明是增加 RuO_2 在载体上分散的有效方法[24]。研究者发现, 与常规浸渍方法制备的具有相同 Ru 含量的催化剂相比, 在金红石载体上沉积胶体制备的高分散 Ru 纳米颗粒会使得催化剂在 Deacon 工艺中获得更高的活性[25] [26]。此外, 因为载体晶体尺寸越小, 用于承载活性物质的比表面积越高, 因此 RuO_2 的分散可以通过减小载体晶体尺寸来增强, 然而载体晶体尺寸对 Deacon 反应中 RuO_2/TiO_2 催化剂的影响尚未进行系统研究。为了研究载体尺寸对活性的影响, Wang 等人[27]通过干浸渍法制备了具有 50 nm、200 nm、2000 nm 三种 TiO_2 晶体尺寸的 RuO_2/TiO_2 催化剂, 在反应条件: $WHSV(HCl) = 39.1 h^{-1}$, O_2 与 HCl 的摩尔比 = 4:8, 反应温度 = 623 K 时, RuO_2/TiO_2-50 的转化率最高为 82.3%, 研究发现随着载体尺寸的增加, 活性依次降低, 通过对三种催化剂的表征得出: 在 Ru 负载量相同的情况下, RuO_2/TiO_2-2000 、200、50 中 RuO_2 颗粒的平均直径约 2.6 nm、2.3 nm 和 2.0 nm, RuO_2/TiO_2-50 催化剂中 RuO_2 颗粒尺寸最小, 最有利于 RuO_2 的分散。 RuO_2/TiO_2-2000 的 E_g 峰向较低波数的移动, 且拉曼位移随着载体晶体尺寸的减小而增加, 这说明催化剂中形成了更多的 $Ru-O-Ti$ 键, 而 RuO_2/TiO_2-2000 催化剂在 $515 cm^{-1}$ 处出现 RuO_2 的峰, 说明 RuO_2 分散性差, 倾向于聚集形成微晶[28], 且 RuO_2/TiO_2-50 催化剂的 Ru^{4+} 含量最高, 通过减小载体晶体尺寸可以增强 RuO_2 在 TiO_2 上的分散度, 有助于提高 RuO_2/TiO_2 催化剂的催化活性。

3.2. 改变 TiO_2 晶面比例对 RuO_2/TiO_2 催化剂的影响

金红石型 TiO_2 与活性组分 RuO_2 具有相似的晶体结构, 晶格高度匹配, 且 RuO_2 在载体表面暴露与之

相应的晶面, 外延生长形成薄膜, 且在金红石型 TiO_2 的(110)晶面沿着[001]方向生长, 从而具有较高的活性。为验证改变 TiO_2 的(110)晶面是否会影响催化剂的催化活性, Xing 等人[29]合成了长棒状的 TiO_2 (110)载体, 当 TiCl_4 浓度为 0.03 mol/L 时, 载体形状为长棒状且分散均匀, 反应活性最佳, 当浓度继续增加到 0.075 mol/L 时, 棒状 TiO_2 变的密集且尺寸变小成为一个紧密的球状, 只暴露顶部的(111)晶面, 不利于 TiO_2 的分散。用此方法制备的载体 TiO_2 负载 1% 和 0.5% 的 RuO_2 催化剂, 其活性高于商业化的催化剂, 且 1% $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -(NPs)催化剂, 随着 O_2 分压降低, HCl 转化率下降幅度较小, 说明其在 $\text{HCl}:\text{O}_2 = 4:1$ 稀氧条件下也有着优异的催化活性, 转化率可以达到 30%。在此基础上为了研究 TiO_2 的(110)晶面的最佳比例, 通过改变前驱体 TiCl_4 和 F 离子的比例, 进而调控 TiO_2 的(110)晶面和(111)晶面比例, 研究发现 F 离子越多, TiO_2 的(110)晶面比例降低, TiO_2 的(110)晶面比例增加为 90%时转化率最高为 58%。通过表征发现: 载体的(110)晶面有利于 RuO_2 在载体上的分散, 增加了活性位的数量, 且 RuO_2 与 TiO_2 (110)晶面间有强的相互作用, 在载体的表面形成更多的吸附氧物种[30] [31]。随着 TiO_2 (110)晶面比例的减少, RuO_2 在 TiO_2 (110)晶面的活性也随之下降, 这直接的说明了载体 TiO_2 的(110)晶面在 Deacon 反应中具有重要的作用。

3.3. 改变焙烧温度对 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的影响

Seki 等人对 Sumitomo 开发的 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂研究中发现, 与 RuO_2 颗粒在锐钛矿 TiO_2 表面均匀分散不同, 由于 RuO_2 负载在金红石型 TiO_2 之间存在强相互作用, 会外延生长形成薄膜层, 使得该催化剂具有良好的催化活性[1] [32]。可见对于 RuO_2 基催化剂而言, 载体对催化活性有着重要作用。为研究载体的焙烧温度对催化剂的影响, Lou 等人[33]通过湿法浸渍法制备了 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂, 通过在 450°C、550°C、650°C 和 750°C 焙烧 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 制备载体 TiO_2 , RuO_2 负载量均为 2 wt%。活性结果显示以 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -650 催化剂活性最佳, 在 330°C 时转化率为 70.3%, 反应速率为 $3.21 \text{ mol}_{\text{Cl}_2} \text{ mol}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。通过对催化剂的表征发现, 650°C 焙烧的 TiO_2 与 RuO_2 的晶面匹配度最高, 促进了活性组分的分散。焙烧温度越高, 形成的 TiO_2 晶粒逐渐长大, 当温度超过 650°C 时, XRD 谱图出现了锐钛矿 TiO_2 的特征峰, 并且温度过高载体会出现团聚, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -650 催化剂上的 RuO_2 平均粒径最小, 为 0.94 nm, 且较小尺寸的 RuO_2 颗粒在相同晶型的载体 TiO_2 表面更易于暴露 RuO_2 的(110)晶面, 使得催化剂表面存在更多的配位不饱和 Ru 位点, 从而使催化剂的活性提高。而当焙烧温度为 750°C 时, 可能是因为载体出现了烧结以及 RuO_2 与载体之间相互作用力过强, 严重的团聚影响了活性组分的分散性[34], 且不利于 O_2 和 HCl 组分在催化剂表面的活化, 从而反应活性降低。

3.4. TiO_2 掺杂金属对 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的影响

为提高 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性, 在载体上掺杂 Ce、Mn、La、Zr、Co、Nb、Al 等金属进行修饰, 金属在载体上的掺杂既可以提高活性, 也可以提高稳定性, 通过添加 SiO_2 、 Al_2O_3 等助剂可以减缓 Ru 基催化剂活性组分高温烧结失活。而为提高催化剂的活性, 研究者在载体上添加金属也进行了大量的探索。Pang [35]等人采用等体积浸渍法制备催化剂, 首先对 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的性能评价条件进行探索, 得出 Ru 的最佳掺杂量为 2%~3%, 当继续增加负载量时, 活性不再增加, 为消除内扩散的影响, 选择催化剂的颗粒尺寸为 40~60 目。在此基础上通过掺杂金属修饰催化剂载体, 350°C 时, 掺杂 Ce、Zr 催化剂的反应转化率提高 5%, 而 Mn、Co、La 氧化物修饰会降低催化剂的催化活性。对掺杂的金属的催化剂进行表征分析, 所有掺杂金属的 MO_x - TiO_2 载体晶粒尺寸均大于未修饰的催化剂, 且经过掺杂 La、Zr、Ce 等熔点较高的金属氧化物后, TiO_2 晶粒尺寸增大, 而掺杂熔点较低的 Mn、Co 等氧化物使得载体更加容易烧结, 从 XRD 衍射峰的位置得知 Zr、Mn、Co 等氧化物掺杂, 使得衍射峰位置向高角度偏移, 说明其掺杂

进入了 TiO_2 晶格中[36] [37]。 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的表观活化能为 63.1 J/mol, 载体掺杂 Mn 和 Co 的催化剂表观活化能分别为 54.7 J/mol 和 57.2 J/mol, Mn 和 Co 掺杂能够减低催化剂的表观活化能, 但由于其载体的晶粒尺寸较大, 不利于活性中心分散, 如果能够制备高分散的 $\text{RuO}_2/\text{MO}_x\text{-TiO}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) 催化剂, 催化剂的活性将得到较大的提升。

而掺杂 Al 形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合载体, 使得 RuO_2 在载体上分散度增加, 与载体的相互作用力增强, 反应转化率提高, 且表现出较好的耐高温性能[38]。黄等人通过间接水热法在载体上引入 Nb, 并且当 $n(\text{Nb}/\text{Nb} + \text{Ti}) = 0.05$ 时催化剂的活性最高, 在反应条件为 $T = 350^\circ\text{C}$ 、 $m_{\text{cat}} = 50 \text{ mg}$ 、 $n(\text{HCl}:\text{O}_2) = 1:2$, Ru 掺杂量为 1% 时, 反应转化率为 50.32%, 比未掺杂的催化剂转化率增加了 15%。并且研究了 Nb 对催化剂的影响, 结果表明金红石载体的化学环境受到了 Nb 物种的影响, RuO_2 在 Nb- $\text{TiO}_2\text{-}0.05$ 载体上出现的微晶最少, 其在载体的分散更好, 并且引入 Nb 可以增加催化剂抗烧结能力, 提高催化反应性能[39] [40] [41]。通过金属氧化物修饰载体, 能够开发出耐烧结, 分散性较好的催化剂, 但并不是所有的修饰都是起正向作用的, 只有经过不断地探索, 才能得到具有优异活性的催化剂。

3.5. 不同粒径的 RuO_2 对催化剂的影响

Taylor [42] 提到催化剂表面的活性位点, 一小部分可能是表面缺陷的原子或原子集合组成的, 其具有催化活性。催化活性可以认为是所有活性位点上的 TOF 之和, 因此一方面可以提高活性位数量(降低活性相粒径), 另一方面通过掺杂金属提高单个活性位点上的 TOF, 从而来提高反应速率。Liu 等人通过多元醇法制备的 1~5 nm 的 Ru NPs [43] [44], 将其负载在金红石 TiO_2 上通过煅烧得到 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-}x$ ($x = 1.1, 2.2, 3.5, 4.9$), 在排除内外扩散的条件下得出活化能和活性以及 RuO_2 粒径的关系, 并辨识了活性位, 并测得这四种催化剂的活化能, 得出活化能不随 RuO_2 粒径的变化而变化, 但是反应的转化率会随着 RuO_2 粒径的减小而增大。通过表征得出随着 RuO_2 粒径的减小, RuO_2 的分散度由 17.6% 增加到 38.8%, 表面氧物种含量提高, RuO_2 与载体之间的作用力得到有效提高, 通过提高活性位数目而提高反应活性。此外基于 TEM 表征构造了 RuO_2 的晶体模型, 计算出不同粒径下 RuO_2 的(110)、(101)和(100)晶面上活性位数量, 结果显示 TOF_{101} 和 TOF_{100} 随粒径的增大而减小, 当 RuO_2 粒径超过 3 nm 时, TOF 几乎没有变化, 即辨识出 RuO_2 的(110)是催化剂的活性位点。此外小粒径 RuO_2 催化剂的活性受电子因素影响较大, 而大粒径 RuO_2 催化剂受几何因素影响较大[45] [46]。

采用不同的方法制备小粒径的 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂, 例如溶胶法[47] [48]、等体积浸渍法[1]、水热法[49] [50], 通过溶胶法制备的催化剂具有最小的颗粒尺寸, RuO_2 颗粒约为 1~2 nm, 而水热法制备的催化剂存在 4~5 nm 较大颗粒得 RuO_2 。在相同的反应条件下溶胶法制备的 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂活性最高, 通过表征证明其具有最多的表面 Ru 和表面 O 含量, RuO_2 表面 Ru 原子的摩尔百分比为 55.2%, 化学吸附氧含量为 28.2%, 表面化学吸附氧为公认的高活性氧物种, 其含量影响氯化氢催化反应活性[51]。

3.6. 添加助剂 SiO_2 提高催化剂的稳定性

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中的稳定作用已通过 在 SnO_2 载体上产生电子和几何效应来阐明, 即 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 阻止 SnO_2 的氯化 and 反应下 RuO_2 的烧结。虽然 SiO_2 已经用于 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂中以防止活性组分的烧结, 但是 SiO_2 的加入量对 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性和稳定还未研究, 因此 Liu 等人使用原硅酸乙酯 (TEOS) 作为 Si 源, 制备了几种不同含量的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 载体[52], Ru 负载量为 2 wt%, 通过干浸渍法制备了 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂。表征结果显示, RuO_2 中表面 Ru 原子的摩尔百分比分别从 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 的 55.5% 下降到 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-}1.0$ 和 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-}5.0$ 的 52.8% 和 39.1%, 与 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 相比, RuO_2 在 TiO_2 上更分散。而从 TEM 表征中 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-}1.0$ 催化剂中, TiO_2 的部分表面被 SiO_2 覆盖, 被 SiO_2

纳米颗粒分隔开的 RuO_2 纳米颗粒是在 TiO_2 表面形成的, 而在 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-5.0}$ 催化剂下, TiO_2 表面被均匀的 SiO_2 膜层覆盖, RuO_2 纳米颗粒似乎是在 SiO_2 薄膜层上而不是 TiO_2 表面上, 如图 2 所示。此外, 由于 RuO_2 与 SiO_2 之间的相互作用相对较弱, 因此, RuO_2 在 SiO_2 上的分散性要比金红石型 TiO_2 上差[53]。且在 370°C , $\text{WHSV}(\text{HCl}) = 39.1 \text{ h}$, $\text{HCl}:\text{O}_2 = 1:2$ 反应条件下, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-1.0}$ 催化剂能够稳定反应 12 h, 而 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-5.0}$ 催化剂的转化率从 80% 降至 40%, 掺杂 SiO_2 的质量百分比为 1% 时, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-1}$ 表现出一些显著增强的抗烧结能力[28] [54], 这是因为 SiO_2 对 RuO_2 在 TiO_2 (金红石) 表面分散的几何效应, 在 TiO_2 表面预先分散有适量 SiO_2 的情况下, RuO_2 纳米颗粒仍在 TiO_2 表面上形成, 以防止高温下烧结, 所得催化剂具有较好的稳定性, 有助于催化剂在工业的应用。

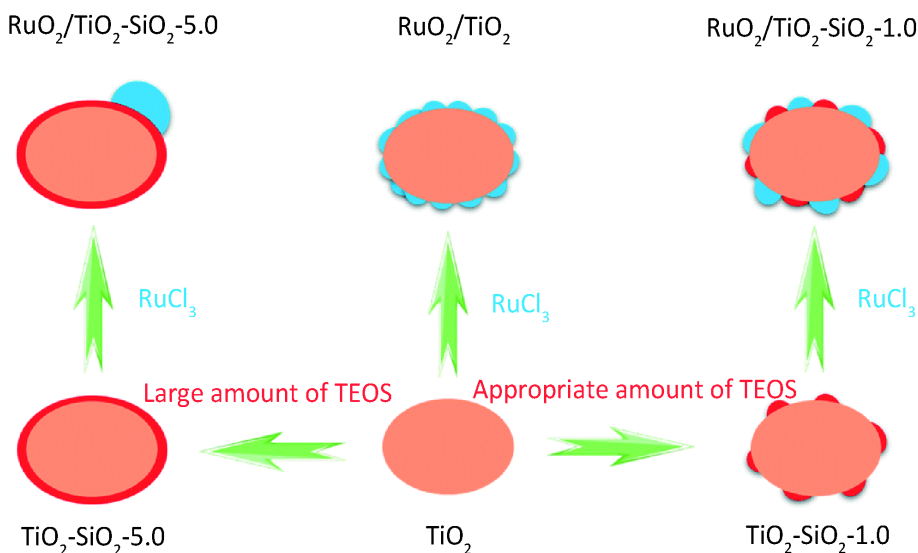


Figure 2. A schematic diagram for the distribution of RuO_2 and SiO_2 in the supported catalysts [48]

图 2. RuO_2 和 SiO_2 负载催化剂中的分布示意图[48]

4. 总结与展望

Deacon 反应工艺是解决大量副产物 HCl 的有效方法, 是氯资源“高效 - 清洁 - 循环”的重要途径之一。 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂在该反应具有较优异的反应活性和良好的稳定性, 且在工业中得到运用, 但 Ru 基催化剂还是存在一些需要改进的方面, 例如 Ru 为贵金属, 价格高昂, 且 Ru 基催化剂存在高温烧结问题, 制约着工艺的发展。因此, 研究者为提高 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的反应活性以及反应的稳定性做了大量的研究, 为未来的发展奠定了基础。在 Deacon 催化剂未来发展中, 一方面可以降低 Ru 的负载量, 降低工艺成本; 另一方面可以降低钌基催化剂的反应的温度, 避免 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂高温烧结的现象出现, 提高催化剂的使用寿命。

基金项目

浙江省重点研发计划项目(2019C03118)。

参考文献

- [1] 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>

- [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] Su, S., Mannini, D., Metiu, H., Gordon, M.J. and McFarland, E.W. (2018) Chlorine Production by HCl Oxidation in a Molten Chloride Salt Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 7795-7801. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01141>
- [4] 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>
- [5] Wang, Y., Liu, Y., Wiley, D., Zhao, S. and Tang, Z. (2021) Recent Advances in Electrocatalytic Chloride Oxidation for Chlorine Gas Production. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 18974-18993. <https://doi.org/10.1039/D1TA02745J>
- [6] Moussallem, I., Jörissen, J., Kunz, U., Pinnow, S. and Turek, T. (2008) Chlor-Alkali Electrolysis with Oxygen Depolarized Cathodes: History, Present Status and Future Prospects. *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**, 1177-1194. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9556-9>
- [7] 王大壮, 刘国桢. 制氯技术对比与氧化制氯技术展望[J]. 中国氯碱, 2013(5): 22-26.
- [8] Suzuta, T., Nakada, M. and Mori, Y. (2004) The Development of Improved Hydrogen Chloride Oxidation Process. *Sumitomo Kagaku*, **1**, 1-11.
- [9] Ding, J., Hua, W., Zhang, H. and Lou, Y. (2013) The Development and Application of Two Chlorine Recycling Technologies in Polyurethane Industry. *Journal of Cleaner Production*, **41**, 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.020>
- [10] 刘琦琦, 赵世杰, 刘潇, 李天文. 副产氯化氢制氯气研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(16): 57-59.
- [11] Feng, K.K., Li, C.W., Guo, Y.L., Zhan, W.C., Ma, B., Chen, B., Yuan, M. and Lu, G. (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>
- [12] Hishamf, 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>
- [13] Amrute, A.P., Larrazabal, G.O., Mondelli, C. and Perez-Ramirez, 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>
- [14] Sun Y., Li, C., Guo, Y., Zhan, W., Guo, Y., Wang, L., Wang, Y. and Lu, G. (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>
- [15] 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>
- [16] 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>
- [17] Kondratenko, E.V., Amrute, A.P., Pohl, M.-M., Steinfeldt, N., Mondelli, C. and Pérez-Ramírez, J. (2013) Superior Activity of Rutile-Supported Ruthenium Nanoparticles for HCl Oxidation. *Catalysis Science & Technology*, **3**, 2555-2558. <https://doi.org/10.1039/c3cy00372h>
- [18] Li, C., Sun, Y., Hess, F., Djerdj, I., Sann, J., Voepel, P., Cop, P., Guo, Y., 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>
- [19] Sun, Y., Cop, P., Djerdj, I., Guo, X., Weber, T., Khalid, O., Guo, Y., 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>
- [20] Sun, Y., Hess, F., Djerdj, I., Wang, Z., Weber, T., Guo, Y., Smarsly, B.M. and Over, H. (2020) Reactivation 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>
- [21] 潘喜强, 曾清湖, 李玉洁, 王瑞, 高亚娜, 李飞. 钌基 Deacon 催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2016, 24(7): 21-26.
- [22] 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>
- [23] Xu, X., Sun, X., Sun, B., Peng, H., Liu, W. and Wang, X. (2016) O₂ Adsorption on MO₂ (M = Ru, Ir, Sn) Films Supported on Rutile TiO₂(110) by DFT Calculations: Probing the Nature of Metal Oxide-Support Interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, **473**, 100-111. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.059>

- [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] Amrute, A.P., 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>
- [26] Xiang, G., Shi, X., Wu, Y., Zhuang, J. and Wang, X. (2012) Size Effects in Atomic-Level Epitaxial Redistribution Process of RuO₂ over TiO₂. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 801.
- [27] Wang, X., Liu, Y.P., Xu, C.H., Lu, X., Ma, R., Fu, Y.H., Wang, S. and Zhu, W. (2021) Effects of the Support-Crystal Size on the Catalytic Performance of RuO₂/TiO₂ in the Deacon Process. *Catalysis Letters*, **151**, 2346-2354. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03493-5>
- [28] Lin, Q., Huang, Y., Wang, Y., Li, L., Liu, X.Y., Lu, F., Wang, A., Li, W.C. and Zhang, T. (2014) RuO₂/Rutile-TiO₂: A Superior Catalyst for N₂O Decomposition. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 5178-5181. <https://doi.org/10.1039/C3TA15454H>
- [29] 辛旭. TiO₂的微结构调控及其负载 RuO₂ 催化氧化 HCl[D]: [硕士学位论文]. 金华: 浙江师范大学, 2021.
- [30] Shi, J., Hui, F., Yuan, J., Yu, Q., Mei, S., Zhang, Q., Li, J., Wang, W., Yang, J. and Lu, J. (2019) Ru-Ti Oxide Based Catalysts for HCl Oxidation: The Favorable Oxygen Species and Influence of Ce Additive. *Catalysts*, **9**, 108-123. <https://doi.org/10.3390/catal9020108>
- [31] Xu, X., Liu, F., Huang, J., Luo, W., Yu, J., Fang, X., Lebedeva, O.E. and Wang, X. (2019) The Influence of RuO₂ Distribution and Dispersion on the Reactivity of RuO₂-SnO₂ Composite Oxide Catalysts Probed by CO Oxidation. *ChemCatChem*, **11**, 2473-2483. <https://doi.org/10.1002/cctc.201802095>
- [32] 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>
- [33] 楼家伟, 李磊, 费兆阳, 徐希化, 陈献, 汤吉海, 崔咪芬, 乔旭. 载体焙烧温度对 RuO₂/TiO₂ 催化 HCl 氧化性能的影响[J]. 分子催化, 2017, 31(3): 215-222.
- [34] Gong, Y.F., Liu, R.X., Jiang, L.Y., Peng, A.N., Xu, C., Lu, X., Ma, R., Fu, Y.H., Zhu, W.D., Wang, S. and Zhou, L. (2022) Catalyst Development for HCl Oxidation to Cl₂ in the Fluorochemical Industry. *ACS Catalysis*, **12**, 1098-1110. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04783>
- [35] 潘喜强, 李玉洁, 王瑞, 高亚娜, 曾清湖, 李飞. RuO₂/MO_x-TiO₂ (M = Ce、Mn、La、Zr、Co) 催化剂制备及其氯化氢氧化性能[J]. 工业催化, 2018, 2(26): 71-76.
- [36] Vásquez, G.C., Peche-Herrero, M.A., Maestre, D., Cremades, A., Ramírez-Castellanos, J., González-Calbet, J.M. and Piqueras, J. (2013) Effects of Transition Metal Doping on the Growth and Properties of Rutile TiO₂ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 1941-1947. <https://doi.org/10.1021/jp3101656>
- [37] Li, J.-G., Isobe, R.B.M., Mori, T. and Ishigaki, T. (2009) Cobalt-Doped TiO₂ Nanocrystallites: Radio-Frequency Thermal Plasma Processing. *Phase Structure, and Magnetic Properties*, **113**, 8009-8015. <https://doi.org/10.1021/jp8080047>
- [38] 高明明, 程杰, 张威, 万克柔, 张炳亮, 晁哲, 郑金欣. 载体焙烧温度对 RuO₂/Al₂O₃-TiO₂ 催化 HCl 氧化性能的影响[J]. 工业催化, 2022, 30(8): 36-39.
- [39] 黄雅琦. RuO₂/TiO₂ 催化剂载体金属掺杂的 Deacon 反应研究[D]: [硕士学位论文]. 金华: 浙江师范大学, 2022.
- [40] Gardecka, A.J., Lübke, M., Armer, C.F., Ning, D., Reddy, M.V., Williams, A.S., Lowe, A., Liu, Z., Parkin, I.P. and Darr, J.A. (2018) Nb-Doped Rutile Titanium Dioxide Nanorods for Lithium-Ion Batteries. *Solid State Sciences*, **83**, 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.004>
- [41] Usui, H., Domi, Y., Yoshioka, S., Kojima, K. and Sakaguchi, H. (2016) Electrochemical Lithiation and Sodiation of Nb-Doped Rutile TiO₂. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**, 6695-6702. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01595>
- [42] Pan, Y., Shen, X., Yao L., Bentalib, A. and Peng, Z. (2018) Active Sites in Heterogeneous Catalytic Reaction on Metal and Metal Oxide: Theory and Practice. *Catalysts*, **8**, 479-498. <https://doi.org/10.3390/catal8100478>
- [43] Xiao, C., Qi, Z., Goes, S., Brashler, K., Perez, C. and Huang, W. (2015) Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone over Few-Layer Graphene-Supported Ruthenium Catalysts. *ACS Catalysis*, **6**, 593-599. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02673>
- [44] Kusada, K., Kobayashi, H., Yamamoto, T., Matsumura, S., Sumi, N., Sato, K., Nagaoka, K., Kubota, Y. and Kitagawa, H. (2013) Discovery of Face-Centered-Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-Controlled Synthesis Using the Chemical Reduction Method. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 5493-5496.

<https://doi.org/10.1021/ja311261s>

- [45] 刘瑞新. RuO₂/TiO₂ 催化剂在 HCl 催化氧化反应中的粒径效应及活性位辨认[D]: [硕士学位论文]. 金华: 浙江师范大学, 2022.
- [46] Debecker, D.P., Farin, B., Gaigneaux, E.M., Sanchez, C. and Sassoie, C. (2014) Total Oxidation of Propane with a Nano-RuO₂/TiO₂ Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **481**, 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.043>
- [47] Sassoie, C., Muller, G., Debecker, D. P., Karelovic, A., Cassaignon, S., Pizarro, C., Ruiz, P. and Sanchez, C. (2011) A Sustainable Aqueous Route to Highly Stable Suspensions of Monodispersed Nano Ruthenia. *Green Chemistry*, **13**, 3230-3237. <https://doi.org/10.1039/c1gc15769h>
- [48] Zhang, J., Ding, J., Li, C.Q., Li, B. J., Li, D., Liu, Z. Y., Cai, Q., Zhang, J.M. and Liu, Y.S. (2017) Fabrication of Novel Ternary Three-Dimensional RuO₂/Graphitic-C₃N₄@ Reduced Graphene Oxide Aerogel Composites for Supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 4982-4991. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00358>
- [49] Jiao, Y.C., Jiang, H.L. and Chen, F. (2014) RuO₂/TiO₂/Pt Ternary Photocatalysts with Epitaxial Heterojunction and Their Application in CO Oxidation. *ACS Catalysis*, **4**, 2249-2257. <https://doi.org/10.1021/cs5001174>
- [50] Morais, E., O'modhrain, C., Thampi, K.R. and Sullivan, J.A. (2021) RuO₂/TiO₂ Photocatalysts Prepared via a Hydrothermal Route: Influence of the Presence of TiO₂ on the Reactivity of RuO₂ in the Artificial Photosynthesis Reaction. *Journal of Catalysis*, **401**, 288-296. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.08.007>
- [51] Shi, J., Li, J., Ma, H., Tu, D., Zhang, Q., Mao, W., Yang, J. and Lu, J. (2021) HCl Catalytic Oxidation over Ru/Ti-Sn Oxide Catalysts: The Influence of Supports' Crystal and Surface Structures on Catalytic Performance. *Applied Surface Science*, **570**, 151137-151147. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151137>
- [52] Liu, Y., Li, S., Lu, X., Ma, R., Fu, Y., Wang, S., Zhou, L. and Zhu, W. (2021) Insights into the Sintering Resistance of RuO₂/TiO₂-SiO₂ in the Deacon Process: Role of SiO₂. *Catalysis Science & Technology*, **11**, 5460-5466. <https://doi.org/10.1039/D1CY01023A>
- [53] 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>
- [54] Nguyen-Phanv, T.D., Luo, S., Vovchok, D., Llorca, J., Sallis, S., Kattel, S., Xu, W., Piper, L.F., Polyansky, D.E., Senanayake, S.D., Stacchiola, D.J. and Rodriguez, J.A. (2016) Three-Dimensional Ruthenium-Doped TiO₂ Sea Urchins for Enhanced Visible-Light-Responsive H₂ Production. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 15972-15979. <https://doi.org/10.1039/C6CP00472E>