

载体焙烧温度对 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化 HCl 氧化性能的影响

楼家伟^{1,2}, 李 磊^{1,2}, 费兆阳^{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 化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 以不同温度焙烧 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 得到的 TiO_2 为载体, 采用湿法浸渍法制备 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-C}$ ($\text{C}=450、550、650$ 及 $750\text{ }^\circ\text{C}$) 催化剂, 利用 XRD、 N_2 吸附-脱附、TEM 和 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 等表征手段研究催化剂的物理化学性质, 并对其在 HCl 氧化反应中的催化性能进行考察。结果表明: 载体焙烧温度对催化剂的结构与活性有显著影响。随着载体焙烧温度 ($\leq 650\text{ }^\circ\text{C}$) 的升高, RuO_2 与 TiO_2 之间的晶面匹配度逐渐变高, 促进了 RuO_2 在 TiO_2 表面的分散, 其中 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-650}$ 催化剂表现出最优的催化性能。而当载体焙烧温度过高时, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-750}$ 催化剂的反应活性大大下降, 可能是由于过高的焙烧温度导致载体出现严重的烧结团聚现象, 以及 RuO_2 与 TiO_2 之间过强的相互作用, 阻碍了 HCl 氧化反应的进行。此外, 减小 RuO_2 的粒径可以促进 HCl 氧化活性的提升。动力学结果显示, 催化剂表面的 HCl 氧化反应主要受 O_2 分压的影响, 表明 O_2 从催化剂表面的解离吸附为决速步骤。

关键词: 催化氧化; 焙烧温度; RuO_2 ; TiO_2 ; 氯化氢

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

Cl_2 作为重要的基础原料, 广泛应用于石油化工、农化品、建筑材料以及医药制剂等行业^[1]。然而在许多涉氯生产的制造过程中副产生大量的 HCl 或者氯化物, 造成了氯资源的严重浪费以及环境污染^[2-3]。催化氯化氢氧化制氯是目前实现工业副产氯化氢循环使用的有效途径^[4-5]。本世纪初, 日本 Sumitomo Chemical 首先开发了 RuO_2 基工业催化剂, 使得该工艺得到了里程碑式的重大突破。区别于早期的铜基以及铬基工业催化剂, Sumitomo Chemical 开发的钌钛金红石催化剂具有最为优异的 HCl 氧化活性以及稳定性。随后德国 BASF 及 Bayer 公司也对 RuO_2 基催化剂展开了一系列的工业研究与探索^[6-7]。 RuO_2 基催化剂是催化氧化工艺目前唯一成功实现工业化并投产多年的催化剂, 但是贵金属 Ru 存在价格昂贵受市场影响价格波动较大等诸多问题限制了其进一步大规模的应用^[8]。为此在催化性能满足工业化要求的前提下, 通过对催化剂制备方法的改进以降低活性组分 RuO_2 的负载量仍然尤为重要。

在对 RuO_2 基催化剂的研究中发现, 采用同晶系的氧化物 (如: 金红石型 TiO_2 、 SnO_2) 作为载体,

利用其晶体结构相同、晶格间距相近的特点^[8], 在界面发生化学键合形成外延生长结构, 将会显著提升 RuO_2 的稳定性以及反应活性。Seki 等^[9]在对 Sumitomo Chemical 开发的 $\text{RuO}_2/\text{Rutile-TiO}_2$ 催化剂研究中发现, 与 RuO_2 纳米颗粒在 $\text{TiO}_2\text{-anatase}$ 表面均匀分散不同, 由于 RuO_2 与 $\text{TiO}_2\text{-rutile}$ 之间存在强相互作用, RuO_2 在金红石型载体表面会外延生长形成接近单晶胞厚度的薄膜层, 使得该催化剂表现出很高的 HCl 氧化活性和热稳定性。可见对于 RuO_2 基催化剂而言, 其存在明显的载体效应。

我们采用湿法浸渍法制备了多种不同焙烧温度下的金红石型 TiO_2 为载体的 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂, 考察了载体的焙烧温度对催化剂活性的影响, 采用 XRD、HRTEM、 N_2 吸附-脱附及 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 等手段对催化剂进行表征, 并对其催化 HCl 氧化性能进行研究, 以探求催化剂结构与其性能之间的关系。

1 实验材料与方法

1.1 催化剂制备

$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂采用湿法浸渍法制备, 合成方法和条件如下: 以偏钛酸 ($\text{TiO}(\text{OH})_2$), 山东西

收稿日期: 2017-05-17; 修回日期: 2017-05-31。

基金项目: 国家自然科学基金 (21306089); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD) (National Nature Science Foundation of China (21306089); the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD))。

作者简介: 楼家伟 (1991-), 男, 硕士生 (Profile of the Author: Lou Jiawei, male, Master degree candidate)。

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

亚化学工业有限公司, 98%) 为前驱体, 取一定量的金红石晶种偏钛酸粉末放入马弗炉中, 分别在 450、550、650 及 750 °C 下焙烧, 得到不同结晶度的金红石型二氧化钛作为载体备用, 记为 $\text{TiO}_2\text{-C}$ (C 为焙烧温度). 称取水合三氯化钌 ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 0.24 g (同济大学, 化学纯, $\leq 38\%$) 于烧杯中, 分别加入 25 mL 蒸馏水, 搅拌至 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解, 再称取 6 g 不同温度下焙烧的载体 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 加入烧杯中, 室温下搅拌 5 h, 将悬浊液转移至茄型烧瓶中, 85 °C 下旋转蒸发, 将得到的初步干燥的催化剂放入 100 °C 烘箱中干燥过夜, 再将干燥后的催化剂放入马弗炉中 250 °C 下焙烧 16 h. 将制得的催化剂命名为 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-C}$ (C = 450、550、650 及 750 °C). 其中 RuO_2 占 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 的质量百分数为 2%.

1.2 催化剂表征

XRD 在日本 Rigaku 公司的 SmartLab 衍射仪进行检测, Cu $K\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描步长 0.02° , 扫描速率 0.05 s/step , $10^\circ \sim 80^\circ$ 扫描; 比表面积 (BET 测试在日本 BEL 公司的 BELSORP-II 型吸附仪上进行, 采用 N_2 吸附法进行, 样品在 200 °C 下真空预处理 3 h, 然后再 -196 °C 下进行吸脱附实验; TEM 是在日本 JEOL 公司的 JEM-100 型透射电子显微镜上进行的; H_2 -TPR 实验在 Micromeritics 公司 (美国) 的 Auto Chem II 2920 仪器上进行, 样品称取 50 mg 置于石英反应管中, 在高纯 Ar 的氛围下 200 °C 恒温预处理 1 h,

然后降至 50 °C, 等检测器基线平稳后, 通入 H_2 (10%)-Ar (90%) 的混合还原气, 开始程序升温还原至 900 °C. 混合气气体流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 利用热导检测器 (TCD) 检测还原过程中的耗氢量.

1.3 催化剂性能评价

催化剂性能评价装置采用实验室常压微型固定床反应系统, 采用内径为 24 mm 的石英管为反应器, 热电偶管外径为 4 mm. 催化剂装填量为 3 g, 粒径为 0.45 ~ 1.25 mm, 用十倍石英砂对催化剂进行稀释, 将其装填于石英管反应器中部. 反应温度为 330 °C, 反应气体为 HCl 和 O_2 , HCl 的体积流量控制在 $48 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $V(\text{O}_2) : V(\text{HCl}) = 1 : 1$. 催化剂动力学测试过程氯化氢转化率限制在 5% ~ 20%, 催化剂用量为 1 g, N_2 为平衡气, 总气体进料流速为 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

反应产物用 KI 溶液进行吸收后, 用碘量法及酸碱滴定法测定生成的氯气及未反应的氯化氢, 计算出氯化氢的转化率 (X_{HCl}):

$$X_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}} \times 100\% \quad (1)$$

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂表征

2.1.1 XRD 表征 图 1(a) 为不同焙烧温度下的 TiO_2 样品的 XRD 谱图, 当载体焙烧温度的升高,

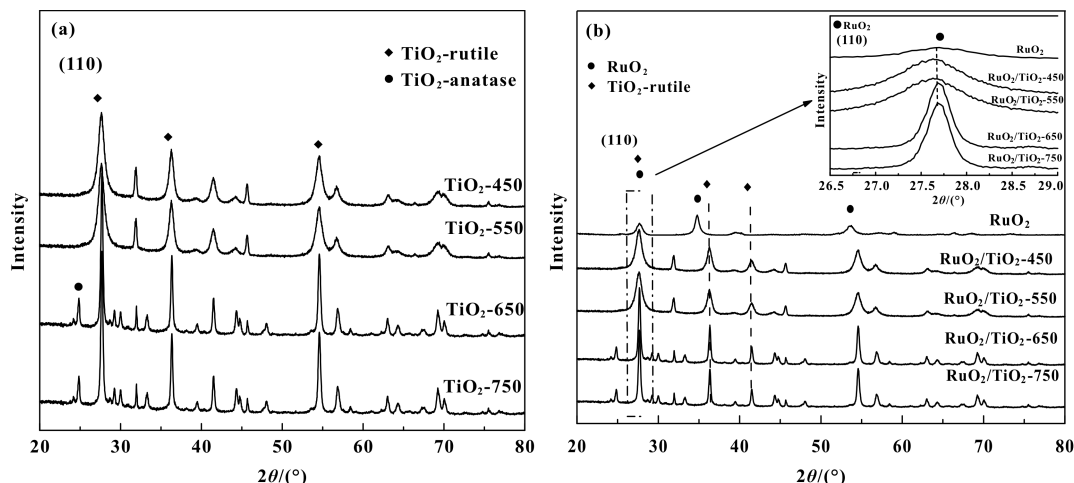


图 1 (a) $\text{TiO}_2\text{-C}$ 样品的 XRD 谱图, (b) RuO_2 和 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-C}$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 (a) XRD patterns of the $\text{TiO}_2\text{-C}$ samples,

(b) XRD patterns of the RuO_2 and $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-C}$ catalysts

TiO₂ 相应的金红石型衍射峰逐渐增强，这表明 TiO₂ 晶粒在高温焙烧下逐渐聚集长大，且结晶程度不断提高。当焙烧温度达到和超过 650 ℃ 时，样品中出现少量归属于锐钛矿型的 TiO₂ 特征峰，这可能是由于偏钛酸在高温下发生相变过程形成的，根据 R 值法计算的杂峰质量含量小于 4.5%。

RuO₂/TiO₂-C 催化剂的 XRD 谱图如图 1(b) 所示，可以发现 RuO₂/TiO₂-C 属于四方晶系结构。

表 1 RuO₂、RuO₂/TiO₂-C 催化剂的物理化学性质
Table 1 The physical chemical properties of the RuO₂、RuO₂/TiO₂-C catalysts

Sample	2θ(110)/°	Cell Parameter / Å	Relative crystallinity/%	Crystal size/nm	S _{BET} / (m ² · g ⁻¹)
		a, b			
RuO ₂	27.70	4.54	—	—	—
RuO ₂ /TiO ₂ -450	27.59	4.57	31.5	9.4	44.8
RuO ₂ /TiO ₂ -550	27.60	4.57	32.2	11.9	30.2
RuO ₂ /TiO ₂ -650	27.65	4.56	34.6	17.5	24.7
RuO ₂ /TiO ₂ -750	27.67	4.56	54.5	32.2	16.7

结合 X 射线衍射数据计算得到的 TiO₂(110) 晶胞参数值可知，随着焙烧温度的提高，四方相的 a、b 值越来越小，逐步接近 RuO₂(110) 晶胞参数 a、b 轴的值，且 RuO₂ 的 (110) 晶面的表面能量最低且最稳定，最易于在 TiO₂(110) 表面形成外延生长的纳米薄层^[11-13]。

2.1.2 HR-TEM HR-TEM 测试可以较好地研究 RuO₂/TiO₂-C 催化剂(图 2(a-h)) 的微观表面形貌结构和分散度。从图 2(a-d) 可以明显观察到当载体的焙烧温度逐步升高，TiO₂ 出现团聚现象导致其粒径逐渐长大。结合图 2(e, f, g, h) 的表面均能明显观察到在载体 TiO₂ 的表面均匀分布着颜色较深的 RuO₂ 纳米颗粒。

对图 2(e, f, g, h) 粒径分布分析发现 RuO₂/TiO₂-650 催化剂中的 RuO₂ 颗粒平均粒径最小，其主要的分布范围为 0.2 ~ 1.4 nm，平均粒径为 0.91 nm，表明 RuO₂/TiO₂-650 的分散度优于其他 RuO₂/TiO₂ 催化剂。结合 XRD 的结果，发现当 RuO₂ 负载于在较低的焙烧温度(X≤650 ℃) 下得到的 TiO₂ 上时，载体金红石型 TiO₂ 的 110 晶面与 RuO₂ 的 110 晶面晶胞参数匹配度会随着载体的焙烧温度的升高越来越高，易于在界面处发生化学键合形成外延生

RuO₂/TiO₂-C 催化剂中只出现 TiO₂ 的晶相，而未检测到晶相 RuO₂ 的特征峰，表明 Ru 物种在载体 TiO₂ 表面呈高度分散状态^[10]。对比 RuO₂ 和 RuO₂/TiO₂-C 的 XRD 衍射峰可以发现，RuO₂(110) 与 RuO₂/TiO₂-C(110) 的衍射峰位置均处在 27.6° 左右，从图 1(b) 中的插图可以看出，随着焙烧温度的逐渐升高，归属于 TiO₂(110) 的衍射峰位置向接近于 RuO₂(110) 峰位置的高角度偏移(表 1)。

长式结构，从而促进活性组分在载体表面的分散，使得催化剂表面的 RuO₂ 颗粒粒径越来越小^[14]。有趣的是，对载体在较高焙烧温度下得到的 RuO₂/TiO₂-750 进行粒径分析后发现，该催化剂虽表现出最高的晶格匹配度，然而催化剂的分散度下降了，结合图 2(d) 的情况，推测是由于 TiO₂ 在高温焙烧下出现结构塌陷以及严重烧结的现象，影响了 RuO₂ 在载体表面的分散。

2.1.3 N₂ 吸附-脱附分析 由表 1 可见，随着焙烧温度的升高，RuO₂/TiO₂-C 催化剂的比表面积不断下降，当焙烧温度为 450 ℃ 时，RuO₂/TiO₂-450 催化剂的比表面积为 44.8 m² · g⁻¹。当焙烧温度提高到 750 ℃ 时，RuO₂/TiO₂-750 催化剂的比表面积降低到 16.7 m² · g⁻¹，这是由于在高温焙烧下，偏钛酸形成的 TiO₂ 易发生团聚导致 TiO₂ 晶粒变大，与 HR-TEM 所观察到的结果相一致。

2.1.4 TPR 分析 图 3 为 RuO₂/TiO₂-C、RuO₂ 的 H₂-TPR 图。可以发现 RuO₂/TiO₂-450、RuO₂/TiO₂-550、RuO₂/TiO₂-650 催化剂出现了 3 个 RuO₂ 的还原峰，这可能与 RuO₂ 在载体表面形成的颗粒大小不一有关。可以猜测其中最低温的 α 还原峰应该归属于载体表面微晶态小颗粒尺寸 Ru 物种的还原，β

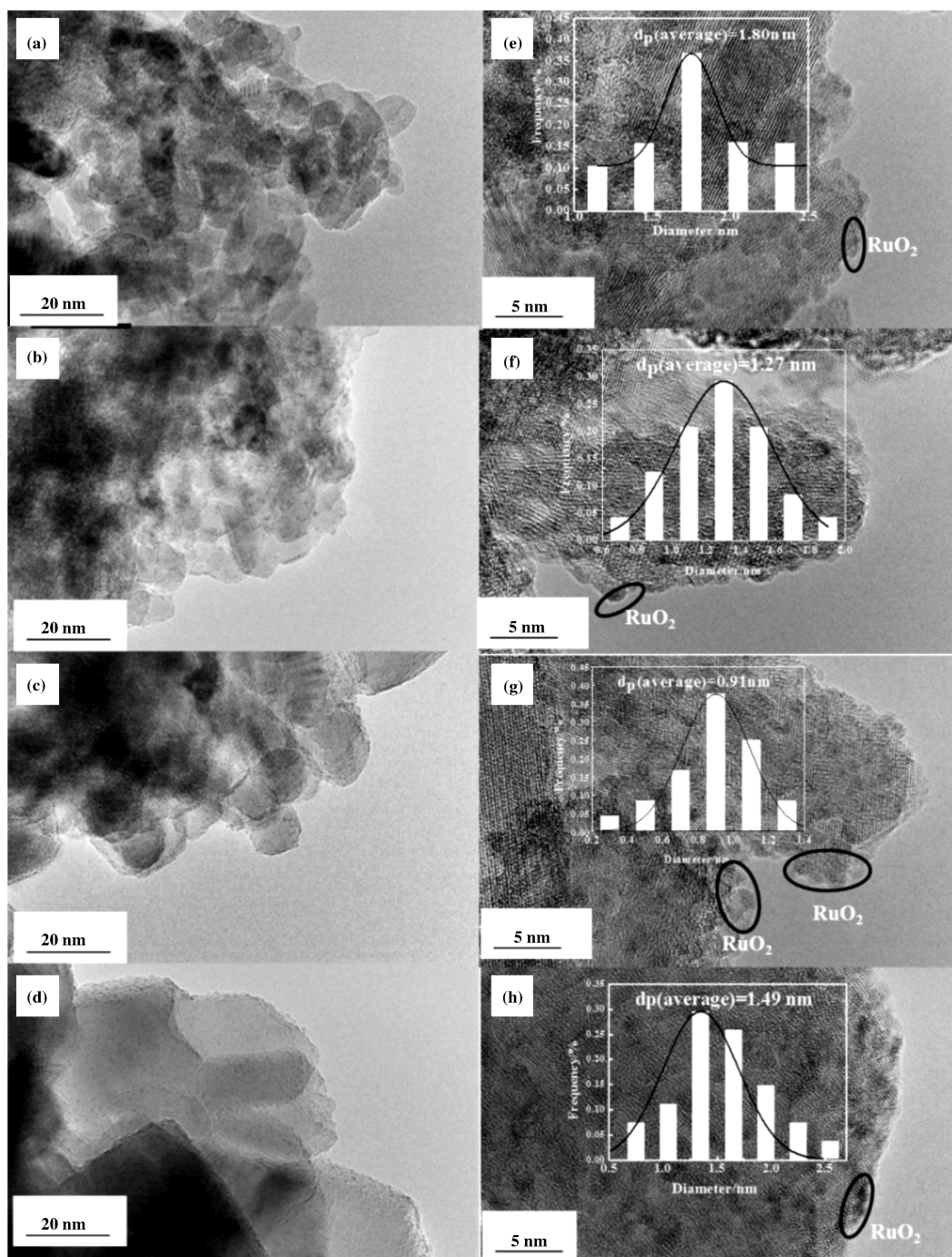


图 2 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-C}$ 催化剂的 HRTEM 图及 RuO_2 粒径分布

Fig. 2 HRTEM images and RuO_2 particle size distribution of $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-450}$ (a)(e), $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-550}$ (b)(f), $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-650}$ (c)(g), $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-750}$ (d)(h)

还原峰温度与晶相 RuO_2 的还原温度一致，其对应的是大颗粒尺寸 RuO_2 的还原，还原温度最高的 γ 峰还原温度高于 RuO_2 的还原温度，这是由于 TiO_2 与载体之间存在相互作用，在两者的界面处形成 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ti}$ 键^[15]， γ 还原峰应该是归属于载体

$\text{TiO}_2\text{-rutile}$ 表面的外延薄层 RuO_2 的还原^[16-17]。其中 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-650}$ 的低温还原耗氢峰表现出最低的氧化还原温度以及最大的低温耗氢量，这主要是由于随着焙烧温度的升高，载体 TiO_2 与 RuO_2 的晶胞参数匹配度越来越高，所以 RuO_2 在载体表面更易

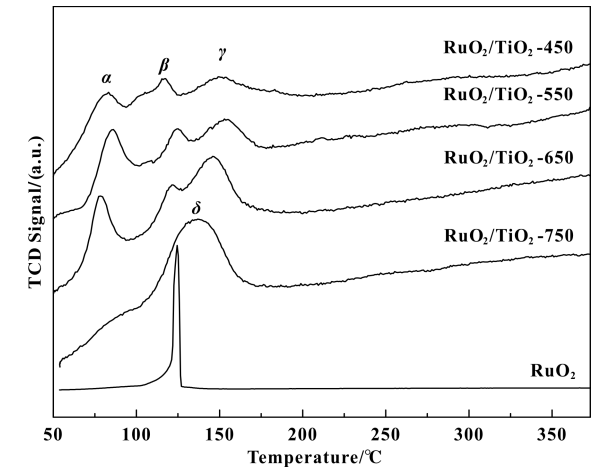


图 3 RuO₂、RuO₂/TiO₂-C 催化剂的 H₂-TPR 图

Fig.3 H₂-TPR profile of RuO₂、RuO₂/TiO₂-C catalysts

形成外延生长的结构，从而促进了活性组份的分散度，提高了其低温氧化还原性能。

与 RuO₂/TiO₂-450、RuO₂/TiO₂-550、RuO₂/TiO₂-650 的 H₂-TPR 图不同，RuO₂/TiO₂-750 在测试温区内只出现一个还原峰，且高于 RuO₂ 的还原温度，是由于当 RuO₂ 与 TiO₂ 之间的晶格高度匹配时，RuO₂ 与载体之间过强的相互作用，反而阻碍了载体表面 RuO₂ 的还原^[17]。

2.2 载体焙烧温度对 RuO₂/TiO₂ 催化性能的影响

RuO₂/TiO₂-C 催化剂在 330 °C 下的活性测试结果如图 4 所示，所有催化剂的活性用氯化氢的转化率表示，其中 RuO₂/TiO₂-650 催化剂表现出最优的反应活性，反应温度在 330 °C 时，其 HCl 转化率可达 70.3%，反应速率为 3.21 mol_{Cl₂} · mol_{cat}⁻¹ · h⁻¹，表明采用合适焙烧温度的 TiO₂ 可以提高单位 RuO₂ 的利用率。

表 2 RuO₂/TiO₂ 催化剂在 330 °C 下的催化活性以及反应速率

Table 2 Catalytic activity and reaction rate of the RuO₂/TiO₂ catalysts at 330 °C

Catalyst	X _{HCl} /%	R/mol _{Cl₂} · mol _{cat} ⁻¹ · h ⁻¹
RuO ₂ /TiO ₂ -450	56.9	2.60
RuO ₂ /TiO ₂ -550	64.4	2.94
RuO ₂ /TiO ₂ -650	70.3	3.21
RuO ₂ /TiO ₂ -750	58.8	2.68

对活性测试的结果进行分析发现，RuO₂/TiO₂-

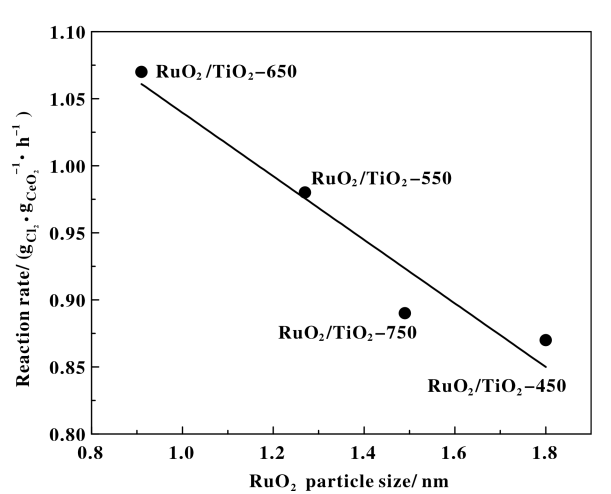


图 4 RuO₂ 平均粒径和催化活性关系图

Fig.4 A linear relationship catalytic activity and average particle size of RuO₂ over all catalysts

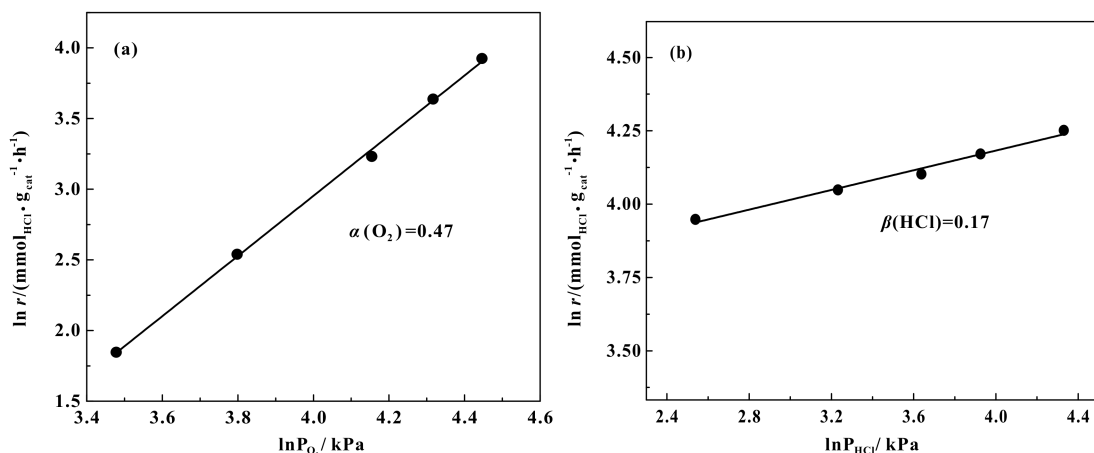
450、RuO₂/TiO₂-550 和 RuO₂/TiO₂-650 催化剂的反应活性随着载体焙烧温度的升高逐步提高，结合 RuO₂/TiO₂ 催化剂的表征结果，这与 RuO₂ 与 TiO₂ 之间的晶面匹配度相关，高的晶格匹配度促进了 RuO₂ 在其载体表面的分散。纳米尺寸较小的 RuO₂ 颗粒在相同晶型的载体 TiO₂ 表面更容易发生表面重构，更易于暴露 RuO₂ 的(110)晶面，使得催化剂表面存在更多的配位不饱和的氧原子(O_{br})和 Ru 原子(Ru_{cus})^[15]，从而增加催化反应活性点位，提高催化反应活性。

当载体焙烧温度达到 750 °C 时，RuO₂/TiO₂-750 催化剂的活性开始下降，结合之前表征测试的结果，是由于载体在高温焙烧后，严重的团聚现象影响了活性组分 RuO₂ 在载体表面的分散。结合 H₂-TPR 测试的表征结果，更进一步分析是由于 RuO₂ 与 TiO₂ 之间过强的相互作用，不利于氯化氢和氧气在催化剂表面的活化，从而影响氯化氢氧化反应的进行。

对 RuO₂ 的粒子尺寸与催化活性关系的进行研究，发现 RuO₂ 的粒子尺寸与 HCl 氧化催化活性之间存在很好的线性关系，平均粒径越小的催化剂，其单位 RuO₂ 催化活性越高，可见，对于 RuO₂ 基催化剂减小其 RuO₂ 的粒径，对于提高其 HCl 氧化催化活性有重要意义。

2.3 RuO₂/TiO₂ 催化剂动力学测试

图 5 为 RuO₂/TiO₂ 催化剂对 O₂ 和 HCl 的反应级数测定，具体的计算方法在之前的工作中有详细

图5 RuO₂/TiO₂ 催化剂反应级数测定Fig. 5 Reaction orders for RuO₂/TiO₂ catalysts

的介绍^[18]. 与 CuO 基以及 CeO₂ 基催化剂的反应级数测定的结果不同^[4-5,19], 本研究动力学实验结果发现, 氧气的反应级数大大高于氯化氢的反应级数, 且增大氯化氢的分压对反应速率的提升作用微弱, 表明 HCl 的吸附分离, Cl₂ 脱附以及表面氯的结合或羟基的结合并不是反应决速步骤. 而增大反应物氧气的分压, 可以加快氧气的解离吸附, 从而促进反应的进行, 对反应过程进行分析总结, 初步推断 O₂ 在该催化剂上的解离吸附是该反应的决速步骤.

3 结论

以不同焙烧温度得到的金红石型载体 TiO₂ 作为载体, 采用湿法浸渍法制备 RuO₂/TiO₂-C (450、550、650 以及 750 °C) 催化剂, 并对其进行了表征分析以及氯化氢氧化性能考察. 研究发现, 载体焙烧温度对 HCl 氧化活性有显著影响. 将 RuO₂ 负载于在相对较低温度 (≤650 °C) 焙烧下得到的载体, 发现由于 TiO₂ 与 RuO₂ 之间的晶面匹配度随着焙烧温度的升高而逐渐变高, 促进了 RuO₂ 在 TiO₂ 表面的分散, 其中 RuO₂/TiO₂-650 催化剂表现出了最优的催化性能. 而继续升高载体的焙烧温度下, 发现 RuO₂/TiO₂-750 催化剂的反应活性大大下降, 结合表征测试的结果推测, 是由于载体严重的烧结团聚现象所导致 RuO₂ 粒径增大以及载体与活性组分之间过强的相互作用, 阻碍了氯化氢氧化反应的进行. 此外, 还发现对于 RuO₂ 基催化剂, 减小其 RuO₂ 的粒径, 对于提高其 HCl 氧化催化活性有重

要意义. 反应动力学的结果发现, 对于 RuO₂/TiO₂ 催化剂, HCl 氧化反应主要受 O₂ 分压的影响, 这表明 O₂ 从催化剂表面的解离吸附为决速步骤.

参考文献:

- [1] Liu Hao-yue (刘皓月), Fei Zhao-yang (费兆阳), Dai Yong (戴勇), *et al.* Structure of ceria-based mixed oxides and its influence on HCl catalytic oxidation performance (高比表面 Ce_xTi_{1-x}O₂ 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.
- [2] Mortensen M, Minet R G, Tsotsis T T, *et al.* A two-stage cyclic fluidized bed process for converting hydrogen chloride to chlorine [J]. *Chem Eng Sci*, 1996, **51**(10): 2031-2039.
- [3] Zou Chong (邹冲), Dai Yong (戴勇), Fei Zhao-yang (费兆阳), *et al.* Synthesis of efficient CuO-CeO₂ catalysts in limited nanospace for HCl oxidation (限域纳米空间制备高效 HCl 氧化 CuO-CeO₂ 催化剂) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 238-245.
- [4] a. 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.
b. Zou Chong (邹冲), Dai Yong (戴勇), Fei Zhao-yang (费兆阳), *et al.* Synthesis of efficient CuO-CeO₂ catalysts in limited nanospace for HCl oxidation (限域纳米空间制备高效 HCl 氧化 CuO-CeO₂ 催化剂) [J]. *J*

- Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 238–245.
- [5] a. Chen X, Xu X, Fei Z, *et al.* CeO₂ nanodots embedded in a porous silica matrix as an active yet durable catalyst for HCl oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(13): 5116–5123.
b. Zhao San-ping(赵三平), Xi Hai-ling(习海玲), Zuo Yan-jun(左言军), *et al.* Oxidation kinetics and products of methyl phenyl sulfide, a sulfur mustard simulant by sodium molybdate catalyzed hydrogen peroxide solution (Na₂MoO₄ 催化 H₂O₂ 氧化芥子气模拟剂苯甲硫醚的动力学与产物) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 45–51.
- [6] Wolf A, Mleczko L, Schlüter O F, *et al.* Processes and apparatus for the production of chlorine by gas phase oxidation: US[P]. 20070274897A1, 2007-11-29.
- [7] Walsdorff C, Fiene M, Adami C, *et al.* Fixed-bed method for production of chlorine by catalytic gas-phase oxidation of hydrogen chloride: EP[P]. 1542923, 2005-06-22.
- [8] Pérezramírez J, Mondelli C, Schmidt T, *et al.* Sustainable chlorine recycling via catalysed HCl oxidation: from fundamentals to implementation[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**(12): 4786–4799.
- [9] Seki K. Development of RuO₂/rutile-TiO₂ catalyst for industrial HCl oxidation process [J]. *Catal Surv Asia*, 2010, **14**(14): 168–175.
- [10] Fei Z, Liu H, Dai Y, *et al.* Efficient catalytic oxidation of HCl to recycle Cl₂ over the CuO-CeO₂ composite oxide supported on Y type zeolite[J]. *Chem Eng J*, 2014, **257**(6): 273–280.
- [11] Rizzi G A, Magrin A, Granozzi G. Preparation of epitaxial ultrathin RuO₂-TiO₂(110) films by decomposition of Ru₃(CO)₁₂[J]. *Surf Sci*, 1999, **443**(3): 277–286.
- [12] Miao G X, Gupta A, Gang X, *et al.* Epitaxial growth of ruthenium dioxide films by chemical vapor deposition and its comparison with similarly grown chromium dioxide films[J]. *Thin Solid Films*, 2005, **478**(1/2): 159–163.
- [13] López N, Gómez-Segura J, Marín R P, *et al.* Mechanism of HCl oxidation (Deacon process) over RuO₂[J]. *J Catal*, 2008, **255**(1): 29–39.
- [14] Mitsui T, Tsutsui K, Matsui T, *et al.* Support effect on complete oxidation of volatile organic compounds over Ru catalysts[J]. *Appl Catal, B*, 2008, **81**(1/2): 56–63.
- [15] Over H, Kim Y D, Seitsonen A P, *et al.* Atomic-scale structure and catalytic reactivity of the RuO₂(110) surface[J]. *Science*, 2000, **287**(5457): 1474–1476.
- [16] Madhavaram H, Idriss H, Wendt S, *et al.* Oxidation reactions over RuO₂: A comparative study of the reactivity of the (110) single crystal and polycrystalline surfaces [J]. *J Catal*, 2001, **202**(2001): 296–307.
- [17] Balint I, Miyazaki A, Aika K I. Chemical and morphological evolution of supported Ru nanoparticles during oxidative conversion of methane[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2003, **80**(1): 81–87.
- [18] Fei Z, Xie X, Dai Y, *et al.* HCl oxidation for sustainable Cl₂ recycle over the Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Effects of Ce/Zr ratio on activity and stability [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(50): 19438–19445.
- [19] Xie Xing-xing(谢兴星), Fei Zhao-yang(费兆阳), Dai Yong(戴勇), *et al.* Structure of ceria-based mixed oxides and its influence on HCl catalytic oxidation performance(铈基复合氧化物的结构及其对 HCl 催化氧化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(6): 507–514.

Effect of Calcination Temperature of Support on Catalytic Performance of $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ for HCl Oxidation

LOU Jia-wei^{1,2}, LI Lei^{1,2}, FEI Zhao-yang^{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: $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-C}$ ($\text{C} = 450, 550, 650$ and $750\text{ }^\circ\text{C}$) catalysts were prepared using wet impregnation with metatitanic acid as precursor, which were calcined at different temperature. Based on the characterizations from various techniques, including XRD, N_2 adsorption-desorption analysis, HRTEM and $\text{H}_2\text{-TPR}$, the physical and chemical properties of the catalysts were revealed. The performance of catalysts for gas-phase HCl catalytic oxidation to Cl_2 were also investigated. The results showed that the calcination temperature of the support had effects on the structure of catalysts and the activity of HCl oxidation. RuO_2 was loaded on the support calcined at lower temperature ($\leq 650\text{ }^\circ\text{C}$), while the match-degree between RuO_2 and TiO_2 increased with the elevated support calcination temperature. This promoted the dispersion of RuO_2 on the support, and the best catalytic performance over $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-650}$ was observed. Further increase of the TiO_2 calcination temperature led to a seriously decline of the activity of $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-750}$. The inhibition of HCl oxidation was related to the agglomeration of the support and its too strong interaction with the active sites which was mainly caused by the high calcination temperature. In addition, we found that the decrease of average particle size of RuO_2 could enhance the active of HCl oxidation. Kinetic studies showed that the partial pressure of oxygen was significantly effected HCl oxidation over catalyst which meant the dissociative desorption of oxygen is the rate-determining step of the reaction.

Key words: catalytic oxidation; calcination temperature; RuO_2 ; TiO_2 ; HCl