

文章编号: 1001-3555(2014)04-0329-07

高比表面 $Ce_xTi_{1-x}O_2$ 催化剂的结构表征及其 HCl 催化氧化性能

刘皓月^{1,2}, 费兆阳^{1,2}, 戴勇², 陈献², 汤吉海², 崔咪芬², 乔旭^{1,2*}

(1. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京 210009;

2. 南京工业大学化学化工学院, 江苏南京 210009)

摘要:以硝酸铈, 硫酸钛为前驱体, 用氨水共沉淀法制备了一系列 $Ce_xTi_{1-x}O_2$ 催化剂. 利用 XRD、Raman、 N_2 吸附-脱附、 H_2 -TPR 对催化剂进行了表征并考察了其催化 HCl 氧化制 Cl_2 的性能. 结果表明: 复合氧化物较 CeO_2 和 TiO_2 更加分散甚至高度弥散, 大大增加了其比表面积, 最高可达 $170.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时 CeO_2 与 TiO_2 之间的相互作用显著提高了其可还原物种数目, 改善了其氧化还原性能. 催化反应结果表明, 复合氧化物的活性较 CeO_2 和 TiO_2 显著提升, $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 表现出了良好的氯化氢催化氧化能力和较好的催化稳定性, 在 $430 \text{ }^\circ\text{C}$ 时氯气产率可以达到 $0.90 \text{ g}_{Cl_2} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 反应 60 h 后, 氯气产率稳定在 $0.76 \text{ g}_{Cl_2} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

关键词: $Ce_xTi_{1-x}O_2$; HCl; 催化氧化; 氯循环; 纳米催化剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

氯气作为一种重要的基础化工原料, 在化学品生产中有着广泛的应用. 但是, 氯气的工业利用效率极低, 在以氯气为原料的许多化学工业过程会副产大量的氯化氢气体. 以近年快速发展的聚氨酯行业为例, 氯气只作为活性中间体的载体, 全部氯元素均以副产氯化氢的形式产出^[1-2]. 副产氯化氢如不能加以合理利用不仅会造成氯资源的浪费, 而且还会导致严重的环境污染. 将副产氯化氢转化为氯气可以实现氯元素在工业体系中的循环利用和反应过程的零排放. 相较传统的电解法, 通过催化氧化法将氯化氢转化为氯气具有能耗低和操作简便的优势, 是实现氯资源循环利用的新途径^[3-4].

近年来, 住友和拜耳公司开发了基于 RuO_2 的氯化氢氧化工业催化剂, 它具有较好的低温活性及催化稳定性^[5-6]. 但是, RuO_2 催化剂存在活性温区较窄高温易流失、活性组分贵金属钌价格昂贵等问题, 限制了其大规模的应用^[7]. 最近的研究表明 CeO_2 在较宽温区范围内具有一定的氯化氢催化氧化活性和稳定性, 被认为是有望替代 RuO_2 的新

型氯化氢氧化催化剂^[3]. 与 RuO_2 催化剂相比, CeO_2 催化剂的氯化氢处理能力还比较低, 如何进一步提高铈基催化剂的催化性能成为当前氯化氢催化氧化的研究热点. Moser 等^[1] 以 ZrO_2 为载体采用浸渍法制备了负载型 CeO_2/ZrO_2 催化剂, CeO_2 高度分散在 ZrO_2 的表面形成纳米催化薄层大大提升了催化剂的氧化还原能力和抗氯化性能, 表现出了较 CeO_2 更优异的氯化氢氧化性能. Urban 等^[9] 采用静电纺丝技术制备了一系列 CeO_2-ZrO_2 复合氧化物纳米纤维, 发现 Zr 的掺杂可以改善催化剂的活性和稳定性.

CeO_2-TiO_2 复合氧化物在包括 NO_x 的 SCR 反应^[10-12] 和苯酚的湿式氧化反应^[13] 在内的催化氧化过程中被广泛应用. CeO_2 与 TiO_2 复合提高了催化剂的比表面积, 有利于活性组分的分散和产生更多的反应活性位. 与此同时, CeO_2 与 TiO_2 之间的相互作用改善了催化剂的氧化还原性能, 从而提高了催化剂表面物种活性和活化氧分子的能力. 我们采用共沉淀法制备了一系列 $Ce_xTi_{1-x}O_2$ 催化剂用于

收稿日期: 2014-04-04; 修回日期: 2014-05-08.

基金项目: 1. 国家科技支撑计划(2011BAE18B01); 2. 江苏省科技支撑计划(BE2011830); 3. 江苏省高校自然科学基金面上项目(13KJB530006); 4. 中国博士后基金(2013M531340); 5. 国家自然科学基金(21306089).

作者简介: 刘皓月(1988-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, 乔旭, 男, 教授, E-mail: qct@njtech.edu.cn.

氯化氢催化氧化反应,对催化剂进行的 XRD、Raman、BET、TPR 等表征结果表明催化剂的结构对其催化性能具有显著影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用氨水共沉淀法制备了一系列 $Ce_xTi_{1-x}O_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.7$ 和 1) 催化剂,实验所用的 $Ti(SO_4)_2$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和氨水均为分析纯。称取一定质量的金属盐于烧杯中,加入一定量的去离子水,配置成 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,在剧烈的搅拌下,逐滴滴加氨水,直至 $\text{PH}=10$ 。将所得沉淀在室温下老化 48 h 后,过滤并洗涤数次,将滤饼在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h,并在马弗炉中 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h,即制得所需样品。其中 Ce/Ti 摩尔比分别为 0/10、1/9、2/8、3/7、7/3 和 10/0,分别记为 TiO_2 、 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 、 $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_2$ 、 $Ce_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ 、 $Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ 和 CeO_2 。

1.2 催化剂的表征

XRD 是在日本 Rigaku 公司 SmartLab 衍射仪上进行检测, $\text{CuK}\alpha$ 为射线源,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$,扫描步长 0.02° ,扫描速率 0.05 s/step ,催化剂的晶粒尺寸由 Scherrer 公式得到。Raman 光谱是在法国 JY Horiba labRam HR800 上测试的,激光光源采用 He-Cd 光源器,波长为 514 nm,扫描范围 $100 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$,将在每个样品表面的 3 个不同位置重复扫描 3 次后的结果进行重合,对照标准样品的 LRS 谱进行峰的指认。比表面积(BET)及孔径的测试是在日本贝尔公司 BELSORP II 型吸附仪上采用 N_2 吸附法进行的,样品在 473 K 下真空预处理 3 h,以 N_2 为吸附质在 77 K 下进行吸脱附实验。 H_2 -TPR 在美国麦克仪器公司 Auto Chem II 2920 上进行:催化剂用量为 50 mg,在高纯 Ar 气氛下于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温吹扫 1 h 后,降至室温,随后通入 $H_2(10\%)-Ar(90\%)$ 混合气并程序升温还原至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。气体流量均为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率均为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。储氧量(OSC)测试同样在美国麦克仪器公司 AutoChem II 2920 上进行:催化剂用量为 50 mg,在 $H_2(10\%)-Ar(90\%)$ 混合气(流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)氛围下由室温升至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以还原表面氧化物,并保持 30 min。然后在 He 气(流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)氛围下催扫至温度降到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 30 min。再用 $O_2(4\%)-He(96\%)$ 混合气进行 O_2 脉冲, O_2 的消耗量利用 TCD

进行检测。催化剂的形貌及原子组成利用 Hitachi 公司的 S-3000N 型扫描电镜测试。

1.3 催化剂性能评价

HCl 催化氧化制 Cl_2 的反应是在连续流动的固定床反应器中进行的。反应器为石英玻璃管,内径为 20 mm。反应使用 5 g 催化剂,并用十倍的石英砂进行稀释,将其装填于反应管的中部。反应的原料气为 HCl 和 O_2 ,经质量流量计调节流量后通入反应管中, $W_{\text{cat}}/F_{\text{HCl}}$ 为 $0.0625 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}^{-1}$, $V(O_2):V(HCl)=1:1$ 。反应产物用 KI 溶液进行吸收,再用标准硫代硫酸钠和氢氧化钠溶液滴定生成的碘和未反应的盐酸,计算出 HCl 的转化率,从而进一步得到 Cl_2 的产率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 是 $Ce_xTi_{1-x}O_2$ 催化剂的 XRD 谱图,各种物质的晶相通过与 PDF 标准卡片(TiO_2 锐钛矿相, ICDD: 21-1272; CeO_2 立方相, ICDD: 34-0394)进行对比来确定^[12]。从图 1 可见, CeO_2 样品在 $20^\circ \sim 70^\circ$ 之间出现六个衍射峰,分别对应于 CeO_2 立方相的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)和(400)面衍射峰,表明纯 CeO_2 以立方晶相存在。 TiO_2 在 25.3° 、 37.7° 、 48° 、 53.9° 和 55.1° 有衍射峰出现,这与锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰相对应,表明采用氨水沉淀法所制备的 TiO_2 具有单一的锐钛矿晶

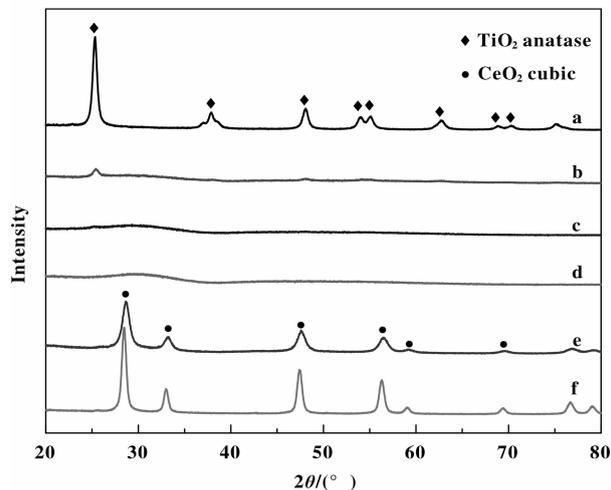


图 1 $Ce_xTi_{1-x}O_2$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of $Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts

- (a) TiO_2 ; (b) $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$; (c) $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_2$;
(d) $Ce_{0.3}Ti_{0.7}O_2$; (e) $Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$; (f) CeO_2

相. CeO_2 - TiO_2 复合氧化物与 CeO_2 和 TiO_2 晶相结构相比有所不同. 从图 1 (b ~ e) 中可以看到 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 只在 25.3° 有一个极小的衍射峰, 其强度要远小于 TiO_2 , 而 $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_2$ 和 $Ce_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ 催化剂的衍射峰呈现出弥散的状态, 表明复合氧化物中两种组分的复合大大降低了其结晶度甚至以无定形态存在. 在 $Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ 中检测到了较弱的 CeO_2 立方相衍射峰, 且其峰位较 CeO_2 出现了向高角度的偏移, 说明部分 Ti^{4+} 嵌入了 CeO_2 的立方晶格中. 催化剂晶粒大小和晶胞参数的结果列于表 1 中,

表 1 $Ce_xTi_{1-x}O_2$ 催化剂的比表面积、孔容、晶粒尺寸及晶胞参数

Table 1 Surface area, pore volume, average crystal size and cell parameter of $Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts

Sample	S_{BET} / $(m^2 \cdot g^{-1})$	V_p / $(cm^3 \cdot g^{-1})$	Average pore size/nm	D /nm		Cell parameter/nm a	OSC / $(\mu g O_2 \cdot g_{cat}^{-1})$
				Anatase	Cubic		
TiO_2	79.1	0.31	15.74	15.5	—	0.37831	0
$Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$	170.5	0.40	9.34	—	—	0.37899	2585
$Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_2$	161.5	0.45	11.18	—	—	—	3264
$Ce_{0.3}Ti_{0.7}O_2$	148.6	0.58	15.60	—	—	—	1501
$Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$	109.3	0.36	13.41	—	9.4	0.53961	764
CeO_2	53.7	0.14	10.55	—	16.0	0.54176	860

2.2 Raman 光谱分析

图 2 是 $Ce_xTi_{1-x}O_2$ 催化剂的拉曼光谱. TiO_2 在 143、395、515 和 637 cm^{-1} 处, 有 4 个明显的吸收峰, 这归属于 TiO_2 锐钛矿相的 4 个拉曼模式 (E_g , B_{1g} , A_{1g} 和 E_g)^[14]. CeO_2 在 462 cm^{-1} 处有一个吸收峰, 对应于 CeO_2 立方萤石结构的特征振动 (F_{2g})^[15]. $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 和 $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_2$ 仅在 143 cm^{-1} 处有一个强度较弱的 TiO_2 锐钛矿相吸收峰, 且均未观察到 CeO_2 萤石结构的特征峰, 这说明 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 和 $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_2$ 的结晶度大大降低甚至以无定形的形式存在, 与 XRD 的结果相一致. 而 $Ce_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ 的拉曼谱图不同于萤石结构 CeO_2 和锐钛矿型 TiO_2 , 在 171、351、552 和 624 cm^{-1} 处有 4 个较宽的吸收峰, 且在 188 cm^{-1} 处有一个肩峰, 这对应于钛铈矿型 $CeTi_2O_6$ 的吸收峰^[16], 表明在这种复合氧化物中有新的结晶相生成. 在 XRD 中并没有观察到 $CeTi_2O_6$ 的衍射峰出现, 说明 $CeTi_2O_6$ 是以一种高度弥散的微晶态存在的, 这可能是由于

TiO_2 和 CeO_2 晶粒尺寸分别为 15.5 和 16.0 nm, $Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ 的晶粒尺寸只有 9.4 nm, 而其它的复合氧化物则因为峰强度太弱或呈弥散状态无法准确计算出晶粒大小, 这表明 CeO_2 与 TiO_2 的复合使得催化剂的晶粒尺寸显著减小. 比较各催化剂的晶胞参数可以看到, $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 的晶胞参数为 0.37899 nm, 较 TiO_2 有所增加, 这是因为离子半径较大的 Ce^{4+} (0.097 nm) 进入了 TiO_2 的晶格中, 而 $Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ 以立方相为主, 其晶胞参数较 CeO_2 有所下降是由于部分 Ti^{4+} 进入了 CeO_2 的晶格中.

随着铈含量的增加, 其与钛的作用增强, 从而形成了 $CeTi_2O_6$. 此外, $Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ 有一个强度极弱的

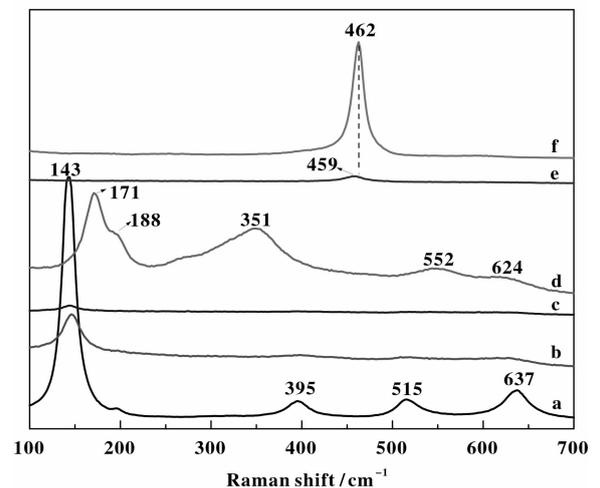


图 2 $Ce_xTi_{1-x}O_2$ 催化剂的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectroscopies of $Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts
(a) TiO_2 ; (b) $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$; (c) $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_2$;
(d) $Ce_{0.3}Ti_{0.7}O_2$; (e) $Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$; (f) CeO_2

CeO₂ 萤石结构的特征峰,且峰位相较于 CeO₂ 的 462 cm⁻¹, 蓝移到了 459 cm⁻¹, 这是由于 Ti⁴⁺ 进入 CeO₂ 晶格导致的.

2.3 N₂ 吸附-脱附测试

催化剂的比表面积、孔容数据列于表 1 中. 可以看到, CeO₂-TiO₂ 复合氧化物的比表面积和孔容均大于 TiO₂ 和 CeO₂, TiO₂ 和 CeO₂ 的比表面积分别为 79.1 m² · g⁻¹ 和 53.7 m² · g⁻¹, 而 CeO₂-TiO₂ 复合氧化物的比表面积均在 100 m² · g⁻¹ 以上, 其中 Ce_{0.1}Ti_{0.9}O₂ 的比表面积为 170.5 m² · g⁻¹, 是 TiO₂ 比表面积的两倍多. CeO₂-TiO₂ 复合氧化物比表面积和孔容的增加可以归因于 TiO₂ 和 CeO₂ 的混合效应^[17], 这使得复合氧化物在沉淀过程中个体结晶受到抑制^[18], 因而导致了较 CeO₂ 和 TiO₂ 更小的晶粒尺寸(XRD 和 Raman 结果), 从而使得复合氧化物具有更大的比表面积和孔容.

2.4 H₂-TPR 测试

Ce_xTi_{1-x}O₂ 催化剂的 H₂-TPR 结果如图 3 所示. 在本实验所测试的温度范围内, 没有归属于 TiO₂ 氧物种的还原峰出现. CeO₂ 在 365、485 °C 和 720 °C 有 3 个不同的还原峰, 其中两个低温还原峰对应于其表面氧物种的还原, 720 °C 的还原峰则是 CeO₂ 体相氧的还原. CeO₂-TiO₂ 复合氧化物的还原行为较 CeO₂ 和 TiO₂ 发生了显著的变化. Ce_{0.3}Ti_{0.7}O₂ 和 Ce_{0.7}Ti_{0.3}O₂ 分别在 575 和 650 °C 出现一个极强的还原峰, Watanabe 等^[17]认为这是由于 Ti⁴⁺ 进入 CeO₂ 晶格导致晶格畸变, 使 CeO₂ 的晶格氧更加活泼, 从而使其中更多的氧物种被还原.

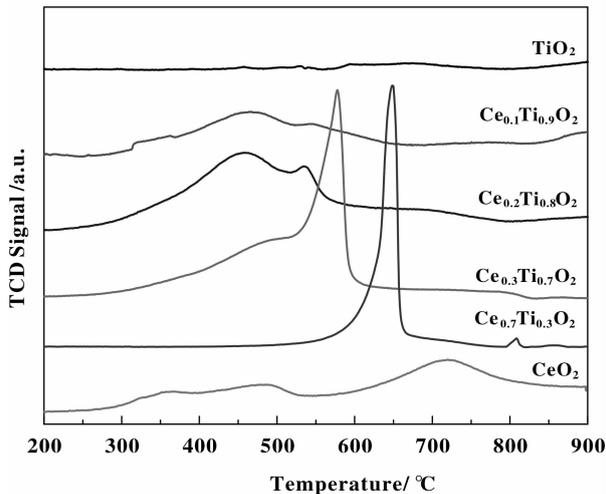


图 3 Ce_xTi_{1-x}O₂ 催化剂的 H₂-TPR

Fig. 3 H₂-TPR profiles of Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts

Ce_{0.1}Ti_{0.9}O₂ 和 Ce_{0.2}Ti_{0.8}O₂ 在 460 和 545 °C 有两个不同的还原峰, 其中低温还原峰对应于高度弥散的 CeO₂ 表面氧物种的还原, 可还原表面氧物种远高于 CeO₂. 由上述结果可以看出, CeO₂-TiO₂ 复合氧化物由于 CeO₂ 与 TiO₂ 之间的相互作用改善了催化剂的氧化还原性能, 提高了其可还原表面氧物种数目.

2.5 储氧量(OSC)测试

Ce_xTi_{1-x}O₂ 催化剂的 OSC 结果列于表 1 中. 由表 1 的数据可以看到, 由于 TiO₂ 不具有储释氧性能, 因此其储氧量为 0. 少量铈掺入的 Ce_xTi_{1-x}O₂ (Ce_{0.1}Ti_{0.9}O₂ 和 Ce_{0.2}Ti_{0.8}O₂) 即可表现出极好的储释氧性能, 最高可达 3 264 μg O₂/g_{cat}. 进一步增加 Ce_xTi_{1-x}O₂ 中的铈含量, 储氧量呈现下降趋势, 纯 CeO₂ 的储氧量已降低至 860 μg O₂/g_{cat}, 结合 2.4 部分的 H₂-TPR 结果, 可以看出两者具有很好的关联性.

2.6 催化剂性能评价

图 4 为 Ce_xTi_{1-x}O₂ 催化剂在不同温度下催化 HCl 氧化的反应结果. 从图 4 可以看到, TiO₂ 和 CeO₂ 的活性均较低, 在 430 °C 时它们的氯气产率分别只有 0.54 g_{Cl₂} · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ 和 0.53 g_{Cl₂} · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹. 而 CeO₂-TiO₂ 复合氧化物的活性则显著提升, Ce_{0.1}Ti_{0.9}O₂ 表现出了最高的 HCl 催化氧化水平, 在 430 °C 时氯气产率可以达到 0.90 g_{Cl₂} · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹. Ce_{0.2}Ti_{0.8}O₂、Ce_{0.3}Ti_{0.7}O₂ 和 Ce_{0.7}Ti_{0.3}O₂ 在 430 °C 时氯气产率分别为 0.84 g_{Cl₂} · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹、0.69 g_{Cl₂} · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ 和 0.64 g_{Cl₂} · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹, 均高于 TiO₂ 和

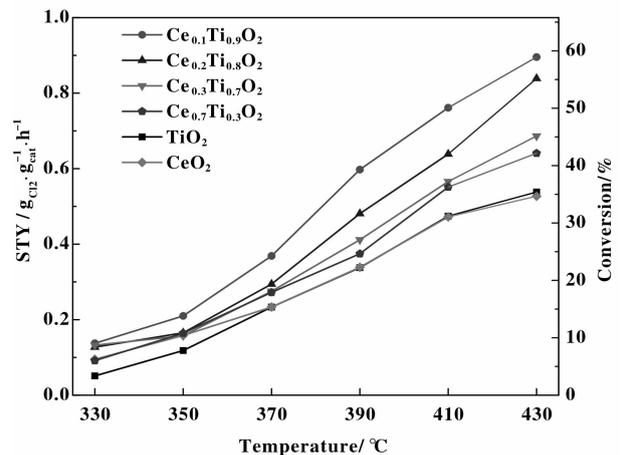


图 4 Ce_xTi_{1-x}O₂ 催化剂在不同温度下的催化活性

Fig. 4 Catalytic activities of Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts

at various temperatures

CeO_2 催化剂, 表明复合氧化物中铈钛之间的相互作用显著提高了其催化性能.

CeO_2 - TiO_2 复合氧化物的活性较 CeO_2 和 TiO_2 显著提升, 一方面是因为复合催化剂比表面积和孔体积都较 TiO_2 和 CeO_2 大大增加(如表 1), 有利于产生更多的反应活性位; 另一方面, 从 H_2 -TPR 结果可以看出 CeO_2 - TiO_2 复合氧化物的氧化还原性能较 CeO_2 和 TiO_2 有一定程度改善, 提高了催化剂物种活性和活化氧分子的能力. 进一步分析 H_2 -TPR 结果还可以看出, 虽然 $Ce_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ 和 $Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ 分别在 575 °C 和 650 °C 有一个很强的晶格氧还原峰, 但是 $Ce_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ 的低温还原峰较小, 而 $Ce_{0.7}Ti_{0.3}O_2$ 在低温下甚至无显著还原峰出现, 这导致了它们的活性不及 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 和 $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_2$. 由此可以推断还原温度更低的催化剂表面物种在氯化氢氧化中占主导作用.

在 HCl 催化氧化过程中, 过渡金属氧化物容易被氯化挥发而导致催化剂迅速失活. Ru 基催化剂易烧结、高温稳定性差, RuO_2/SnO_2 在反应 50 h 后活性下降到初始活性的 25%^[6]. 因此催化剂的稳定性对于 HCl 氧化反应体系非常关键. $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂表现出了优异的 HCl 催化氧化活性, 对 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂进行了 60 h 的稳定性测试, 结果如图 5 所示. $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂在最初的 15 h 内活性有所下降, 在反应 15 h 后活性趋于稳定, 氯气产率保持在 $0.76 \text{ g}_{Cl_2} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右, 表现出了良好的催化稳定性.

为了考察 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂反应前后结构的变化, 对催化剂进行了 SEM 表征, 结果如图 6 所

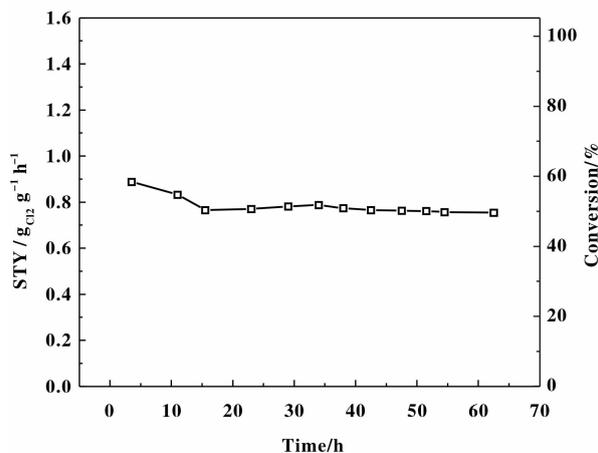


图 5 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂稳定性测试

Fig. 5 Long-term stability test over $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ catalyst

示. 从图 6(a) 可以看到, 新制备的 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂为均匀的纳米颗粒, 粒径在 10 nm 左右. $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂在 430 °C 历经 60 h 反应后, 纳米颗粒无明显团聚或尺寸增长, 这说明该催化剂具有良好的热稳定性. 对反应前后的 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂进行元素分析, 结果列于表 2. 新制备催化剂的 Ce/Ti 原子比为 0.22, 高于催化剂理论配比, 这说明铈元素在 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂表面发生富集. $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂在 430 °C 历经 60 h 反应后, 其 Ce/Ti 原子比没有发生明显改变, 同时催化剂表面出现少量氯元素, 可能是吸附在催化剂表面的少量反应物. 以上结果说明催化剂没有发生显著的组分流失或氯化, 可以认为 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂具有很好的抗氯化稳定性.

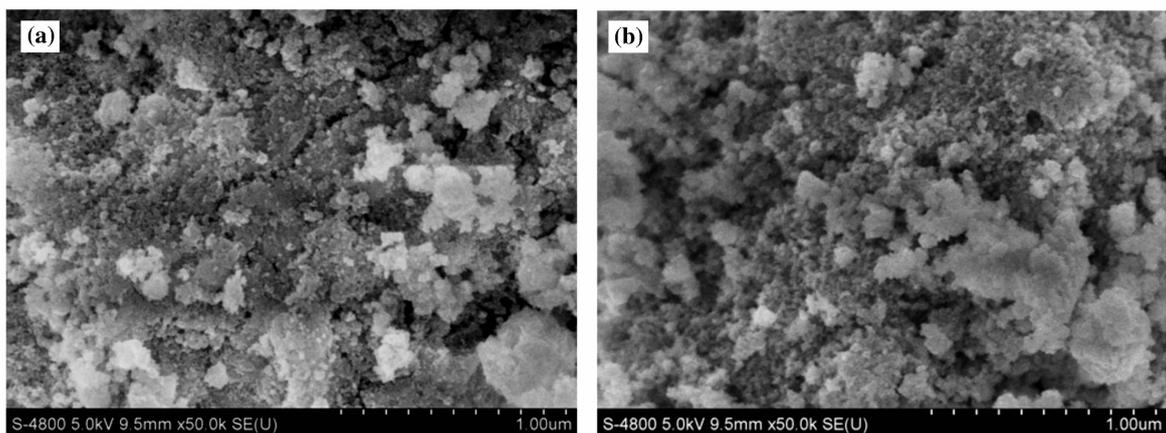


图 6 $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ 催化剂反应前 (a) 和反应后 (b) 的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ catalyst before (a) and after (b) reaction

表2 反应前后 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ 催化剂的元素分析Table 2 Elementary analysis of $\text{Ce}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ catalyst before and after reaction

Element	Atom / % ^a	
	fresh catalyst	used catalyst ^b
O	62.55	60.16
Cl	-	2.76
Ti	30.64	30.12
Ce	6.80	6.96

a. Obtained from EDX analysis; b. Catalyst after 60 h on stream.

3 结论

采用共沉淀法制备了一系列 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂。结果表明, CeO_2 - TiO_2 复合氧化物较 CeO_2 和 TiO_2 更加分散甚至高度弥散, 使得其比表面积大大增加, 最高可达 $170.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时复合氧化物中 CeO_2 与 TiO_2 之间的相互作用显著改善了其氧化还原性能, 提高了催化剂可还原表面物种数目。在催化 HCl 氧化实验中, $\text{Ce}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ 表现出了良好的 HCl 催化氧化能力和较好的催化稳定性, 在 $430 \text{ }^\circ\text{C}$ 时氯气产率可以达到 $0.90 \text{ g}_{\text{Cl}_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 反应 60 h 后, 氯气产率稳定在 $0.76 \text{ g}_{\text{Cl}_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。对反应前后 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ 催化剂的 SEM 和元素分析结果表明, 该催化剂具有很好的抗氯化稳定性。

参考文献:

[1] Moser M, Mondelli C, Schmidt T, *et al.* Supported CeO_2 catalysts in technical form for sustainable chlorine production[J]. *Appl Catal B*, 2013, **132/133**: 123–131.

[2] Chen Xian (陈献), Lu Gao-ming (吕高明), Tang Ji-hai (汤吉海), *et al.* Research on preparation of nano complex Ce-Cu-K catalyst loaded in the Y-type zeolite and its performance (负载于 Y 分子筛的纳米 Ce-Cu-K 催化剂制备及其性能研究) [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2011, **25**(1): 109–113.

[3] Amrute A P, Mondelli C, Moser M, *et al.* Performance, structure, and mechanism of CeO_2 in HCl oxidation to Cl_2 [J]. *J Catal*, 2012, **286**: 287–297.

[4] Dai Yong (戴勇), Ye Hong-bin (叶宏斌), Fei Zhao-yang (费兆阳), *et al.* Preparing natural clay-based

catalysts for HCl catalytic oxidation to recycle chlorine (天然粘土基催化剂的制备及 HCl 氧化制氯性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 54–59.

- [5] Seki K. Development of $\text{RuO}_2/\text{Rutile-TiO}_2$ catalyst for industrial HCl oxidation process [J]. *Catal Surv Asia*, 2010, **14**(3/4): 168–175.
- [6] Mondelli C, Amrute A P, Krumeich F, *et al.* Shaped $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for large-scale stable Cl_2 production by HCl oxidation [J]. *ChemCatChem*, 2011, **3**(4): 657–660.
- [7] Pérez-Ramírez J, Mondelli C, Schmidt T, *et al.* Sustainable chlorine recycling via catalysed HCl oxidation: from fundamentals to implementation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(12): 4786.
- [8] Li Jian-guang (李建光), Huang Yan (黄妍), Peng Li-li (彭莉莉). Performance of a novel CeO_2/HBEA catalyst for NO reduction with NH_3 and its property against the effect of H_2O and SO_2 (新型 CeO_2/HBEA 催化剂上 NH_3 低温还原 NO 活性及抗毒性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(1): 52–61.
- [9] Urban S, Tarabanko N, Kanzler C H, *et al.* Stable and active mixed Zr-Ce oxides for catalyzing the gas phase oxidation of HCl [J]. *Catal Lett*, 2013, **143**(12): 1362–1367.
- [10] Shan W, Liu F, He H, *et al.* An environmentally-benign $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 in simulated diesel exhaust [J]. *Catal Today*, 2012, **184**(1): 160–165.
- [11] Zhao Xiu-hua (赵秀华), Jiang Xiao-yuan (蒋晓原), Chen Hong-hua (陈宏桦), *et al.* Preparation and characterization of $\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ and its catalytic activity for NO+CO reaction ($\text{CuO}/\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 的制备与表征及其对 NO+CO 反应的催化活性) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2008, **24**(6): 1023–1029.
- [12] Gao X, Jiang Y, Zhong Y, *et al.* The activity and characterization of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH_3 [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **174**(1/3): 734–739.
- [13] Chen Zheng-xiong (陈正雄), Zhu Wan-peng (祝万鹏), Yang Shao-xia (杨少霞). Research on the activity of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ catalysts for wet air oxidation of phenol ($\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂湿式氧化苯酚的活性研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2006, **19**(5): 338–341.
- [14] Fang J, Bi X, Si D, *et al.* Spectroscopic studies of inter-

- facial structures of CeO_2 - TiO_2 mixed oxides [J]. *Appl Surf Sci*, 2007, **253**(22): 8952–8961.
- [15] Si R, Zhang Y-W, Li S-J, *et al.* Urea-based hydrothermally derived homogeneous nanostructured $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x = 0-0.8$) solid solutions: a strong correlation between oxygen storage capacity and lattice strain [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(33): 12481–12488.
- [16] Matějová L, Valeš V, Fajgar R, *et al.* Reverse micelles directed synthesis of TiO_2 - CeO_2 mixed oxides and investigation of their crystal structure and morphology [J]. *J Solid State Chem*, 2013, **198**: 485–495.
- [17] Watanabe S, Ma X, Song C. Characterization of structural and surface properties of nanocrystalline TiO_2 - CeO_2 mixed oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(32): 14249–14257.
- [18] Reddy B M, Khan A. Recent advances on TiO_2 - ZrO_2 mixed oxides as catalysts and catalyst supports [J]. *Catalysis Reviews*, 2005, **47**(2): 257–296.

Structure Characterization and Catalytic Performance of High Surface Area $Ce_xTi_{1-x}O_2$ Catalysts in HCl Oxidation

LIU Hao-yue^{1,2}, FEI Zhao-yang^{1,2}, DAI Yong², CHEN Xian², TANG Ji-hai²,
CUI Mi-fen², QIAO Xu^{1,2,*}

1. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: A series of $Ce_xTi_{1-x}O_2$ catalysts were prepared by ammonia co-precipitation method. The physiochemical properties of the catalysts were characterized by XRD, Raman, N_2 adsorption-desorption and H_2 -TPR. The catalytic performances of the samples for the gas-phase HCl oxidation to recycle Cl_2 were investigated. The results of XRD and Raman showed that mixed oxides were more dispersed than pure CeO_2 and TiO_2 , even existed as the amorphous structures, leading to the special surface areas of mixed oxides much higher than that of pure CeO_2 and TiO_2 . $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ possessed a surface area as high as $170.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Meanwhile, the results of H_2 -TPR showed that the reducibility of the mixed oxides was greatly improved by the interaction of CeO_2 and TiO_2 . Mixed oxides showed higher activities than pure CeO_2 and TiO_2 . The STY (space time yield) of Cl_2 over $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ reached to $0.90 \text{ g}_{Cl_2} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ at $430 \text{ }^\circ\text{C}$. The long-term stability test showed $Ce_{0.1}Ti_{0.9}O_2$ can maintain its activity at $0.76 \text{ g}_{Cl_2} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ after 60 h on stream.

Key words: $Ce_xTi_{1-x}O_2$; HCl; catalytic oxidation; chlorine recycle; nano catalyst