

用于Deacon反应的Ru基催化剂的研究现状

黄雅琦, 刘佳慧, 朱百慧, 卢信清, 马睿, 朱伟东, 傅仰河*

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: 2022年3月2日; 录用日期: 2022年3月22日; 发布日期: 2022年3月29日

摘要

化工原料氯的大量使用以及氯原子在众多涉氯化工过程中的利用率很低, 导致副产氯化氢的产生量显著增长, 制约该行业的发展。Deacon反应是一个低能耗、高效率、环境友好可解决大量副产氯化氢的有效途径, 其中Ru基催化剂由于活性高、使用寿命长的优势, 是目前唯一的氯化氢催化氧化制氯的商品化催化剂。但是, Ru基催化剂也存在成本高和投资大的缺点, 如何降低Ru基催化剂的成本, 仍是未来需要重点研究的方向。本文主要综述了用于Deacon反应的Ru基催化剂最新的研究进展, 介绍了Ru基催化剂的反应机理、性能改进及回收方法, 并对其今后的发展方向作了展望。

关键词

Deacon反应, Ru基催化剂, 氯化氢, 氯气

Recent Progress on Ruthenium-Based Catalysts for Deacon Reaction

Yaqi Huang, Jiahui Liu, Baihui Zhu, Xinqing Lu, Rui Ma, Weidong Zhu, Yanghe Fu*

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

Received: Mar. 2nd, 2022; accepted: Mar. 22nd, 2022; published: Mar. 29th, 2022

Abstract

Due to the large use of chemical chlorine and the low utilization rate of chlorine atoms in the chlorination process, the amount of hydrogen chloride as the by-product has increased significantly, restricting the development of the chemical industry. Deacon process is a low-energy, high-efficiency, environmentally friendly and effective way to solve a large amount of by-product hydrogen chloride. Among them, ruthenium-based catalysts are the only commercial catalysts for the oxidation

*通讯作者。

of hydrochloric acid to chlorine due to their high activity and long service life. However, ruthenium-based catalysts also have the disadvantages of high-cost and large investment. How to reduce the cost of Ru-based catalysts is still a research direction that needs to be focused in the future. This review mainly summarizes the latest research progress of Ru-based catalysts for deacon reaction, including the reaction mechanism, performance improvement and recovery methods. The final section of this review paper also proposes the future prospects for Ru-based catalysts.

Keywords

Deacon Reaction, Ruthenium-Based Catalyst, Hydrogen Chloride, Chlorine

Copyright © 2022 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/>



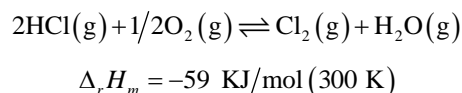
Open Access

1. 引言

工业化学在各种有机过程中大量使用氯作为氧化剂,使氯成为工业化学的“能量载体”。在这些通过取代反应或随后的生产步骤获得终产物的涉氯过程中, HCl 是不可避免的副产物,每年副产近 1000 万吨[1]。HCl 虽存在一定的工业用途,如生产聚氯乙烯(PVC),但氯工艺产生的副产品 HCl 比市场所能吸收的要多得多[2] [3]。处理 HCl 的主要方法是中和,而“高能” HCl 被转化为用途甚少的氯化盐,该方法是不可持续的[4]。

近年来人们不断寻找从 HCl 中回收氯的具有成本效益的方法,以设计工业(氯相关)化学中的封闭工艺循环[5] [6] [7]。目前已知的 HCl 制氯气的方法主要有直接氧化法[8] [9]、电解法[10] [11]和催化氧化法。直接氧化法在使用过程中污染大、设备复杂且产物和反应物分离困难,不利于工业生产。电解法分为湿电解法和干电解法,其中湿电解法中的氧阴极电解法[12]与氯碱电解相比,用氧阴极电解法回收盐酸可以减少高达 30%的能耗,但它仍然是化工行业中耗能最高、成本最高的工艺之一[13]。催化氧化法又被称为 Deacon 过程(所用催化剂被称为 Deacon 催化剂),其在反应过程中耗能只有氯碱工业的 15%,被认为是利用氯化氢生产氯气最节能的方法[14] [15]。

HCl 催化氧化反应是在催化剂存在的条件下,以氧气为氧化剂,使 HCl 转化为氯气的过程,其反应过程如以下方程式所示:



该反应为可逆反应,受平衡制约,且反应温度较高,因此对催化剂的要求较为苛刻,如何获得高活性、高稳定性的催化剂一直是该领域的研究核心。

早在 1868 年 Henry Deacon 首次将 CuCl_2 /浮石作为固定床反应器中的商业化催化剂[16] [17] [18],由于催化剂反应温度过高,活性组分易挥发,导致催化剂转化率较低且快速失活而弃用,因此科研人员希望开发出一种性能优良的催化剂用于 Deacon 反应。后续报道了许多相关催化剂,如 Shell-Chlor 的 CuCl_2 -KCl/SiO₂ 催化剂、Mitsui-Toatsu 的 Cr_2O_3 /SiO₂ 和以沸石为载体的负载 CuCl_2 -NaCl 催化剂[6] [19]-[25],但是收效甚微,这些催化剂的活性和稳定性仍不能满足工业的要求,因此 Deacon 工艺在很大程度上被电解这一高能耗的工艺取代。直至 2000 年住友公司采用在金红石 TiO₂ 上包覆 RuO₂ 的方法,开发出高效稳定

的 Deacon 工艺(Sumitomo 工艺)改变了这一现状。该工艺极大降低了从 HCl 中回收氯的能源成本, 将 HCl 转化率提高到 95%。在其之后, 德国 Bayer 公司在此基础上开发了 RuO₂/SnO₂ 催化剂。后续 Deacon 催化剂被开发并持续改进[26] [27], 使 HCl 的回收达到了最高的效率, 并且能耗低、对环境友好。继 Ru 基催化剂后又有一些新的催化剂被开发出来, 如以 CeO₂、IrO₂ 和 U₃O₈ 为活性组分的催化剂已开发用于 HCl 催化氧化[26]-[35], 但 Ru 基催化剂仍被认为是 Deacon 过程中的最佳催化剂。

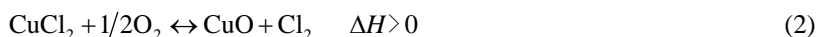
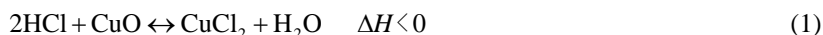
本文主要综述了用于 Deacon 反应的 Ru 基催化剂最新的研究发展, 介绍了 Ru 基催化剂的反应机理、最新的研究现状以及回收方法, 并对 Ru 基催化剂以后的发展方向进行展望。

2. HCl 催化氧化的反应机理

不同的 Deacon 催化剂在 HCl 催化氧化过程中有着不同的反应机理, 但总体上可以分为两大类, 分别是 Mars-van Krevelen 机理(代表催化剂为 Cu 基催化剂)和 Langmuir-Hinshelwood 机理(代表催化剂为 Ru 基催化剂)。

2.1. Mars-van Krevelen 机理

Mars-van Krevelen 反应机理在 Deacon 反应中 Cu 基催化剂上体现, 可以分为氯化 and 脱氯两个步骤: 首先反应物 HCl 与 CuO 反应生成 CuCl₂, 并产生副产物 H₂O, 该过程为氯化过程, 反应放热(方程式(1)); 然后氯化过程中产生的 CuCl₂ 被 O₂ 氧化生成 CuO 并释放出所需的 Cl₂, 该反应为脱氯反应, 反应吸热[27]。该机理的特点是催化剂中的晶格氧参与了反应。由于脱氯步骤的温度要达到 430°C, 因此 Cu 基催化剂的反应温度要设定在较高的温度下, 而 HCl 氧化反应又是一个放热反应, 所以导致 HCl 的转化率偏低, 而且高的反应温度会造成活性组分 CuCl₂ 易挥发和催化剂稳定性下降[6] [17], 因此遵循此反应机理的催化剂研究重点在于提高氯化物的稳定性。



2.2. Langmuir-Hinshelwood 机理

Langmuir-Hinshelwood 反应机理在 Deacon 反应的 Ru 基催化剂上体现, 该反应发生在 RuO₂ (110)晶面上, 配位不饱和的(5 配位) 1f-cusRu 位点是该反应的活性位, 反应物 O₂ 和 HCl 都吸附在上面反应[22], 反应流程如图 1 所示。具体地, 该反应可以分为 5 个步骤, 第一步 O₂ 吸附解离为顶部氧原子 O_{ot} (方程式(3)); 第二步 HCl 解离的 H 原子与 O_{ot} 结合生成 O_{ot}H 和 Cl_{ot} (方程式(4)); 第三步相邻的 Cl_{ot} 重组生成 Cl₂ 并迅速释放到气相当中(方程式(5)), 并且本步骤的活化能最大; 第四步 H 原子转移, 表面羟基重组生成了 H₂O (方程式(6)), 最后 H₂O 脱附生成活性位点(方程式(7))继续循环(式中, *代表活性位点) [2] [5]。



由于 Cl 原子只能取代 RuO₂ 表面桥连氧, 造成了 RuO₂ 氯化具有自限性, 因此催化剂表面不会被完全氯化, 一定程度上提高了催化剂的活性。根据 Langmuir-Hinshelwood 的双分子吸附机理, 弱吸附物种

的吸附是反应的决速步骤[36]，所以在此反应中 O_2 的吸附步骤为决速步，可以增强氧气的吸附来优化催化剂性能。

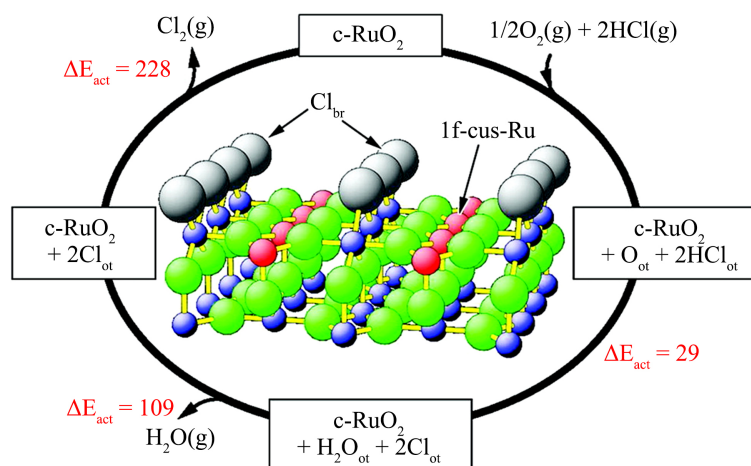


Figure 1. The reaction process of HCl and O_2 on RuO_2 (110) crystal plane [22]

图 1. HCl 与 O_2 在 RuO_2 (110)晶面上的反应过程[22]

3. Ru 基催化剂的最新进展

3.1. 载体对 Ru 基催化剂的影响

最早 Shell 公司以 SiO_2 为载体制备了 RuO_2/SiO_2 催化剂，但其催化活性与稳定性均不太理想，后来人们尝试了 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 SiO_2 以及相关混合氧化物等多种载体[37] [38]，结果表明金红石型 TiO_2 是 Ru 基催化剂的最佳载体。这归因于金红石型 TiO_2 与 RuO_2 具有相同的晶体结构，晶格高度匹配，使得活性相在 TiO_2 薄膜上外延生长，提高其分散性，并且 RuO_2/TiO_2 -rutile 具有较大的热导率，实现快速移热的目的，减少催化剂的烧结团聚。Shi [39]等人采用浸渍法将活性组分 RuO_2 负载于不同含钛载体上，通过各种表征对其进行分析，发现尽管金红石型 TiO_2 具有较低的比表面积，但仍被认为是最佳的载体，除了界面晶格匹配和外延外， Ru - Ti 金红石氧化物的优异性能也归因于 Ru 位点上良好的氧自由基和特定的活性相-载体相互作用。同时也研究了添加剂 Ce 对 RuO_2/TiO_2 催化剂性能的影响，结果表明 Ce 加入改变了催化剂的电子结构，降低了表面有利氧物种的数量，不利于 Deacon 反应的进行。Shi [40]等人采用共沉淀法合成了不同 $Sn/(Sn-Ti)$ 摩尔比的 $Ti-Sn$ 氧化物，在盐酸介质中研究了相应的 $Ru/Ti-Sn$ 氧化物催化剂，并对其进行系统的表征，发现 Sn 的加入促进了金红石 TiO_2 的生成，与金红石相含量最多的 $RuO_2/Ti_{0.8}Sn_{0.3}$ 催化剂相比，含量较低的 $RuO_2/Ti_{0.97}Sn_{0.03}$ 催化剂催化性能最好 ($STY = 2.6 \text{ g}_{Cl_2} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$)。因此过量的 Sn 含量会导致晶体无序和衬底易挥发，降低 RuO_2 活性相的分散性和稳定性；而适量的 Sn 加入可以使 SnO_2 和金红石型 TiO_2 薄膜分散良好，有利于 RuO_2 相在载体表面的分散，有利于 Deacon 反应的进行。

3.2. 添加助剂对 Ru 基催化剂的影响

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，提高催化剂的反应寿命 [6] [26]。早前住友公司即报道了 RuO_2/TiO_2-SiO_2 催化剂可在固定床中实现 HCl 的催化氧化，该催化剂在 300°C 反应时，HCl 的转化率维持在 85% 以上，并持续运行了 2 年时间。Liu [41]等人以正硅酸乙酯为硅源，制备了不同 SiO_2 含量的 TiO_2-SiO_2 载体，然后采用干法浸渍制备了 RuO_2/TiO_2-SiO_2 催化剂，探究了

添加助剂 SiO_2 对催化剂稳定性的影响, 结果表明催化剂的稳定性与 SiO_2 在 TiO_2 表面的含量密切相关, 由于 SiO_2 对 RuO_2 在 TiO_2 表面分散性的几何影响, 与 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 相比适量的 SiO_2 显著提高了 TiO_2 的抗烧结性能, SiO_2 纳米颗粒可以几何分离 RuO_2 纳米颗粒, 从而防止 RuO_2 在 TiO_2 表面烧结。

拜耳公司开发的 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在 $\text{HCl}/\text{O}_2 = 1:2$, $W/F_0 = 4.5 \text{ gh mol}_{\text{HCl}}^{-1}$, $T = 593 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, 粒径 = $200\sim 300 \text{ nm}$, 时空收率可达 $2.23 \text{ g}_{\text{Cl}_2}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$, 寿命可达 700 h 以上。

3.3. 降低负载量对 Ru 基催化剂的影响

Ru 属于贵金属, 较高的负载量会增大其工业成本, 在不影响其催化活性的情况下降低 Ru 的负载一直是人们的追求。科研人员以 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ 催化剂为例, 发现 $2 \text{ wt}\%$ 的 Ru 是最佳负载量, 这是根据 $2 \text{ wt}\%$ 的 Ru 负载量可以保证 SnO_2 表面被完全覆盖, 同时可以防止其氯化生成挥发性的 SnCl_4 。

然而 Amol P [26]等先通过 HR-TEM 对 $2 \text{ wt}\%$ $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ 催化剂表征得知, 在 SnO_2 载体上 RuO_2 以 $1\sim 3$ 个单分子层薄膜存在, 同时载体表面还存在缺陷, 说明 $2 \text{ wt}\%$ RuO_2 不能完全覆盖 SnO_2 表面, 然后他将 Al_2O_3 掺杂到载体中制备 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并比较了负载量为 $0.5\%\sim 3\%$ 的催化剂活性, 发现随着钌负载量的降低, 单位摩尔钌的活性升高。其中, 负载量为 0.5% 的催化剂单位摩尔钌活性是负载量为 2% 的 2 倍, 即低负载量下的催化剂也能达到 2% 负载量的效果。

Kondratenko [42]等制备了 Ru 纳米颗粒, 通过乙二醇的方法将 Ru 纳米颗粒沉积在 TiO_2 载体上, 并将其氧化制备出 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂, 测试负载钌含量为 $0.16 \text{ wt}\%$ $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-r-EG}$ 催化剂的活性是 $2 \text{ wt}\%$ $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 的 5.3 倍, 此方法极大地提高了 Ru 金属的利用率, 增加了活性组分与载体之间的相互作用, 与传统 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 相比, 节省了 90% 以上的 Ru 负载量。

3.4. Ru 基催化剂在含 HF 的氯化氢催化氧化的应用

对于含氟化工中产生的 HCl 中通常含有 $100\sim 400 \text{ ppm}$ 的 HF 气体, 针对这类含有微量 HF 杂质的 HCl 气体, 开发催化氧化反应技术是含氟化工领域中亟待解决的问题。Gong [43]等人首先考察了 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在含有 400 ppm HF 杂质的 HCl 催化氧化反应中的催化性能, 发现催化剂在有 HF 杂质的 HCl 催化氧化中活性和稳定性降低, RuO_2 出现团聚, 催化剂快速失活的现象, 同时发现 MgF_2 具有耐 HF 等强酸强碱腐蚀, 高温热稳定性好, 并且由于存在配位不饱和的 Mg^{2+} , RuO_2 可以通过简单吸附沉积在 MgF_2 (110)晶面上, 极易负载并充分的暴露(110)晶面上的 Ru 活性位点, 因此以 MgF_2 为载体制备了 $\text{RuO}_2/\text{MgF}_2$ 催化剂, 并对其进行 Al 掺杂改性和表面羟基改性的得到了 $\text{RuO}_2/\text{Al-MgF}_2$ 和 $\text{RuO}_2/\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$ 催化剂。对这两种催化剂进行各项表征, 并考察催化剂在含氟 HCl 中的催化活性。结果发现: 1) 通过改变 MgF_2 的焙烧温度, 可将 Al 引入到 MgF_2 金红石结构中, 从而修饰晶胞参数, 调节 RuO_2 和载体之间的相互作用, 并对 RuO_2 的化学环境产生一定影响, Al 的引入可以有效提高 $\text{RuO}_2/\text{Al-MgF}_2$ 的催化活性, 并且反应 140 h 后其催化活性基本没有下降。2) $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$ 表面羟基的含量改变了 RuO_2 和载体之间的相互作用以及 RuO_2 表面的电子结构和分散度, 从而对其催化活性产生影响, 在 350°C 、空速为 $30,000 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}})$ 的含氟 HCl 中的反应速率为 $8.25\times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{Cl}_2}\text{min}^{-1}\text{mol}_{\text{Ru}}^{-1}$ 。

相较于以 TiO_2 和 SnO_2 为载体 Ru 基催化剂, 以 MgF_2 为载体的 Ru 基催化剂在含氟 HCl 催化氧化制氯气过程中有着更好的活性和长期稳定性, 因此, MgF_2 等金属氟化物有望成为含氟工业中氯循环的替代 Ru 基催化剂载体。

4. Ru 的再回收利用

由于 Ru 基催化剂优良的催化性能, 使其在 Deacon 工艺中得到广泛应用, 但是作为原料的钌化合物

价格昂贵, 而且在 HCl 催化氧化过程中会因长时间使用导致活性降低, 频繁更换以致工业成本增加。为降低 Ru 的成本, 将其回收再利用是一种有效的途径。

Sumitomo 公司在专利 CN101316656A [44]中发明了一种以高回收率从负载 Ru 的 Ru 基催化剂中回收 Ru 的方法。该方法首先将 RuO₂/TiO₂ 催化剂通入还原性气体中, 将其还原为 Ru/TiO₂, 其次在还原气氛下冷却, 最后将冷却后的样品和氧化性酸混合, 将 Ru 溶解, 从而回收钌。Bayer 公司在专利 CN101663242A [45]中借助包含卤化氢和一氧化碳(优先 HCl 和 CO)的气流从催化剂将 Ru 转移成挥发性钌化合物, 再通过冷却沉积将其吸收到合适的溶液或者吸附到合适的载体上, 从而回收 Ru。BASF 公司在专利 CN102405298B [46]中也发明了一种回 Ru 的方法, 它适用于难溶于无机酸的催化剂, 将催化剂中的 RuO₂ 先用氢气还原为 Ru, 再在氧气气氛下用盐酸处理, 将其溶解为氯化钌溶液并分离, 从而达到回收 Ru、降低工业成本的目的。

5. 总结与展望

Deacon 反应工艺具有低能耗、高效率、环境友好等优点, 是解决大量副产氯化氢的有效途径之一, 而 Ru 基催化剂作为目前唯一商品化的 Deacon 催化剂, 其价格昂贵、固定投资高等劣势制约了 Deacon 技术的工业发展。Ru 基催化剂从开发出来到实现工业化应用并不是一帆风顺的, 到目前人们还在研究如何解决 Ru 基催化剂制备过程中晶粒长大、烧结失活以及价格昂贵等问题。因此, 在 Deacon 催化剂未来发展中, 一方面可以通过改变制备工艺降低贵金属 Ru 的负载量, 同时发展失活催化剂中 Ru 回收的有效方法, 最大限度地减少催化剂成本; 另一方面可以根据已取得的理论研究进展设计合成非贵金属 Deacon 催化剂, 提高由副产 HCl 制氯气的经济效益。

基金项目

浙江省重点研发计划项目(2019C03118)。

参考文献

- [1] Teschner, D., Farra, R., Yao, L., Schlögl, R., Soerijanto, H., Schomäcker, R., Schmidt, T., Szentmiklósi, L., Amrute, A.P., Mondelli, C., Pérez-Ramírez, J., Novell-Leruth, G. and López, N. (2012) An Integrated Approach to Deacon Chemistry on RuO₂-Based Catalysts. *Journal of Catalysis*, **285**, 273-284. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.039>
- [2] 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>
- [3] 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>
- [4] Zhang, J. (1998) Technology Progress of Hydrogen Chloride Catalytic Oxidation. *China Chlor-Alkali*, **5**, 6-10.
- [5] Bechtel, S., Vidakovic-Koch, T. and Sundmacher, K. (2018) Novel Process for the Exergetically Efficient Recycling of Chlorine by Gas Phase Electrolysis of Hydrogen Chloride. *Chemical Engineering Journal*, **346**, 535-548.
- [6] 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>
- [7] Jörissen, J., Turek, T. and Weber, R. (2011) Chlorherstellung mit Sauerstoffverzehrkathoden. Energieeinsparung bei der Elektrolyse. *Chemie in unserer Zeit*, **45**, 172-183. <https://doi.org/10.1002/ciuz.201100545>
- [8] Alex, G.O. (1969) The Kel-Chlor Process. *Industrial and Engineering Chemistry*, **61**, 23-26. <https://doi.org/10.1021/ie50715a007>
- [9] Bostwick, L.E. (1976) Recovering Chlorine from Hydrogen Chloride. *Chemical Engineering*, **10**, 1986-1994.
- [10] Motupally, S., Mah, D.T., Freire, F.J. and Weidner, J.W. (1998) Recycling Chlorine from Hydrogen Chloride: A New and Economical Electrolytic Process. *Electrochemical Society Interface*, **7**, 32-36. <https://doi.org/10.1149/2.F07983IF>
- [11] 赵学军, 柳军, 杨振军. 副产氯化氢制氯气发展现状[J]. 中国氯碱, 2015(9): 1-7.

- [12] 黄云浩, 崔丽, 田德永. 氧阴极技术在盐酸电解中的工业化应用[J]. 氯碱工业, 2015, 51(9): 16-17.
- [13] Fei, Z.Y., Liu, H.Y., Dai, Y., Ji, W.J., Chen, X., Tang, J.H., Cui, M.F. and Qiao, X. (2014) Efficient Catalytic Oxidation of HCl to Recycle Cl_2 over the CuO–CeO₂ Composite Oxide Supported on Y Type Zeolite. *Chemical Engineering Journal*, **257**, 273-280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.033>
- [14] Hammes, M., Valtchev, M., Roth, M.B., Stöwe, K. and Maier, W.F. (2013) A Search for Alternative Deacon Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **132-133**, 389-400. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.034>
- [15] Hammes, M., Soerijanto, H., Schomäcker, R., Valtchev, M., Stöwe, K. and Maier, W.F. (2014) Niobium: Activator and Stabilizer for a Copper-Based Deacon Catalyst. *ChemCatChem*, **6**, 245-254. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300697>
- [16] Wattimena, F. and Sachtler, W.M.H. (1981) Catalyst Research for the Shell Chlorine Process. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **7**, 816-827. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64695-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64695-9)
- [17] Hisham, M.W.M. and Benson, S.W. (1995) Thermochemistry of the Deacon Process. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 6194-6198. <https://doi.org/10.1021/j100016a065>
- [18] Pan, H.Y., Minet, R.G., Benson, S.W. and Tsotsis, T.T. (1994) Process for Converting Hydrogen Chloride to Chlorine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **33**, 2996-3003. <https://doi.org/10.1021/ie00036a014>
- [19] Davy, H. (1811) On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **101**, 155-162. <https://doi.org/10.1098/rstl.1811.0008>
- [20] 常培廷, 胡刚石, 韩明汉, 吴勤, 魏飞, 金涌. 两段循环流化床中氯化氢催化氧化制氯气[J]. 过程工程学报, 2006(1): 47-50.
- [21] Tseng, H.H., Wey, M.Y., Liang, Y.S. and Chen, K.-H. (2003) Catalytic Removal of SO₂, NO and HCl from Incineration Flue Gas over Activated Carbon-Supportde Metal Oxides. *Carbon*, **41**, 1079-1085. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00017-4)
- [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] 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>
- [24] Yao, Z. and Reuter, K. (2017) First-Principles Computational Screening of Dopants to Improve the Deacon Process over RuO₂. *ChemCatChem*, **10**, 465-469. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701313>
- [25] Uhm, J.H., Shin, M.Y., Jiang, Z.D. and Chung, J.S. (1999) Selective Oxidation of H₂S to Elemental Sulfur over Chromium Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, 293-303. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00057-0)
- [26] 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>
- [27] 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>
- [28] Amrute, A.P., Mondelli, C., Moser, M., Rosenthal, D., Farra, R., Schuster, M.E., Teschner, D., Schmidt, T. and Pérez-Ramírez, J. (2012) Performance, Structure, and Mechanism of CeO₂ in HCl Oxidation to Cl₂. *Journal of Catalysis*, **286**, 287-297. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.016>
- [29] Moser, M., Mondelli, C., Schmidt, T., Girgsdies, F., Schuster, M.E., Farra, R., Szentmiklósi, L., Teschner, D. and Pérez-Ramírez, J. (2013) Supported CeO₂ Catalysts in Technical form for Sustainable Chlorine Production. *Applied Catalysis B: Environmental*, **132-133**, 123-131. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.024>
- [30] Zhaoyang F., Xingxing X., Yong D., Haoyue L., Xian C., Jihai T., Mifen C., Xu Q. (2014) HCl Oxidation for Sustainable Cl₂ Recycle over the Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts: Effects of Ce/Zr Ratio on Activity and Stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 19438-19445. <https://doi.org/10.1021/ie503297k>
- [31] Moser, M., Amrute, A.P. and Pérez-Ramírez, J. (2015) Impact of Feed Impurities on Catalysts for Chlorine Recycling. *Applied Catalysis B: Environmental*, **162**, 602-609. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.037>
- [32] Al 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>
- [33] Chen, X., Xu, X., Fei, Z., Xie, X., Lou, J., Tang, J., Cui, M. and Qiao, X. (2016) CeO₂ Nanodots Embedded in a Porous Silica Matrix as an Active yet Durable Catalyst for HCl Oxidation. *Catalysis Science & Technology*, **6**, 5116-5123. <https://doi.org/10.1039/C5CY02300A>

- [34] 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>
- [35] Amrute, A.P., Krumeich, F., Mondelli, C. and Pérez-Ramírez, J. (2013) Depleted Uranium Catalysts for Chlorine Production. *Chemical Science*, **4**, 2209-2217. <https://doi.org/10.1039/c3sc22067b>
- [36] Teschner, D., Novell-Leruth, G., Farra, R., *et al.* (2012) *In Situ* Surface Coverage Analysis of RuO₂-Catalysed HCl Oxidation Reveals the Entropic Origin of Compensation in Heterogeneous Catalysis. *Nature Chemistry*, **4**, 739-745. <https://doi.org/10.1038/nchem.1411>
- [37] Kiyoshi, I., Kouhei, S. and Takuo, H. (2014) The Development of Improved Hydrogen Chloride Oxidation Process. 2004-I, Report 1, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tokyo.
- [38] Hevia, M.A.G., Amrute, A.P., Schmidt, T. and Pérez-Ramírez, J. (2010) Transient Mechanistic Study of the Gas-Phase HCl Oxidation to Cl₂ on Bulk and Supported RuO₂ Catalysts. *Journal of Catalysis*, **276**, 141-151. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.009>
- [39] 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**, Article No. 108. <https://doi.org/10.3390/catal9020108>
- [40] 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**, Article ID: 151137. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151137>
- [41] 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>
- [42] Kondratenko, E.V., Amrute, A.P., Pohl, M.M., 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>
- [43] Gong, Y., Liu, R., Jiang, L., Peng, A., Xu, C., Lu, X., Ma, R., Fu, Y., Zhu, W., 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>
- [44] 住友化学株式会社. 担载钌的制造方法和氯的制造方法[P]. 中国专利, CN101316656 A. 2008-12-03.
- [45] 拜耳材料科学股份公司. 从含钌的担载催化剂材料回收钌的方法[P]. 中国专利, CN101663242 A. 2010-03-03.
- [46] 巴斯夫欧洲公司. 从用过的含氧化钌催化剂中回收钌的方法[P]. 中国专利, CN102405298 B. 2014-08-27.