

限域纳米空间制备高效 HCl 氧化 CuO-CeO₂ 催化剂

邹冲^{1,2}, 戴勇^{1,2}, 费兆阳^{1,2*}, 陈猷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: 利用 KIT-6 的有序介孔作为限域空间制备了一系列的介孔 CuO-CeO₂ 催化剂. 借助 XRD、BET、Raman、ES-EM、TEM 和 H₂-TPR 等手段对催化剂进行表征, 并考察其在 HCl 氧化反应中的催化性能. 结果表明: 铜含量 <35% 时, CuO 物种高度分散在催化剂的表面或者进入 CeO₂ 晶格, 催化剂具有高比表面积 (>140 m² · g⁻¹) 和较小的晶粒尺寸, 其中 25CuO-CeO₂ 催化剂具备最高的表面氧空位浓度和最优的低温氧化还原性能, 并在 HCl 氧化反应中表现出最佳的催化活性, O₂/HCl=6, 370 °C 时转化率达到 90%. 反应动力学结果表明, 25CuO-CeO₂ 中更多的高分散的 CuO 促进了 HCl 在催化剂表面的吸附和活化, 更高浓度的氧空位增强了氧分子的吸附和活化.

关键词: CuO-CeO₂; 硬模板; 氯化氢; 氯气; 氧空位

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

氯气作为一种重要的工业原料被广泛应用于化学、冶金、造纸、纺织等行业, 但是在很多的生产过程中副产大量的氯化氢. 副产氯化氢通常采用水吸收制成盐酸出售或用碱液中和后直接排放, 这两种方法都造成了氯资源的极大浪费和大量废水排放. 目前处理氯化氢比较有效的途径是将其催化氧化为氯气再循环利用. 应用于氯化氢氧化化的催化剂经历了较长的发展历程, 直到本世纪初, 日本住友化学^[1]和德国拜耳公司^[2]开发的 RuO₂ 基催化剂用于 HCl 氧化反应中, 该催化剂在低温下具备较高的催化活性, 但是贵金属钌价格昂贵, 限制了其在工业上的广泛使用.

本课题组长期关注于 HCl 氧化的催化剂研发, 通过大量尝试研发出的 CuO-CeO₂ 有望代替 RuO₂, 成为一种高效低廉工业催化剂^[3-6]. 其中高分散 CuO 和 CuCeO₂₋₈ 固溶体之间存在着协同作用, 高分散 CuO 和高浓度的氧空位被认为是催化剂具备高活性的关键^[5-6]. 传统方法制备的 CuO-CeO₂ 催化剂中高分散 CuO 和氧空位浓度相对较低. 利用多孔材料的限域空间制备高分散催化材料, 能够限制晶粒的增长, 获得更多高分散和稳定的晶粒^[7-12]. 与一般方法制备的催化剂相比, 利用 KIT-6 作为硬模板制备的高分散的 Pd/Co₃O₄ 在二甲苯氧化中表

现出较好的催化活性^[11]. 利用 SBA-15 的纳米孔道为限域空间制备出高比表面的介孔 Cu-Mn 复合氧化物催化剂, 发现催化剂获得更小的晶粒尺寸和更低的低温还原性能, 在苯的氧化脱除反应中表现出优秀的催化性能^[12].

我们利用 KIT-6 的有序介孔孔道作为限域空间制备了一系列介孔 CuO-CeO₂ 催化剂. 通过多种表征手段考察催化剂的结构和性质并尝试通过动力学研究对催化剂的表面反应做出解释.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

介孔 CuO-CeO₂ 催化剂的合成: 将 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ 作为结构导向剂和盐酸完全溶于去离子水中, 再加入正丁醇 (BuOH), 并在 35 °C 下搅拌 1 h 后加入正硅酸四乙酯 (TEOS), 继续搅拌 24 h. 各组分含量的摩尔比为 TEOS : P123 : HCl : H₂O : BuOH = 1 : 0.017 : 1.83 : 195 : 1.31. 将所得混合物置于水热合成釜中于 100 °C 下恒温 24 h, 再将所得产物用乙醇和水交替过滤, 干燥后置于管式炉中 550 °C (1 °C/min) 焙烧 3 h, 即得 KIT-6^[13]. 将 8 g 不同比例的 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 和 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 溶解于 20 mL 的乙醇中, 再加入 4 g 的 KIT-6, 室温下搅拌 2 h.

收稿日期: 2015-04-23; 修回日期: 2015-06-10.

基金项目: 科技支撑计划(2011BAE18B01); 国家自然科学基金(21306089); 江苏省高校自然科学基金(13KJB530006).

作者简介: 邹冲(1990-), 男, 硕士生.

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

再将得到的混合溶液在 60 ℃ 干燥 12 h 后转入管式炉 500 ℃ 焙烧 3 h (1 ℃ · min⁻¹), 之后用 2 mol/L 的 NaOH 溶液在 90 ℃ 去除模板, 洗涤干燥. 制备的催化剂记为 $x\text{CuO-CeO}_2$, 其中 x 代表催化剂中铜含量 $x = n\text{Cu}/(n\text{Cu}+n\text{Ce}) \times 100$.

溶液浸渍法制备 25CuO-CeO₂-IMP 催化剂: CeO₂ 通过马弗炉 550 ℃ 焙烧 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 3 h 而得. 将焙烧后的 CeO₂ 加入到一定体积的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 溶液中搅拌 3 h, 60 ℃ 干燥后于管式炉中 550 ℃ 焙烧 3 h. 制得的催化剂记为 25CuO-CeO₂-IMP.

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 在 Rigaku 公司 SmartLab 衍射仪上检测, 采用 CuK α 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° · 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 N₂ 吸附法进行, 样品在 200 ℃ 下真空预处理 3 h, 以 N₂ 为吸附质在 77 K 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 到 1 000 cm⁻¹, 分辨率为 2 cm⁻¹. 催化剂的结构和形貌利用 Hitachi 公司的 S-4800N 型场发射环境扫描电子显微镜 (ESEM) 表征和 JEOL 公司的 JEM-100 型透射电子显微镜 (TEM) 观察得到. XPS 实验使用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪测试, 实验中使用 AlK α 光源 16 (1 486.6 eV), 能量分辨率 20 eV, 实验数据以 C1s 谱的标准结合能位置 284.6 eV 为基准校准. 样品的 TGA 分析在 NETZSCH STA 409 型热分析仪上进行, 采用小型氧化铝坩埚装载样品进行测试. 以氮气为保护气, 样品以 10 ℃/min 的升温速率, 从室温升温至 600 ℃, 观察样品的质量变化情况. H₂-TPR 实验在 Micromeritics 公司 Auto Chem 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 H₂ 10%-Ar 90%, 开始程序升温还原至 900 ℃. 气体流速为 50 mL · min⁻¹, 升温速率为 10 ℃ · min⁻¹, 采用 TCD 检测器.

1.3 催化剂的性能评价

催化剂活性测试在固定床管式反应器中进行, 反应管内径 15 mm. 催化剂用量为 2 g, 催化剂与石

英砂按照质量比 1 : 10 均匀混合后装填, HCl 质量空速为 3.91 h⁻¹, O₂ 与 HCl 的体积比为 2, 在不同温度下进行活性测试, 床层轴向温度控制在 2 ℃ 以内. 反应产物用饱和碘化钾溶液吸收, 得到碘的盐酸溶液, 分别用的 0.1 mol · L⁻¹ 的 Na₂S₂O₃ 和 NaOH 标准溶液滴定生成的碘和盐酸, 计算得到氯化氢的转化率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为所有催化剂的 XRD 衍射图谱. CuO-CeO₂ 催化剂中, 当铜含量在 35% 以下, 只能观察到对应于 CeO₂ 的立方萤石结构的衍射峰, 没有出

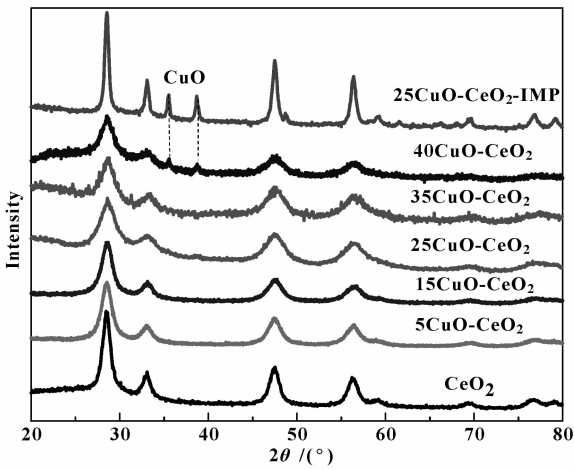


图 1 CuO-CeO₂ 催化剂的 XRD 衍射图
Fig. 1 XRD patterns of CuO-CeO₂ catalysts

现 CuO 的特征峰, 这表明铜物种以 CuO 的形式高分散在催化剂的表面或者部分进入了 CeO₂ 的晶格^[14]; 当铜含量达到 40%, 在 35.5° 和 38.7° 处出现晶相 CuO 的衍射峰, 说明此时过量的 CuO 在催化剂的表面聚集. 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, 结果显示随着铜含量的增加晶粒尺寸减小显著, 而晶胞参数也出现一定的减小, 这可能是由于离子半径更小的 Cu²⁺ (0.72 Å) 进入了 CeO₂ 的晶格中造成晶胞收缩. 对比 25CuO-CeO₂ 与 25CuO-CeO₂-IMP, 只有 25CuO-CeO₂-IMP 出现了较为明显的晶相 CuO 的衍射峰^[15], 这表明硬模板的限域纳米空间有利于形成更多的高分散 CuO; 从晶粒尺寸分析, 25CuO-CeO₂ 获得更小的晶粒尺寸; 晶胞参数上, 25CuO-CeO₂ 减小更为明显, 这可能是由于更多的 CuO 物种进入了 CeO₂ 的晶格中^[16].

表 1 CuO-CeO₂ 催化剂的结构性质
Table 1 Textural properties of the CuO-CeO₂ catalysts

Samples	S _{BET} ^a /(m ² · g ⁻¹)	D _{pa} /nm	Cell Parameter /Å	Crystal Size ^b /nm		A ₆₀₇ /A ₄₅₉ ^c /%		T _{reduced} / °C		Consumption amount of H ₂ /(cm ³ · g _{cat} ⁻¹)		XCu ²⁺ /% ^e	XCe ³⁺ /% ^f
				fresh	used ^d	fresh	used ^d	α	β	α	β		
CeO ₂	154.3	6.54	0.541	13.61	16.3	8.45	5.36	—	—	—	—	—	—
5CuO-CeO ₂	149.9	6.85	0.537	10.25	12.5	10.63	11.63	255.6	329.7	18.9	4.4	—	—
15CuO-CeO ₂	147.4	6.94	0.536	7.45	10.1	11.11	10.11	207.5	219.8	30.1	10.0	—	—
25CuO-CeO ₂	146.7	6.95	0.535	6.61	8.9	13.54	12.74	184.7	197.8	38.1	24.1	28.57	16.65
35CuO-CeO ₂	141.4	7.25	0.536	6.52	9.1	13.32	10.72	187.6	202.3	34.2	30.0	42.5	19.45
40CuO-CeO ₂	125.5	11.55	0.538	7.45	11.4	12.23	9.23	195.8	208.2	33.9	33.8	—	—
25CuO-CeO ₂ -IMP	35.4	15.59	0.539	12.51	19.5	9.35	7.35	194.0	206.5	27.8	16.4	33.73	16.96

- a. Surface area derived from BET;
b. Calculation from the peak at 28.4° in the XRD pattern using the Scherrer equation;
c. A₆₀₇/A₄₅₉ calculated from Raman results;
d. Crystal Size and A₆₀₇/A₄₅₉ data of used catalysts;
e. Surface atomic ratio of Cu 2p/(Ce 3d+Cu2p) determined by XPS;
f. Surface atomic ratio of Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) determined by XPS.

图 2 为各催化剂的 N₂-吸附脱附曲线图. 所有催化剂都呈现出 IV 型曲线, 表明催化剂具备典型的

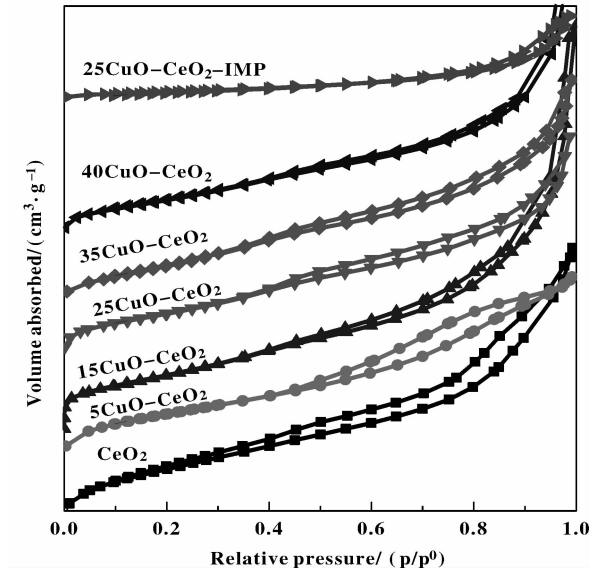


图 2 CuO-CeO₂ 催化剂的 N₂ 吸脱附曲线图谱
Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of CuO-CeO₂ catalysts

介孔结构. 催化剂的比表面积和平均孔径数据列于表 1, 可以看出, 当铜含量低于 35% 时, 硬模板法制备的催化剂的平均孔径在 6.5 ~ 7.3 nm 之间, 比表面积介于 141.4 ~ 149.9 m² · g⁻¹, 但是当铜含量达到 40% 时, 催化剂的平均孔径为 11.55 nm, 比表

面积为 125.5m² · g⁻¹, 这说明此时催化剂的孔道结构遭到了破坏. 25CuO-CeO₂ 的比表面积为 146.7 m² · g⁻¹, 25CuO-CeO₂-IMP 为 35.4 m² · g⁻¹, 说明硬模板法制备的催化剂可以获得更高的比表面积.

图 3 是所有催化剂的 Raman 谱图. CeO₂ 在 459 和 607 cm⁻¹ 处出现了两个 Raman 振动峰, 分别归

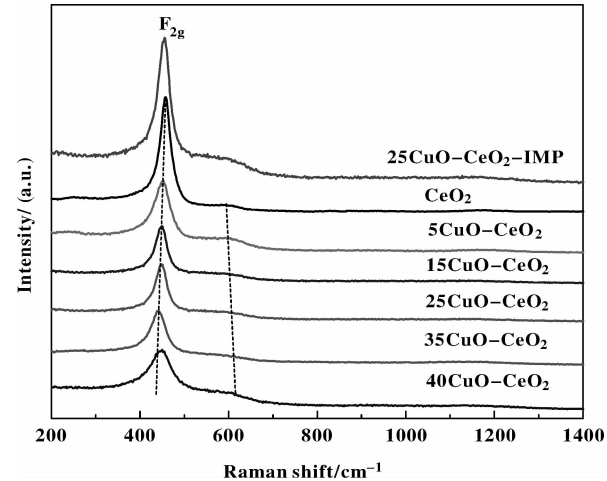


图 3 CuO-CeO₂ 催化剂的 Raman 图谱
Fig.3 Raman spectra of the CuO-CeO₂ catalysts

属为 CeO₂ 的 F_{2g} 振动^[17] 和表面氧空位^[18] 的吸收峰. 介孔 CuO-CeO₂ 催化剂的 F_{2g} 振动峰随铜含量的增加逐渐减弱, 且由 459 cm⁻¹ 向低波数偏移, 氧

空位不对称振动峰分别由 607 cm⁻¹ 向高波数偏移, 这表明有部分 CuO 物种进入了 CeO₂ 晶格中形成了固溶体并使 CeO₂ 环境发生了变化, 增加了 CeO₂ 的氧缺陷结构和氧空位. 结合铈铜催化剂的 F_{2g} 对称振动峰以及氧空位不对称振动峰的峰面积, 并用 A₆₀₇/A₄₅₉ 表示氧空位浓度^[19], 计算结果列于表 1 中. 结果显示 CeO₂ 表面氧空位浓度为 8.45%, 25CuO-CeO₂-IMP 表面氧空位浓度为 9.35%. 而 CuO-CeO₂ 催化剂的表面氧空位浓度有较明显的提高, 其中, 25CuO-CeO₂ 表面氧空位浓度最高为 13.54%. 这表明硬模板的限域纳米空间使更多 CuO

物种进入了 CeO₂ 晶格中, 从而形成了更多氧缺陷结构和氧空位^[16].

图 4 是 25CuO-CeO₂ 的 ESEM 和 TEM 表面形貌图. 从 ESEM 图中可以看出由硬模板法制备的 25CuO-CeO₂ 是由几纳米到几十纳米级别的球状颗粒的堆积而成, 没有观察到大量晶相的颗粒出现, 表明大部分的前驱体都进入到了硬模板的孔道中, 在焙烧的过程中没有 CuO-CeO₂ 的晶粒生长在孔道外^[20]; 从 TEM 图中可以看到, 25CuO-CeO₂ 仍保持一定的有序介孔孔道, 表明 25CuO-CeO₂ 部分继承了硬模板 KIT-6 的孔道结构.

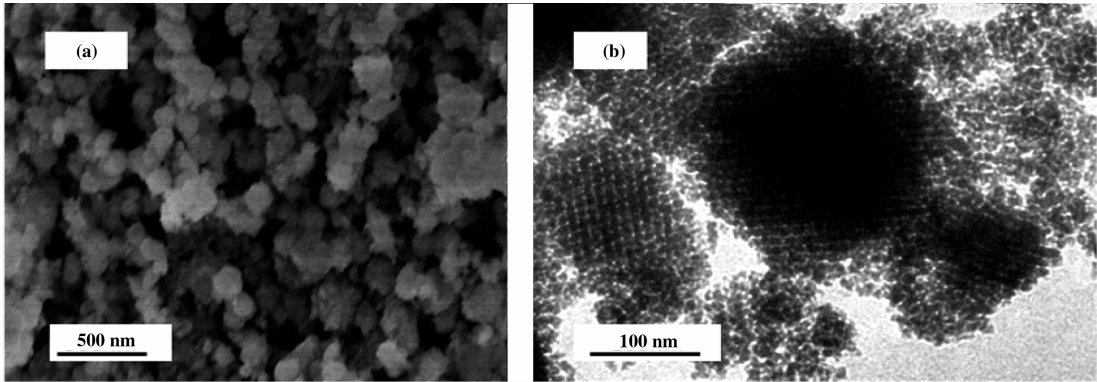


图 4 25CuO-CeO₂ 的 ESEM 和 TEM 图
图 4 (a)ESEM and(b) TEM morphology of 25CuO-CeO₂

图 5(A)是各催化剂表面的 Cu 元素的 2p 光电子能谱图, 分别在 933.1, 941.3, 953.1, 961.6 eV 左右处, 出现 4 个主要的特征峰. 这些峰主要归属于 Cu²⁺ 的峰, 所有催化剂均呈现出类似的规律, 从

各催化剂表面的铜含量的计算结果来看(见表 1), 所有的催化剂的表面铜含量均大于实验设计时的铜含量,这一结果表明 CuO-CeO₂ 中铜物种主要以 Cu²⁺ 的形式存在于催化剂表面^[21]; 对比 25CuO-CeO₂

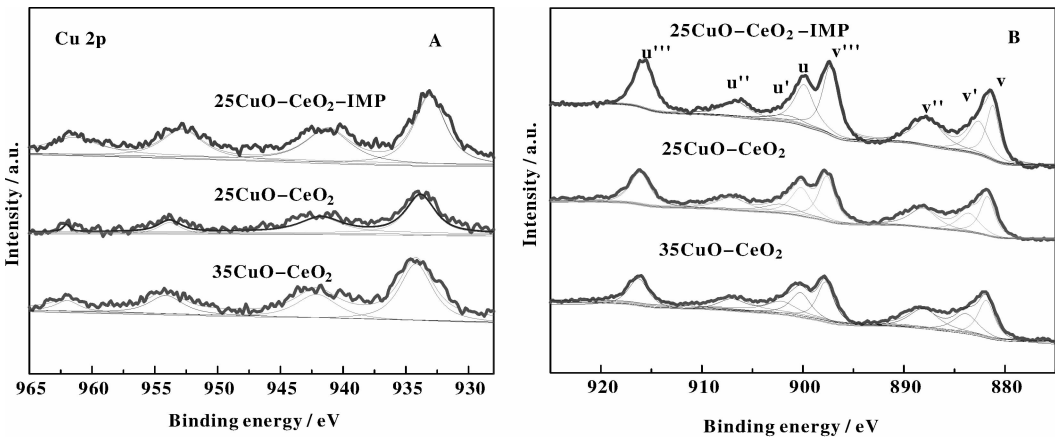


图 5 CuO-CeO₂ 催化剂的 Cu2p (A), Ce3d (B) XPS 图谱
Fig. 5 XPS spectra of Cu2p (A), Ce3d (B) for CuO-CeO₂ catalysts

和 25CuO-CeO₂-IMP，其中 25CuO-CeO₂-IMP 的峰面积和强度更强，这说明 25CuO-CeO₂-IMP 中的大部分铜物种存在于催化剂的表层，少量的铜物种可能存在于 CeO₂ 晶格中。相比较而言，限域纳米空间内制备的 25CuO-CeO₂ 中更多的铜物种可能存在于 CeO₂ 的晶格中，这与 XRD 的结果分析相一致；图 (B) 为各催化剂表面的 Ce 元素的 3d 光电子能谱图，其中 u、u''、u'''、v、v''、v''' 左右出峰，这些特征峰主要是归属于 Ce⁴⁺ 的特征峰，而在 u'、v' 出现的峰归属于 Ce³⁺ 的特征峰，Ce³⁺ 的相对含量可以由 u'、v' 的拟合峰面积和总的峰面积估算得到，具体的结果见表 1。由表 1 可以发现，25CuO-CeO₂ 与 25CuO-CeO₂-IMP 相比，Ce³⁺ 的相对含量有所提升，而 Ce³⁺ 的相对含量的提升表明催化剂表面形成更多的氧空位和不饱和化学键，说明限域纳米空间制备的 25CuO-CeO₂ 能够形成更多的氧空位，这与 Raman 的分析结果相一致。

图 6 为所有催化剂的 H₂-TPR 图谱，从图 6 中可以看到，CeO₂ 从 300 ~ 485 °C 范围内出现较弱的还原峰，这可以归属为 CeO₂ 表面氧物种的还原。与 CeO₂ 还原峰相比，CuO-CeO₂ 催化剂的氧化还原性能发生了显著改变。5CuO-CeO₂ 在 255.6 和 329.7 °C 出现的 α 和 β 这两个还原峰， α 峰归属为催化剂表面高分散 CuO 的还原^[18]，而 β 可归属为进入到 CeO₂ 晶格中 CuO 物种的还原^[18]，对应的耗氢量结果列于表 1。随着铜含量的增加，15CuO-CeO₂ 和 25CuO-CeO₂ 催化剂的 α 和 β 峰均向低温

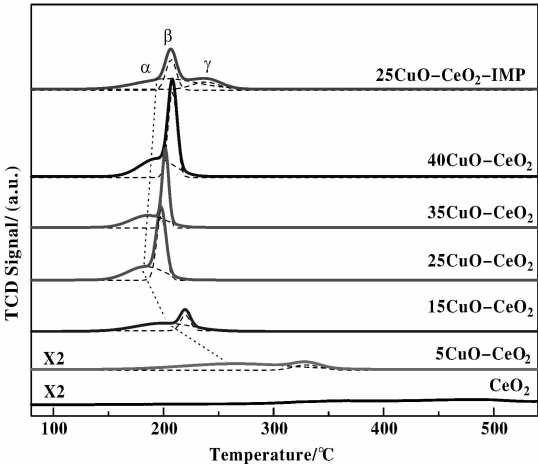


图 6 CuO-CeO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图谱
Fig. 6 H₂-TPR profiles of CuO-CeO₂ catalysts

偏移，且对应的耗氢量进一步增大，这表明催化剂具备更强的低温氧化还原性能。但是，35CuO-CeO₂ 和 40CuO-CeO₂ 催化剂的 α 和 β 峰均向高温偏移，对应的 α 峰面积减小 β 峰面积增大，这表明过量的 CuO 物种一定程度上减弱了催化剂的低温还原性能^[19]。25CuO-CeO₂-IMP 的 α 和 β 峰相比于 25CuO-CeO₂ 均向高温偏移且对应的峰面积减小，并在 236.5 °C 出现对应于晶相 CuO 的还原峰。表明硬模板法制备的介孔 CuO-CeO₂ 催化剂显示出更好的低温还原性能。

2.2 催化剂性能及动力学测试

图 7 (A) 是不同温度下的 CuO-CeO₂ 催化剂在

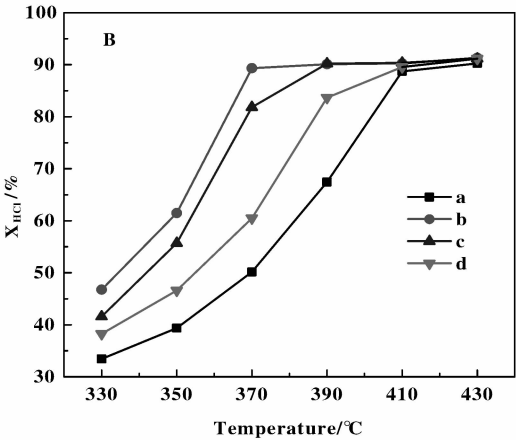
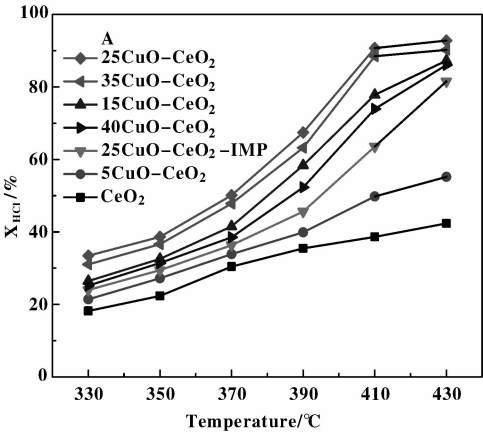


图 7 不同温度下的 CuO-CeO₂ 催化剂活性测试(A)和不同条件下的 25CuO-CeO₂ 的活性测试(B)

Fig. 7 Catalytic activities of the CuO-CeO₂ catalysts at different reaction temperature (A) and Activity tests of 25CuO-CeO₂ under various conditions(B): (a) O₂/HCl=2 and W_{cat}/F_{HCl}=0.025 g·min·mL⁻¹; (b) O₂/HCl=6 and W_{cat}/F_{HCl}=0.08 g·min·mL⁻¹; (c) O₂/HCl=4 and W_{cat}/F_{HCl}=0.08 g·min·mL⁻¹; (d) O₂/HCl=4 and W_{cat}/F_{HCl}=0.0333 g·min·mL⁻¹

HCl 氧化反应中的活性测试, 结果表明所有 CuO-CeO₂ 催化剂的活性都随着温度的提高而上升; CeO₂ 催化剂活性较低, 随着铜含量的增加, CuO-CeO₂ 催化剂活性先上升后减小. 其中 25CuO-CeO₂ 催化剂表现出最优的催化性能. 此外, 在整个温度区间内, 硬模板法制备的 25CuO-CeO₂ 的催化活性显著高于 25CuO-CeO₂-IMP. 图 7(B) 是对活性最佳的 25CuO-CeO₂ 催化剂进行的不同工艺条件考察结果, 结果显示 25CuO-CeO₂ 催化剂在较低温度下活性相

差. 当温度增至 370 ℃, 随着 O₂/HCl 和 W_{cat}/F_{HCl} 增加, 转化率也随之增加. O₂/HCl 为 6 和 W_{cat}/F_{HCl} 为 0.08 g · min · mL⁻¹ 时, 25CuO-CeO₂ 催化剂在 370 ℃ 下转化率达到 90%. 反应温度继续升高, 所有工艺条件下催化剂均达到平衡转化率.

图 8 为 CeO₂、25CuO-CeO₂-IMP 和 25CuO-CeO₂ 分别对 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的介绍^[19]. 动力学实验结果表明在恒定 HCl 分压的条件下, 得到的反应速率随

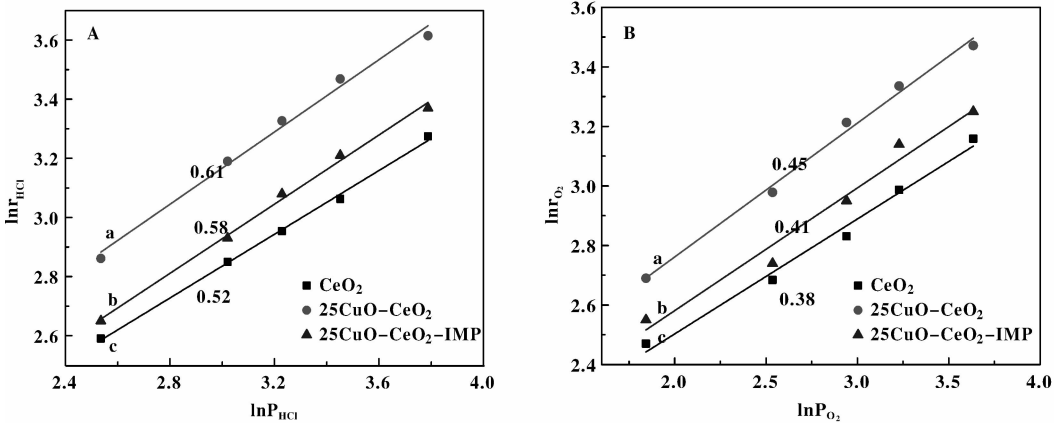


图 8 (a) 25CuO-CeO₂(b)25CuO-CeO₂-IMP 和 (c) CeO₂ 催化剂对 (A) HCl 和 (B) O₂ 反应级数测定

Fig. 8 Determination of reaction orders of HCl (A) and O₂(B) over (a) 25CuO-CeO₂(b) 25CuO-CeO₂-IMP 和 (c) CeO₂

O₂ 分压的变化, 通过计算可知, CeO₂、25CuO-CeO₂-IMP 和 25CuO-CeO₂ 对 O₂ 的反应级数分别为 0.38、0.41 和 0.45; 在恒定 O₂ 分压的条件下, 对 HCl 的反应级数分别为 0.52、0.58 和 0.61. 根据所测得的 HCl 反应级数可知, 反应速率同时受 HCl 和 O₂ 分压的影响. 这表明 Cl₂ 在催化剂表面的脱附是该反应的速率控制步骤. 分析各催化剂对 O₂ 的反应级数可以发现, 25CuO-CeO₂ 最为敏感, 这可能由于

催化剂中存在更大浓度的氧空位更易于吸附和活化氧物种, 因此在较高的 O₂ 分压下, 通过快速的储释氧过程加速了催化剂的氧化还原循环; 分析各催化剂对 HCl 的反应级数, 含有更多高分散 CuO 的催化剂更利于 HCl 在催化剂表面的吸附和活化.

图 9(A) 是限域纳米空间制备得到的 CuO-CeO₂ 催化剂和一般溶液浸渍法制备的 25CuO-CeO₂-IMP 的 TGA 曲线. 从图 9(A) 中可以看出限域纳米空间

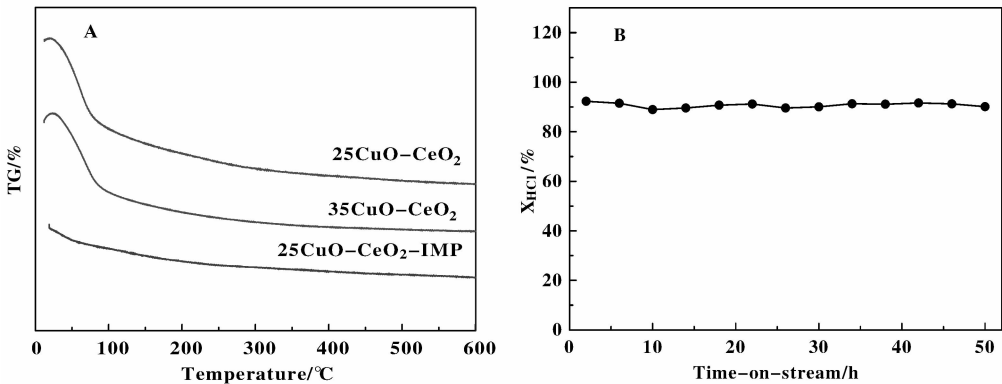


图 9 CuO-CeO₂ 的热分析 (A), 25 CuO-CeO₂ 稳定性测试 (B)

Fig. 9 TGA profiles of CuO-CeO₂(A) and stability test over 25CuO-CeO₂(B)

制备得到的 CuO-CeO₂ 催化剂在 10 ~ 100 °C 出现一个明显的失重区域, 主要是介孔 CuO-CeO₂ 催化剂中吸附水的脱除; 之后随着温度的上升, 质量基本保持不变. 溶液浸渍法制备的 25CuO-CeO₂-IMP 则始终表现出平稳的趋势, 这表明 25CuO-CeO₂-IMP 只有少量的吸附水存在. 在整个温度区间内质量基本不变. 所以所有催化剂在 100 ~ 600 °C 的温度区间内的热稳定性良好.

图 9(B) 为 25CuO-CeO₂ 在温度为 430 °C, O₂/HCl=2, W_{cat}/F_{HCl}=0.025 g · min · mL⁻¹, 催化剂用量 2 g 下的稳定性测试, 催化剂在 50 h 后仍保持良好的催化活性, 结合表 1 中的结果, 反应后催化剂晶粒尺寸出现不同程度的晶粒增长, 其中反应后 25CuO-CeO₂ 的晶粒尺度仍最小为 8.9 nm, 氧空位浓度 A₆₀₇/A₄₅₉ 变化不大. 表明硬模板法制备的 25CuO-CeO₂ 显示出良好的催化稳定性.

3 结论

硬模板的限域纳米空间效应使得催化剂在铜含量<35% 的条件下, CuO 物种高度分散在催化剂的表面上或者进入 CeO₂ 晶格. 样品继承了模板的孔道结构获得高比表面积(>140 m² · g⁻¹) 和较小的晶粒尺寸. 25CuO-CeO₂ 催化剂具备最高的表面氧空位浓度、较高的 CuO 分散度以及最优的低温氧化还原性能, 并在 HCl 氧化中表现出最优的催化活性和良好的稳定性, 在 O₂/HCl=6, W_{cat}/F_{HCl}=0.08 g · min · mL⁻¹, 370 °C 时转化率可高达 90%. 反应动力学结果表明, 氯气在催化剂上的脱附为决速步骤. 25CuO-CeO₂ 中更多高分散 CuO 物种促进了 HCl 在催化剂表面的吸附和活化; 更高浓度的氧空位, 增强了催化剂吸附和活化氧分子的能力, 较高的 O₂ 分压下加速了催化剂的氧化还原.

参考文献:

[1] Seki K. Development of RuO₂/Rutile-TiO₂ catalyst for industrial HCl oxidation process [J]. *Catal Sur Asia*, 2010, **14**(3/4): 168–175.

[2] Mondelli C, Amrute A P, Krumeich F, *et al.* Shaped RuO₂/SnO₂-Al₂O₃ catalyst for large-scale stable Cl₂ production by HCl oxidation[J]. *Chem Cat Chem*, 2011, **3**(4): 657–660.

[3] 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. Liu Hao-yue, Fei Zhao-yang, Dai Yong, *et al.* Structure characterization and catalytic performance of high surface area Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts in HCl oxidation[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 329–335.

- [4] Chen Xian (陈献), Lv 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.
- [5] Cao Rui (曹锐), Fei Zhaoyang (费兆阳), Chen Xian (陈献), *et al.* Synergetic effects of CuO and CeO₂ on hydrogen chloride catalytic oxidation (CuO 和 CeO₂ 在氯化氢氧化反应中的协同作用) [J]. *Chem Rea Engin Technol* (化学反应工程与工艺), 2013, **29**(04): 295–300.
- [6] Fei Z Y, Liu H Y, 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**: 273–280.
- [7] Zhang X J, Zhang P P, Yu H B, *et al.* Mesoporous KIT-6 Supported Pd-MxOy (M = Ni, Co, Fe) catalysts with enhanced selectivity for p-chloronitrobenzene hydrogenation[J]. *Catal Lett*, 2015, **145**(3): 784–793.
- [8] Grewe T, Deng X H, Tüysüz H. A study on the growth of Cr₂O₃ in ordered mesoporous silica and its replication [J]. *Chem-Eur J*, 2014, **20**(25): 7692–7697.
- [9] Deng X H, Schmidt W N, Tüysüz H. Impacts of geometry, symmetry, and morphology of nanocast Co₃O₄ on its catalytic activity for water oxidation [J]. *Chem Mater*, 2014, **26**(21): 6127–6134.
- [10] Xie Xing-xing (谢兴星), Fei Zhao-yang (费兆阳), Zou Chong (邹冲), *et al.* Effect of rare earth additives on the structure and performance of CuO-CeO₂-SiO₂ catalysts for recycle Cl₂ from HCl oxidation[J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), in press, doi: 10.3866/PKU.WHXB201504145.
- [11] Wang Y F, Zhang C B, Yu Y, *et al.* Ordered mesoporous and bulk Co₃O₄ supported Pd catalysts for catalytic oxidation of o-xylene [J]. *Catal Today*, 2015, **242**: 294–299.
- [12] Tang W X, Wu X F, Li S D, *et al.* Co-nanocasting syn-

- thesis of mesoporous Cu-Mn composite oxides and their promoted catalytic activities for gaseous benzene removal [J]. *Appl Catal B-environ*, 2015, **162**: 110-121.
- [13] Kleitz F, Choi S H, Ryoo R. Cubic Ia₃d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes [J]. *Chem Comm*, 2003, **2003**: 2136-2137.
- [14] Tian J J, Na W, Wang H, *et al.* Preparation and characterization of Cu-doped mesoporous CeO₂ for CO oxidation. *J Cent South Univ*, 2014, **21**(2): 482-486.
- [15] Zheng X C, Wu S H, Wang S P, *et al.* The preparation and catalytic behavior of copper-cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation [J]. *Appl Catal A-gen*, 2005, **283**(1/2): 217-223.
- [16] Zhou G L, Lan H, Gao T T, *et al.* Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2014, **246**: 53-63.
- [17] Yao X J, Gao F, Yu Q, *et al.* NO reduction by CO over CuO-CeO₂ catalysts: effect of preparation methods [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(5): 1355.
- [18] 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.
- [19] Qi L, Yu Q, Dai Y, *et al.* Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO₂ catalysts for CO oxidation [J]. *Appl Catal B-environ*, 2012, **119**: 308-320.
- [20] Gu D, Jia C J, Bongard H, *et al.* Ordered mesoporous Cu-Ce-O catalysts for CO preferential oxidation in H₂-rich gases: Influence of copper content and pretreatment conditions [J]. *Appl Catal B-environ*, 2014, **152/153**: 11-18.
- [21] He C, Yu Y, Yue L, *et al.* Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous Cu-CeO_x catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol [J]. *Appl Catal B-environ*. 2014, **147**: 156-166.

Synthesis of Efficient CuO-CeO₂ Catalysts in Limited Nanospace for HCl Oxidation

ZOU Chong^{1,2}, DAI Yong^{1,2}, FEI Zhao-yang^{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: A series of mesoporous CuO-CeO₂ composite catalysts were prepared using the ordered pores of hard template KIT-6 as a limited nanospace. The prepared catalysts were characterized by XRD, BET, Raman, ESEM, TEM and H₂-TPR. The performance of catalysts for gas-phase HCl catalytic oxidation to Cl₂ were also investigated. The results showed that CuO species could highly disperse on the surface of CuO-CeO₂ catalysts with Cu loading below 35%, as well as some Cu²⁺ dissolved into the CeO₂ lattice. In addition, the catalysts gained good surface area (>140 m² · g⁻¹) and small grain size. Among all catalysts, 25CuO-CeO₂ obtained the highest surface oxygen vacancies concentrations, suitable CuO dispersion and best reducibility at low temperature, leading to a 90% conversion of HCl at 370 °C (O₂/HCl=6). Kinetic studies showed that the more highly dispersed CuO provided more active sites for HCl adsorption and activation, while the oxygen vacancies could obviously enhanced the adsorption and activation of gas-phase oxygen.

Key words: CuO-CeO₂; hard template; HCl; chloride; oxygen vacancies