

铈基复合氧化物的结构及其对 HCl 催化氧化性能的影响

谢兴星^{1,2}, 费兆阳^{1,2*}, 戴勇^{1,2}, 徐希化^{1,2}, 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: 采用氨水共沉淀法制备了一系列铈基复合氧化物 ($\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, $M = \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{La}$), 借助 XRD、Raman、 N_2 吸附-脱附、ESEM 和 H_2 -TPR 等手段对复合氧化物的结构进行了表征, 并考察了其在 HCl 催化氧化制 Cl_2 过程中的性能. 结果显示: Cu、Cr 和 Zr 掺杂能显著减小复合氧化物晶粒尺寸, 提高复合氧化物的比表面积和孔隙, 并提供更多的低温可还原氧物种. 而 La 和 Ti 的掺杂可以获得较大的表面氧空位浓度以及增加高温可还原氧物种数目. 复合氧化物结构和表面性质的变化显著影响了其 HCl 催化氧化活性, 在 430 °C 下铈基复合氧化物催化剂活性顺序为: $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$, 低温可还原氧物种数目直接与催化剂活性有关. 反应动力学测试显示催化剂低温可还原氧物种有利于 HCl 在催化剂表面的吸附和活化, 而催化剂表面的氧空位可以促进氧分子的吸附和活化.

关键词: 铈基复合氧化物; 氯化氢; 催化氧化; 循环利用; 氯气

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

快速增长的聚氨酯、聚碳酸酯行业副产大量的氯化氢^[1]. 常规的处理手段是将氯化氢用水吸收制成盐酸出售, 但是这类盐酸中含有较多有机物杂质, 品质较低; 另一方面, 盐酸的产量也远远超出了市场的需求. 将副产的氯化氢用碱液中和后直接排放, 不但会对人类生活环境造成很大压力, 同时会导致氯资源的极大浪费. 氯化氢催化氧化法制备氯气能够实现氯资源循环利用, 是具有广阔应用前景的绿色环保工艺^[2-4]. 而高活性、高稳定性催化剂的开发已成为氯化氢催化氧化研究的焦点^[5-7].

近年来, 应用于氯化氢氧化工艺较为成功的工业催化剂是住友和拜耳公司分别开发的 RuO_2 催化剂^[8-9], 但是贵金属钌价格昂贵, 且活性温区较窄高温易流失, 限制了其进一步大规模应用^[10]. CeO_2 由于优异的储释氧性能而广泛应用于氧化还原反应. CeO_2 在较宽温区范围内具有较好的氯化氢氧化催化性能, 被认为是可替代 RuO_2 的新型氯化氢氧化催化剂^[11-12]. 然而与 RuO_2 催化剂相比, CeO_2 催化剂的催化活性仍然较低. 如何进一步提高 CeO_2 催化剂的催化活性, 对实现催化剂工业应用

具有重要的意义.

不同金属掺杂可以改变 CeO_2 的结构和物化特性, 尤其是氧化还原性能^[13-15]. CeO_2 催化氯化氢氧化主要经历氯化化和再氧化两个过程, 氯化过程可以在催化剂的表面活性氧位和氧空位发生, 而再氧化过程则通过氧空位的吸附、活化分子氧实现^[11,16]. 所以, 催化剂的活性与其表面活性氧以及氧空位浓度密切相关. 我们采用氨水共沉淀法将 Cu、Cr、Zr、Ti 和 La 等金属掺杂到 CeO_2 中, 并通过表征获得其金属掺杂的铈基复合氧化物结构的变化, 尤其是表面氧空位和活性氧物种的信息, 结合动力学手段, 考察催化剂的结构变化对表面反应过程的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用氨水共沉淀法制备掺杂金属 Cu、Cr、Zr、Ti、La 的铈基复合氧化物催化剂. 以 Cu、Cr、Zr、La 的硝酸盐, Ti 的硫酸盐和 Ce 的硝酸盐为原料, 体系中的铈离子与掺杂金属离子的摩尔比为 9 : 1,

收稿日期: 2014-09-09; 修回日期: 2014-11-10.

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

作者简介: 谢兴星 (1990-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, 费兆阳, 博士, E-mail: zhaoyangfei@njtech.edu.cn; 乔旭, 教授, E-mail: qxc@njtech.edu.cn.

混合后溶于一定量的去离子水,在不断搅拌的条件下,滴加氨水直到 pH 达到 10. 沉淀老化 48 h 后,过滤并用去离子水多次洗涤,110 ℃干燥 5 h,然后 550 ℃焙烧 3 h. 得到的催化剂记为 $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{La}$).

1.2 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)在 Rigaku 公司 SmartLab 衍射仪上检测,采用 $\text{CuK}\alpha$ 为射线源($\lambda = 0.15406$ nm),激发电压为 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 $0.03^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$. 比表面积(BET)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,样品在 200 ℃下真空预处理 3 h,以 N_2 为吸附质在 -196 ℃下进行吸脱附实验. 激光拉曼光谱(Raman)在 Confocal Renishaw 公司的 RM-1000 型表面增强激光拉曼光谱仪上进行测试,扫描波长为 514 nm,扫描范围为 200 ~ 1 000 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} . H_2 -TPR 实验在 Micromeritics 公司 AutoChem II 2920 上进行,称取 50 mg 样品置于石英反应管中,先通入高纯 Ar 并升温至 200 ℃预处理 1 h,冷却至 55 ℃,然后再通入 H_2 10% - Ar 90% 的还原气,开始程序升温还原至 900 ℃. 气体流速为 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率为 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,采用 TCD 检测器. 催化剂的形貌利用 Hitachi 公司的 S-4800N 型场发射环境扫描电子显微镜和 JEOL 公司的 JEM-100 型透射电子显微镜表征.

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价是在固定床管式反应器中进行,反应管内径 24 mm,热电偶套管外径为 4 mm. 催化剂用量为 5 g,催化剂粒径 1.34 ~ 0.40 mm. 按 1 : 10 比例用石英砂稀释催化剂. 活性测试反应温度范围 350 ~ 430 ℃,反应在常压下进行, HCl 的质量空速(WHSV)为 1.56 h^{-1} , $V(\text{HCl})/V(\text{O}_2) = 1$. 稳定性测试反应温度为 430 ℃,其他条件不变. 催化剂动力学测试过程中氯化氢转化率限制在 5% ~ 20%,催化剂用量为 1 g,以 N_2 作为平衡气,总气体进料流速为 300 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 反应产物经饱和碘化钾溶液吸收后,用碘量法及酸碱滴定法测定生成的氯气与未反应的氯化氢,计算出氯化氢的转化率.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

铈基复合氧化物催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示, CeO_2 的衍射图谱对应于立方萤石结构的特征

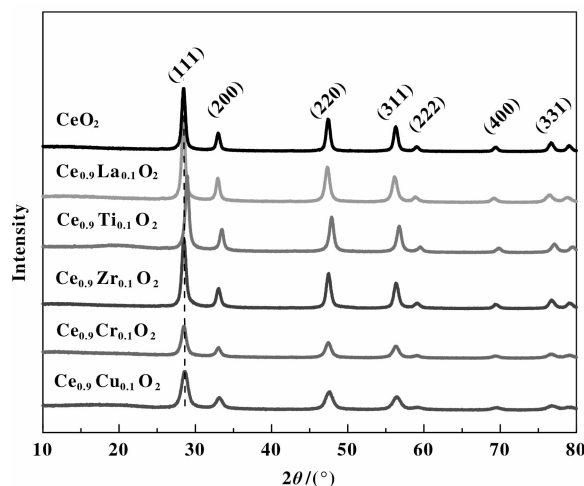


图 1 铈基复合催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of ceria-based mixed oxide catalysts

峰. 金属掺杂后并未观察到掺杂金属氧化物(CuO , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , La_2O_3)的特征衍射峰,而铈基复合氧化物的特征衍射峰均发生一定程度的偏移,表明掺杂的金属进入 CeO_2 的晶格中形成固溶体结构,部分掺杂金属也可能以高度分散氧化物的形态存在. 根据 Bragg 晶胞参数公式计算的各催化剂的晶胞参数列于表 1, 可以看到, $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 的晶胞参数较 CeO_2 有所增加,这是因为离子半径较大的 La^{3+} 进入了 CeO_2 的晶格中,导致晶胞的扩张;而其他铈基复合氧化物晶胞参数较 CeO_2 有所下降是因为较小的金属离子进入了 CeO_2 的晶格中,导致晶胞的收缩. 晶胞的扩张和收缩产生应变效应会不同程度的抑制晶粒的增长^[17]. 根据 Scherrer 公式计算 CeO_2 的晶粒尺寸为 16.0 nm,而掺杂金属离子后粒子尺寸有不同程度的降低,其中 $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 的晶粒尺寸最小仅为 8.6 nm(表 1). 此外,铈基复合氧化物反应后的晶粒尺寸较反应前均有不同程度的增长, $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 晶粒尺寸增长较为明显,从 14.7 nm 增长为 18.2 nm. 除 $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 外,铈基复合氧化物在 50 h 反应后仍保持较小的晶粒尺寸,其中 $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 反应后晶粒尺寸仍最小为 10.4 nm.

2.2 N_2 吸附-脱附测试

铈基复合氧化物催化剂的比表面积、孔容数据列于表 1. CeO_2 的比表面积为 53.7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 比表面积较 CeO_2 均有所提高,其中 $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 的比表面积最大达到 81.8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 这归因于 Cu, Cr 和 Zr 的掺杂使复合氧化物催化剂制备过程中个体结晶受到

表 1 铈基复合氧化物催化剂的结构性质
Table 1 Textural properties of ceria-based mixed oxide catalysts

Sample	2θ/(°)	Cell Parameter /Å	Crystal Size ^a		S _{BET} ^b		V _p ^b		A ₅₉₆ /A ₄₆₁ ^d /%	Ionic radius /nm
			/nm		/(m ² · g ⁻¹)		/(cm ³ · g ⁻¹)			
			fresh	used ^c	fresh	used ^c	fresh	used ^c		
CeO ₂	28.436	5.4172	16.0	17.7	53.7	45.8	0.1417	0.1341	1.02	Ce ⁴⁺ ;0.092
Ce _{0.9} La _{0.1} O ₂	28.420	5.4304	15.9	17.5	34.2	33.0	0.1039	0.0898	9.48	La ³⁺ ;0.106
Ce _{0.9} Ti _{0.1} O ₂	28.896	5.3827	14.7	18.2	35.7	22.0	0.1345	0.1107	9.96	Ti ⁴⁺ ;0.068
Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	28.444	5.4140	13.7	14.4	59.2	52.0	0.1419	0.1367	3.92	Zr ⁴⁺ ;0.079
Ce _{0.9} Cr _{0.1} O ₂	28.471	5.4158	11.1	12.7	72.2	66.5	0.1736	0.1702	1.36	Cr ³⁺ ;0.069
Ce _{0.9} Cu _{0.1} O ₂	28.585	5.4071	8.6	10.4	81.8	71.9	0.2256	0.1897	1.04	Cu ²⁺ ;0.072

- a. Calculation from the peak at 28.4° in the XRD pattern using the Scherrer equation;
b. Surface area derived from BET method;
c. Crystal Size and S_{BET} data of used catalysts measured after Long-term stability test;
d. A₅₉₆/A₄₆₁ calculated from Raman results.

抑制^[12]，导致了较小的晶粒尺寸和多孔的结构，从而显示出更大的比表面积。而 Ce_{0.9}Ti_{0.1}O₂ 和 Ce_{0.9}La_{0.1}O₂ 的虽然晶粒尺寸略小于 CeO₂，但 Ce_{0.9}Ti_{0.1}O₂ 和 Ce_{0.9}La_{0.1}O₂ 的孔体积却显著减小，这表明其孔道被更多的无定型氧化物和氧化物微晶所堵塞，从而导致比表面积有所下降。反应后各催化剂的比表面积和孔容均有不同程度下降，这是由于催化剂在反应后晶粒聚集长大导致的（XRD 结果）。除 Ce_{0.9}Ti_{0.1}O₂ 外，其它铈基复合氧化物催化剂的比表面积下降程度较小（<10 m²·g⁻¹），显示出良好的结构稳定性。

2.3 ESEM 和 TEM 表征

图 2 是铈基复合氧化物催化剂的 ESEM 和 TEM 表面形貌图。从 ESEM 图中看到，铈基复合氧化物和 CeO₂ 形貌较相似，为比较均匀的球形晶粒，但其晶粒尺寸明显更小。其中，Ce_{0.9}La_{0.1}O₂ 晶粒尺寸较大；Ce_{0.9}Ti_{0.1}O₂，Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 次之；而 Ce_{0.9}Cr_{0.1}O₂ 和 Ce_{0.9}Cu_{0.1}O₂ 最小。但是除 Ce_{0.9}Cu_{0.1}O₂ 外，其它铈基复合氧化物均出现了一定程度的团聚。此外，从 TEM 图中可以清晰的看到 CeO₂ 粒径约为 20 nm 左右，Ce_{0.9}Cu_{0.1}O₂ 粒径仅为 10 nm 以下。

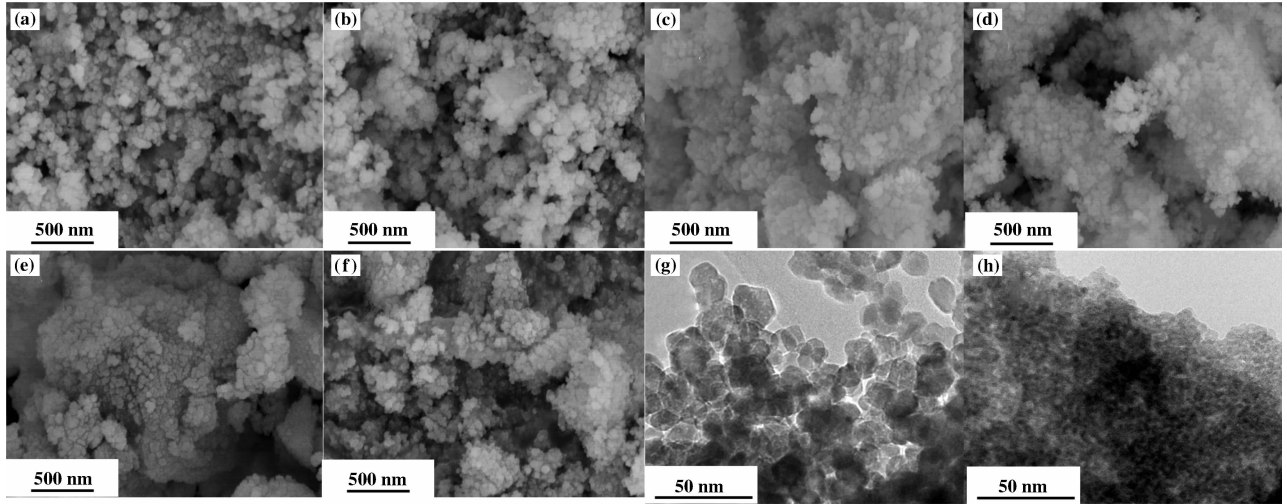


图 2 铈基复合氧化物催化剂的 ESEM 和 TEM 图

Fig. 2 ESEM morphology of (a) CeO₂; (b) Ce_{0.9}La_{0.1}O₂; (c) Ce_{0.9}Ti_{0.1}O₂; (d) Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂; (e) Ce_{0.9}Cr_{0.1}O₂; (f) Ce_{0.9}Cu_{0.1}O₂; TEM morphology of (g) CeO₂; (h) Ce_{0.9}Cu_{0.1}O₂

2.4 Raman 表征

铈基复合氧化物催化剂的 Raman 图谱如图 3 所示,在图中可以看到 CeO_2 在 461 cm^{-1} 有一个吸

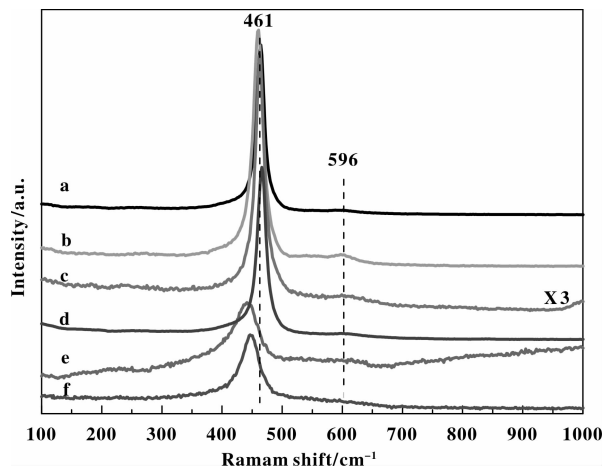


图3 铈基复合氧化物催化剂的 Raman 图谱

Fig. 3 Raman spectroscopy of ceria-based mixed oxide catalysts

(a) CeO_2 ; (b) $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$; (c) $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$;
(d) $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$; (e) $\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$; (f) $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$

收峰,对应于 CeO_2 立方萤石结构的 F_{2g} 振动^[18]. 对于铈基复合氧化物,可能由于金属氧化物的高度分散和固溶体结构的存在导致未能检测到对应于其金属氧化物的吸收峰. 此外,金属掺杂后的复合氧化物对应于 CeO_2 立方萤石结构 F_{2g} 振动的吸收峰出现移动,这进一步证明了金属掺杂进入 CeO_2 的晶格中. 596 cm^{-1} 处的峰是与铈基复合氧化物的氧空位有关的吸收峰,其与铈基复合氧化物在 461 cm^{-1} 处吸收峰的强度比 (A_{596}/A_{461}) 与 CeO_2 表面氧空位浓度成正比^[19-20]. 从表1给出不同铈基复合氧化物的 A_{596}/A_{461} 结果可以看出,铈基复合氧化物 A_{596}/A_{461} 显著增强,这表明金属掺杂提高了氧化物表面的氧空位浓度. 其中 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 氧空位浓度增大最为显著,约为 CeO_2 表面氧空位浓度的10倍.

2.5 H_2 -TPR

铈基复合氧化物催化剂的 H_2 -TPR 图如图4所示, CeO_2 在 362 和 $479\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原峰对应于表面氧物种的还原,在 $721\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原峰对应于体相氧的还原. $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 在 $335\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原峰为其表面氧物种的还原. 与 CeO_2 的相应还原峰相比, $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 的表面氧物种还原峰向低温移动且峰强度有所增加. $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 在 $509\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原峰对应的是表面氧

物种还原峰,与 CeO_2 的相应还原峰相比, $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 的表面氧物种还原峰向高温移动且峰强度有所增加. 此外, $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 在较低温度下 ($694\text{ }^\circ\text{C}$) 有更多体相氧被还原. 另外值得注意的是,在图4中尽管将 $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 还原峰强度乘以

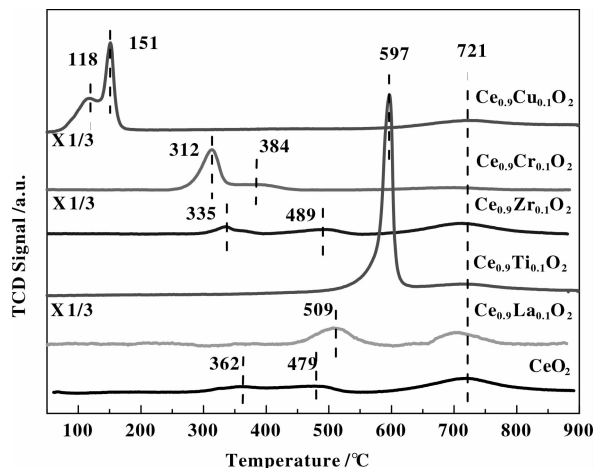


图4 铈基复合氧化物催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig. 4 H_2 -TPR profiles of ceria-based mixed oxide catalysts

1/3, 其在 $597\text{ }^\circ\text{C}$ 还原峰仍较大, 研究认为这是 $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 少量表面氧和大量体相氧共同还原的结果^[21]. Cr 和 Cu 的掺杂后复合氧化物的还原性质发生了显著变化, $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ 分别在 118 和 $312\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原峰对应的是复合氧化物中高度分散的 CuO 和 Cr_2O_3 的还原, 而在 151 和 $384\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原峰对应的固溶体结构中 Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 的还原. 各催化剂的还原耗氢量列于表2, 各催化剂在低温段 (小于 $500\text{ }^\circ\text{C}$) 可还原氧物种量的顺序为: $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2 > \text{CeO}_2$, 而在高温段 (大于 $500\text{ }^\circ\text{C}$) 的可还原氧物种量的顺序为: $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$. 可见, $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 在低温提供更多的可还原氧物种, 而 $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 催化剂其较大的晶格畸变会促进晶格氧的活化, 在高温有更多的体相氧被还原.

2.6 催化剂活性测试

图5是铈基复合氧化物催化剂在不同温度下活性测试结果. CeO_2 的活性较低, 在 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 下 HCl 转化率只有 36% . 金属掺杂对铈基复合氧化物的 HCl 氧化活性有显著影响, $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ 活性低于 CeO_2 , 其它铈基复合氧化物的活性较 CeO_2 均获得一定程

度的提升. $\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ 在较低温度便可获得较高的活性, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下其 HCl 转化率为 32%, 高于其它铈基复合氧化物催化剂, 但随温度升高其活性增加较慢. 而 $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ 活性随温度的升高增加较快,

在 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 下 HCl 转化率最高为 86%, 接近平衡转化率. 各铈基复合氧化物催化剂在 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 下催化活性顺序为: $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$.

表 2 铈基复合氧化物催化剂还原温度和耗氢量
Table 2 Temperature of TPR peaks and H_2 consumption of ceria-based mixed oxide catalysts

Catalysts	Reduction temperature of peaks/ $^\circ\text{C}$						Consumption amount of $\text{H}_2/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$					
	α_1	α_2	β_1	β_2	γ_1	γ_2	α_1	α_2	β_1	β_2	γ_1	γ_2
CeO_2	—	—	362	479	—	721	—	—	2.83	4.74	—	12.30
$\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$	—	—	—	509	—	694	—	—	—	12.46	—	16.68
$\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	—	—	—	—	597	709	—	—	—	—	78.58	13.11
$\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	—	—	335	489	—	712	—	—	4.33	5.79	—	11.82
$\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$	312	384	—	—	—	702	41.8	13.17	—	—	—	8.17
$\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$	118	151	—	—	—	720	26.0	16.89	—	—	—	11.52

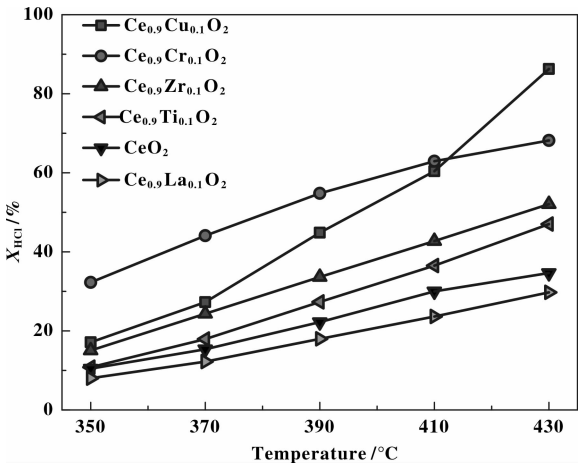


图 5 不同反应温度下铈基复合氧化物催化剂的活性
Fig. 5 Catalytic activities of ceria-based mixed oxide catalysts at different reaction temperature

2.7 稳定性测试

在温度为 $430\text{ }^\circ\text{C}$, $V(\text{HCl}) = V(\text{O}_2) = 80\text{ mL/min}$, 催化剂用量 5 g , 铈基复合氧化物催化剂的稳定性测试结果如图 6 所示. CeO_2 在 50 h 后保持良好的稳定性. 而 $\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ 的活性在前 15 h 出现急剧的下降, 这可能与催化剂表面高度分散的 Cr_2O_3 在 HCl 氧化过程中形成氯化物的挥发导致活性组分流失有关, 随后其活性也保持相对稳定, 这表明进入 CeO_2 体相的铬元素较为稳定.

$\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 的活性在 20 h 后出现一定的下降, 这可能是因为 $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 高温烧结造成的. 除 $\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 外, 其它铈基复合氧化物催化剂在 50 h 后均保持良好的稳定性.

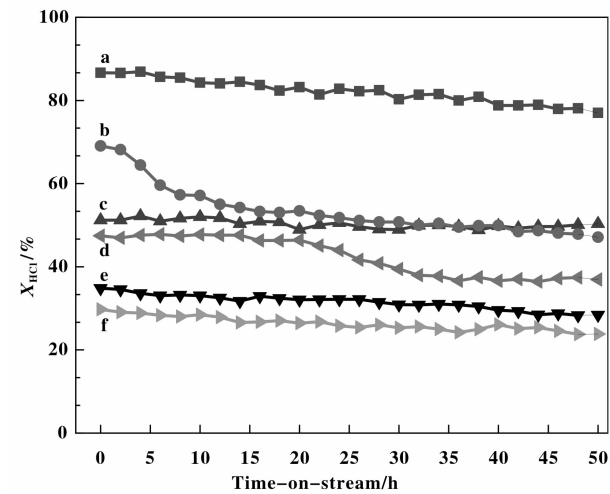


图 6 铈基复合氧化物催化剂稳定性测试
Fig. 6 Long-term stability test over ceria-based mixed oxide catalysts
(a) $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$; (b) $\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$; (c) $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$; (d) $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$; (e) CeO_2 ; (f) $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$

2.8 反应动力学测试及机理分析

HCl 催化氧化为可逆反应, 其反应速率的幂函数方程可以表达为:

$$r_{HCl} = kP_{O_2}^\alpha P_{HCl}^\beta - k'P_{Cl_2}^\gamma P_{H_2O}^\sigma \tag{Eq. 1}$$

反应式中, P_{O_2} 和 P_{HCl} 分别是进料 O_2 和 HCl 的分压, P_{Cl_2} 和 P_{H_2O} 分别是逆反应时 Cl_2 和 H_2O 的分压. 其中 α 和 β 分别为催化剂对 O_2 和 HCl 的反应级数. 由于在催化剂动力学测试中限制转化率在 5% ~ 20%, 故 $kP_{O_2}^\alpha P_{HCl}^\beta \gg k'P_{Cl_2}^\gamma P_{H_2O}^\sigma$, 因此这里忽略逆反应的影响, 简化方程如下:

$$r_{HCl} = kP_{O_2}^\alpha P_{HCl}^\beta \tag{Eq. 2}$$

反应级数 α , β 采用微分法测得. 在动力学测试中, 以 N_2 为平衡气, HCl 的分压不变 (P_{HCl}), 测得不同 P_{O_2} 下 r_{HCl} 值, 以 $\ln P_{O_2}$ 对 $\ln r_{HCl}$ 作图得一直线, 斜率即为 α . 同样可测得 β , 铈基复合氧化物催化剂对 O_2 和 HCl 的反应级数结果列于表 3. CeO_2

表 3 铈基复合氧化物催化剂对 O_2 和 HCl 的反应级数
Table 3 Reaction orders of O_2 and HCl over ceria-based mixed oxide catalysts

Catalysts	$\alpha(O_2)$	$\beta(HCl)$
CeO_2	0.425	0.384
$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$	0.445	0.489
$Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_2$	0.456	0.430
$Ce_{0.9}Cr_{0.1}O_2$	0.480	0.410
$Ce_{0.9}Ti_{0.1}O_2$	0.575	0.311
$Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$	0.671	0.236

对 O_2 的反应级数为 0.425, 对 HCl 的反应级数为 0.384. 在 HCl 催化氧化过程中, 生成的 Cl_2 首先会吸附在催化剂的表面, O_2 和 HCl 作为反应物与生成的 Cl_2 在催化剂表面会产生竞争吸附, 因而更高的 O_2 分压和 HCl 分压均会加快 Cl_2 的脱附, 从而使得 Cl_2 产率提高. 可依此推断在此过程中 Cl_2 的脱附是反应的决速步骤. 铈基复合氧化物催化剂对 O_2 和 HCl 的反应级数仍较大, 故 Cl_2 的脱附仍是反应的决速步骤. 但是, 铈基复合氧化物对 O_2 和 HCl 的反应级数有明显差异. 对于 HCl 的反应级数顺序为: $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2 > Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_2 > Ce_{0.9}Cr_{0.1}O_2 > CeO_2 > Ce_{0.9}Ti_{0.1}O_2 > Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$. $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$, $Ce_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ 和 $Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_2$ 对 HCl 的反应级数比 CeO_2 大, 这说明 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$, $Ce_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ 和 $Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_2$ 有利于 HCl 在催化剂表面的吸附和活化. 铈基复合氧化物催化剂对于 O_2 的反应级数顺序为: $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2 >$

$Ce_{0.9}Ti_{0.1}O_2 > Ce_{0.9}Cr_{0.1}O_2 > Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_2 > Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2 > CeO_2$. 值得注意的是, $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 和 $Ce_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 对 O_2 的反应级数远大于 CeO_2 , 这说明 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 和 $Ce_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 有利于氧分子的吸附和活化. 结合催化剂结构表征结果分析, 有较多低温可还原氧物种的 $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$, $Ce_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ 和 $Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_2$ 催化剂, 更利于 HCl 在催化剂表面的吸附和活化. 而氧空位浓度较大的 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$ 和 $Ce_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 催化剂, 更易于吸附和活化氧分子, 因此在较高的 O_2 分压下其通过快速的储释氧过程加速了催化剂的氧化还原循环.

3 结论

3.1 采用共沉淀法制备了铈基复合氧化物催化剂 $Ce_{0.9}M_{0.1}O_2$. 其中 Cr 、 Cu 、 Zr 掺杂显著减小复合氧化物晶粒尺寸, 提高复合氧化物的比表面积和孔容, 并提供更多低温可还原氧物种. 而 La 和 Ti 的掺杂可以获得较大的表面氧空位浓度以及增加高温可还原氧物种数目.

3.2 复合氧化物结构变化显著影响了其 HCl 催化氧化活性, 在 430 $^{\circ}C$ 下铈基复合氧化物催化剂活性顺序为: $Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_2 > Ce_{0.9}Cr_{0.1}O_2 > Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2 > Ce_{0.9}Ti_{0.1}O_2 > CeO_2 > Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$, 低温可还原氧物种数目直接与催化剂活性有关. 除 $Ce_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ 和 $Ce_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 外, 铈基复合氧化物催化剂在 50 h 后均保持良好的稳定性.

3.3 反应动力学测试显示, Cl_2 在铈基复合物催化剂上的脱附为决速步骤. 催化剂的低温可还原氧物种有利于 HCl 在催化剂表面的吸附和活化, 而催化剂表面的氧空位可以促进氧分子的吸附和活化.

参考文献:

[1] Zhang Lin-hao (张林浩), Liang Ri-zhong (梁日忠). Eco-industry mode study on the process of polyurethane intermediate production with chlorine element recycle (聚氨酯中间体生产过程氯循环利用的生态工业模式) [J]. Chem Indus Engin Prog (化工进展), 2011, 30 (12): 2799-2803.

[2] Chen Zhi-tao (陈智涛), Han Ming-han (韩明汉), Wei Fei (魏飞), et al. Production process of chlorine from HCl by catalytic oxidation (HCl 催化氧化制氯气工艺过程) [J]. Chin J Proc Engin (过程工程学报), 2008, 8(5): 937-940.

- [3] Chen Xian (陈 献), L(u) 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]. *J Chem Engin Chin Univer* (高校化学工程学报), 2011, **25**(1): 109–113.
- [4] Pérez-Ramírez J, Mondelli C, Schmidt T, *et al.* Sustainable chlorine recycling via catalysed HCl oxidation: from fundamentals to implementation [J]. *Ener & Envir Sci*, 2011, **4**(12): 4786.
- [5] Amrute A P, Mondelli C, Hevia M, *et al.* Mechanism-performance relationships of metal oxides in catayzed HCl oxidation [J]. *ACS Catal*, 2011, **1**(6): 583–590.
- [6] Tang J H, Chen X, Fei Z Y, *et al.* HCl oxidation to recycle Cl_2 over a Cu/Ce composite oxide catalyst. Part 1. Interinsic kinetic study [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, **52**(34): 11897–11903.
- [7] 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.
- [8] Hibi T, Mleczko L, Schubert S, *et al.* Process for producing chlorine. US[P]: 2002172640, 2002-11-21.
- [9] 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]. *Chem Cat Chem*, 2011, **3**(4): 657–660.
- [10] Mondelli C, Amrute AP, Schmidt T, *et al.* A delafos-site-based copper catalyst for sustainable Cl_2 production by HCl oxidation [J]. *Chem Comm*, 2011, **47**(25): 7173–7175.
- [11] 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.
- [12] Liu Hao-yue (刘皓月), Fei Zhao-yang (费兆阳), Dai Yong (戴 勇), *et al.* Structure characterization and catalytic performance of high surface area $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts in HCl oxidation(高比表面 $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 催化剂的结构表征及其 HCl 催化氧化性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 329–335.
- [13] a. Sheng Y Q, Zhou Y, Lu H F, *et al.* Soot combustion performance and H_2 -TPR study on ceria-based mixed oxides [J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(3): 567–577.
- b. Li Jian-guang, Huang Yan, Peng Li-li, *et al.* Performance of a norel CeO_2/hbea catalyst for NO reduction with NH_3 and is property against the effect of H_2O and SO_2 [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, **26**(1): 52–61.
- c. Wang Ying-jun, Li Xiu-min, Suo Yan-hua, *et al.* Catalytic performance of mesoporous molecular siene in n-hepfoe hydroisomerization [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 154–161.
- [14] Jampaiah D, Tur K M, Ippolito S J, *et al.* Structure characterization and catalytic evaluation of transition and rare earth metal doped ceria-based solid solutions for elemental mercury oxidation [J]. *RSC Adv*, 2013, **3**(31): 12963–12974.
- [15] Katta L, Sudarsanam P, Thirumurthulu, *et al.* Doped nanosized ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: Zirconium versus lanthanum promoters [J]. *Appl Catal B*, 2010, **101**(1): 101–108.
- [16] Fei Z Y, Liu H Y, Dai Y, *et al.* Efficient catalytic oxidation of HCl to recycle Cl_2 over the CuO-CeO_2 composite oxide supported on Y type zeolite [J]. *Chem Eng J*, 2014, **257**: 273–280.
- [17] Hernandez W Y, Laguna O H, Centeno M A, *et al.* Structural and catalytic properties of lanthanide(La, Eu, Gd) doped ceria [J]. *J Sol State Chem*, 2011, **184**(11): 3014–3020.
- [18] Si R, Zhang Y W, Li S J, *et al.* Urea-based hydrothermally derived homogeneous nanostructured $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0\text{--}0.8$) solid solutions: a strong correlation between oxygen storage capacity and lattice strain [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(33): 12481–12488.
- [19] Yang D, Wang L, Sun Y Z, *et al.* Synthesis of one-dimensional $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions and their catalytic properties: the role of oxygen vacancies [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(19): 8926–8932.
- [20] Meng Zhong-hua (孟中华), Yang Peng (杨鹏), Zhou Ren-xian (周仁贤). Infulence of Ce/Cr ratio on $\text{CeO}_2\text{-CrO}_x$ mixed oxide catalysts for the catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane (铈铬比例对 $\text{CeO}_2\text{-CrO}_x$ 复合氧化物催化剂上 1,2-二氯乙烷催化氧化性能的影响) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2013, **29**(2): 391–396.
- [21] Watanabe S, MaX, Song C. Characterization of structural and surface properties of nanocrystalline $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ mixed oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(32): 14249–14257.

Structure of Ceria-based Mixed Oxides and Its Influence on HCl Catalytic Oxidation Performance

XIE Xing-xing^{1,2*}, FEI Zhao-yang^{1,2*}, DAI Yong^{1,2}, XU Xi-hua^{1,2}, 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: The physiochemical properties of ceria-based mixed oxides ($\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, $M = \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Ti}$ and La) prepared by ammonia co-precipitation method were characterized by XRD, Raman, N_2 adsorption-desorption, ESEM and H_2 -TPR. The performances of catalysts for gas-phase HCl catalytic oxidation to Cl_2 were also investigated. The results showed that the incorporation of Cu, Cr and Zr could greatly reduce the grain size of ceria-based mixed oxides, leading to a higher surface area and pore volume, and enhance the reduction of oxygen species at low temperature. While more surface oxygen vacancies and improved reduction of oxygen species at high temperature could be obtained in $\text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$. The changed structure and surface property of mixed oxides showed a significant influence on its HCl catalytic oxidation performance, the order of the activities of various ceria-based mixed oxide catalysts at 430 °C was as follows: $\text{Ce}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$. The number of oxygen species reduced at low temperature was directly related to its catalytic activity. kinetic studies showed that the catalysts with more reduction of oxygen species at low temperature provided more active sites for HCl adsorption and activation, while the oxygen vacancies were conducive to the adsorption and activation of gas-phase oxygen.

Key words: ceria-based mixed oxide; HCl; catalytic oxidation; recycle; chlorine