

Diss. ETH No. 21521

Deacon Chemistry Revisited: New Catalysts for Chlorine Recycling

A dissertation submitted to
ETH Zurich
for the degree of
Doctor of Sciences

Presented by

Amol P. Amrute
M.Sc., Sant Gadge Baba Amravati University, India
Born October 22nd 1983
citizen of India

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. J. Pérez-Ramírez, examiner
Prof. Dr. W. J. Stark, co-examiner
Dr. T. Schmidt, co-examiner
Dr. C. Mondelli, co-examiner

2013

Summary

Chlorine is a major building block for the large-scale manufacture of a great variety of indispensable chemicals and consumer products. However, about one third of all Cl₂-derived products do not actually contain it. Consequently, half of the Cl₂ used is reduced to HCl or chloride salts. The main processes leading to large quantities of byproduct HCl streams are the phosgene-mediated manufacture of polyurethanes and polycarbonates. The demand for these plastics grows rapidly in contrast to the limited selling options for HCl. Thus, technologies enabling the valorization of the HCl surplus into Cl₂ are highly requisite.

The heterogeneously catalyzed oxidation of HCl to Cl₂ (Deacon reaction) comprises an attractive solution to the above-mentioned need, particularly because of its low operating cost compared to the alternative HCl electrolysis. However, since its establishment by Henry Deacon in 1870 and until recent times, the industrialization of HCl oxidation has suffered from many futile attempts to obtain sufficiently active and durable catalysts. The original Deacon catalyst (CuCl₂/pumice) and a number of promoted copper and chromium-based systems developed during the 20th century are all prone to metal loss and rapid deactivation. Moreover, the noxious and corrosive character of the reaction, which demands stringent safety precautions, has hindered academic research on HCl oxidation. Only in the last decade, RuO₂-based materials, exhibiting outstanding activity and stability, have been identified to meet the expectations for an industrial catalyst. This thesis work, undertaken in close cooperation with Bayer MaterialScience, is aimed at developing cost-effective and robust catalytic technologies for sustainable chlorine recycling *via* HCl oxidation. The results presented herein were obtained by employing an integrated approach including material preparation *via* various routes (solution and solid-state), catalytic testing and kinetic studies in an ambient-pressure continuous-flow fixed-bed reactor, detailed characterization, molecular modeling, and long-term assessments of the catalytic performance. The research work was conducted along two lines: 1) optimization of RuO₂-based catalysts to reduce the amount of expensive ruthenium used without compromising their performance and 2) identification of suitable alternative materials based on cheaper components.

In the first approach, catalyst development was performed at three levels: 1) understanding of the functioning of bulk RuO_2 , 2) uncovering the role of the support (SnO_2) and of the stabilizers/binders (Al_2O_3 , SiO_2), and 3) optimizing a strategy to produce a technical catalyst. It was found that the high activity of RuO_2 in HCl oxidation at low temperature (*ca.* 573 K) is associated with less energy demanding chlorine recombination, favoring molecular Cl_2 evolution and allowing faster reoxidation, compared to other Deacon catalysts. Furthermore, in contrast to conventional copper and chromium-based single oxides, RuO_2 was observed to preserve its bulk structure under relevant reaction conditions and to exhibit only partial surface chlorination, producing $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x$ as the active phase. Owing to its lattice matching with RuO_2 , the SnO_2 carrier favored the epitaxial growth of the active phase, improving metal dispersion and structural stability. The incorporation of nanocrystalline alumina proved essential to stabilize SnO_2 against chlorination. Based on these findings, a low Ru content technical $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was produced, which exhibited stable Cl_2 production in a pilot test for 4000 h on stream and underlined its suitability for application in world-scale chlorine recycling facilities.

In the second approach, CeO_2 , U_3O_8 , and CuCrO_2 -based catalysts were found to display excellent performances. CeO_2 demonstrated a significant HCl oxidation activity at 703 K, which was linearly related to the amount of oxygen vacancies. More relevantly, its bulk was not chlorinated in oxygen-rich feeds, but formed inactive chlorinated phases in stoichiometric or sub-stoichiometric feeds. Due to the dynamic nature of the outermost layers of ceria, the chlorinated surface could be rapidly reoxidized at standard feed composition by applying a higher temperature or at standard temperature by applying higher feed O_2 concentrations. These results formed the basis for the development of a technical CeO_2 -based catalyst by employing ZrO_2 as the most suitable carrier.

The depleted uranium-based catalysts presented in this thesis are probably the most stable materials ever demonstrated in the Deacon reaction. U_3O_8 displayed a unique resistance against bulk chlorination and metal loss at 723-823 K with or without O_2 in the feed. Under these conditions, other known catalytic materials suffered from significant deactivation. Moreover, the best supported catalyst, $\text{U}_3\text{O}_8/\text{ZrO}_2$, exhibited extraordinarily stable Cl_2 production for 100 h on stream.

Sustained efforts since 2006, *i.e.* before and during this thesis, have eventually resulted in the discovery of the first stable copper-based material – CuCrO₂ delafossite – for HCl oxidation. This mixed oxide preserved its bulk structure under reaction conditions, which was crucial for its durability. Building on this result, a novel CuCrO₂-CeO₂ composite was developed, which revealed a fourfold activity increase compared to the pure CuCrO₂ and CeO₂ phases and demonstrated stable Cl₂ production for 200 h on stream at 653 K.

In a broad sense, a suitable Deacon catalyst should possess two essential features: 1) preservation of the bulk structure, conferring stability, and 2) lower energy demand for chlorine recombination, leading to fast Cl₂ evolution and, thus, catalyst reoxidation at lower temperature. Among the catalytic materials presented herein, RuO₂, CeO₂, U₃O₈, and CuCrO₂-based systems constitute robust and highly active catalysts for HCl oxidation, whereas CuO and Cr₂O₃-based materials undergo bulk chlorination, eventually leading to rapid deactivation. Of the stable systems, RuO₂-based catalysts are the most active and can be operated at low temperature (573-473 K), whereas CeO₂, U₃O₈, and CuCrO₂-based materials need higher reaction temperature (653-773 K) to reach a comparable activity level.

Overall, the findings of this thesis fulfill the long-standing need for durable Deacon catalysts and contribute to the sustainable chlorine recycling *via* HCl oxidation. Furthermore, the design features for stable and highly active Deacon catalysts unveiled in this work will also be useful to achieve advances in reactions involving aggressive reaction mixtures, such as the oxidation of HBr and oxychlorination processes.

Zusammenfassung

Chlor ist ein Hauptbaustein in der Produktion einer Vielzahl an unverzichtbaren Chemikalien und Konsumgütern. Jedoch beinhaltet rund ein Drittel der mittels Cl_2 hergestellten Produkte kein Chlor. Die Hälfte des in der Produktion eingesetzten Cl_2 wird zu HCl oder Chloridsalzen reduziert. Große Mengen des Nebenprodukts HCl entstehen bei der phosgen-basierten Herstellung von Polyurethanen und Polycarbonaten. Die Nachfrage nach diesen Kunststoffen wächst im Gegensatz zu den begrenzten Verkaufsmöglichkeiten für HCl schnell. Technologien, die die Verwertung des HCl-Überschusses in Cl_2 ermöglichen, sind daher unerlässlich.

Die heterogen katalysierte Oxidation von HCl in Cl_2 (Deacon-Reaktion) ist eine attraktive Technologie um den obengenannten Bedarf zu decken. Dies gilt besonders wegen der geringen Betriebskosten im Vergleich zu der Alternative HCl-Elektrolyse. Nach Etablierung der HCl-Oxidation durch Henry Deacon im Jahr 1870 wurde ihre Industrialisierung bis heute durch den Mangel an aktiven und beständigen Katalysatoren erschwert. Der ursprüngliche Katalysator von Deacon (CuCl_2 /Bimsstein) und eine Reihe an kupfer- und chrombasierten Systemen, die im 20. Jahrhundert entwickelt wurden, leiden allesamt an einem Metallaustrag und einer schnellen Desaktivierung. Darüber hinaus hat der giftige und korrosive Charakter der Reaktion, welcher stringente Sicherheitsmaßnahmen erforderlich macht, eine akademische Forschung hinsichtlich der HCl-Oxidation behindert. Erst in den vergangenen 10 Jahren hat man RuO_2 -basierte Materialien, die sowohl eine hervorragende Aktivität als auch Stabilität aufweisen, entwickelt. Diese erfüllen somit die Erwartungen an einen industriellen Katalysator. Diese Doktorarbeit, die in enger Kooperation mit Bayer MaterialScience erarbeitet wurde, zielt auf die Entwicklung kosteneffektiver und stabiler Katalysatortechnologien für ein nachhaltiges Chlor-Recycling *mittels* HCl-Oxidation ab. Die hierin dargelegten Ergebnisse wurden unter Verwendung einer ganzheitlichen Vorgehensweise, einschließlich der Materialpräparation über verschiedene Routen (Nasschemische Synthese sowie Festkörpersynthese), katalytischer Testung und kinetischer Studien in einem Umgebungsdruck-Strömungs-Festbettreaktor, detaillierter Materialcharakterisierung, molekularer Modellierung und Langzeittestung der katalytischen Aktivität erzielt. Die Forschungsarbeiten wurden anhand zweier Ansätze durchgeführt: 1) eine

Optimierung der RuO₂-basierten Katalysatoren, um die Menge an dem eingesetzten teuren Ruthenium zu reduzieren ohne dabei die Performance zu beeinträchtigen und 2) die Bestimmung geeigneter alternativer Materialien auf Grundlage günstigerer Komponenten.

Die Entwicklung des Katalysators erfolgte im ersten Ansatz auf drei Ebenen: 1) die HCl-Oxidation über reinem RuO₂ verstehen, 2) die Rolle des Trägers (SnO₂) und die der Stabilisatoren/Bindemittel (Al₂O₃, SiO₂) erkennen und 3) eine Strategie entwickeln, um einen technischen Katalysator herstellen zu können. Man fand heraus, dass die hohe Aktivität des RuO₂ für die HCl-Oxidation bei niedriger Temperatur (*ca.* 573 K) auf einer niedrigen Chlor-Rekombinationsenergie basiert. Dies begünstigt die molekulare Cl₂-Freisetzung von der Katalysatoroberfläche und ermöglicht im Vergleich mit anderen Deacon-Katalysatoren eine schnellere Reoxidation. Darüber hinaus wurde bezüglich des RuO₂ beobachtet, dass es im Gegensatz zu konventionellen kupfer- und chrombasierten Oxiden unter relevanten Reaktionsbedingungen lediglich eine teilweise Oberflächenchlorierung stattfindet, unter der Ausbildung der katalytisch aktiven Phase RuO_{2-x}Cl_x. Der SnO₂-Träger begünstigte dank seiner Gitterparameter-Übereinstimmung mit dem RuO₂ das epitaktische Wachstum der aktiven Phase. Dies verbessert die Metalldispersion und die strukturelle Stabilität. Die Einbindung nanokristalliner Aluminiumoxide erwies sich dahin gehend als essenziell, das SnO₂ gegenüber einer Bulk-Chlorierung zu schützen. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde ein technischer RuO₂/SnO₂-Al₂O₃-Katalysator mit einem geringen Ru-Gehalt hergestellt, der in einem Pilottest von 4000 h eine stabile Cl₂-Produktion zeigte und seine Eignung zur Anwendung in Chlor-Recycling-Großanlagen unterstrich.

Im zweiten Ansatz wurden CeO₂, U₃O₈, und CuCrO₂-basierte Katalysatoren mit guten katalytischen Performances entwickelt. Das CeO₂ zeigte einen signifikanten HCl-Umsatz bei 703 K. Dieser stand in linearer Beziehung zur Menge an Sauerstoff-Gitterlücken im Ceroxid. Wichtiger noch, der Katalysator wurde in sauerstoffreichen Gasmischungen nicht chloriert. Es bildeten sich jedoch inaktive chlorierte Phasen in stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Gasmischungen. Die chlorierte Oberfläche könnte aufgrund der dynamischen Art der äußersten Schichten des Ceroxids bei einer Standard-Gaszusammensetzung sowie unter Anwendung einer höheren Temperatur oder bei einer Standardtemperatur unter Anwendung höherer O₂-Konzentrationen schnell reoxidiert werden. Diese Ergebnisse bildeten die Grundlage

für die Entwicklung eines technischen CeO_2 -basierten Katalysators unter Verwendung eines ZrO_2 als den geeignetsten Träger.

Die abgereicherten Uran-basierten Katalysatoren, die in dieser Doktorarbeit dargestellt wurden, sind wahrscheinlich die in der Deacon-Reaktion stabilsten Materialien überhaupt. Das U_3O_8 zeigte mit oder ohne O_2 in der Gasmischung bei 723-823 K eine einzigartige Resistenz gegen Bulk-Chlorierung und Metallaustrag. Andere bekannte katalytische Materialien mussten bei diesen Bedingungen eine signifikante Desaktivierung hinnehmen. Darüber hinaus zeigte der am besten geeignete Katalysator, das $\text{U}_3\text{O}_8/\text{ZrO}_2$, eine außergewöhnlich stabile Cl_2 -Produktion bei einem 100 h Langzeittest.

Kontinuierliche Bemühungen seit 2006, *dies bedeutet* sowohl vor als auch während dieser Doktorarbeit, haben möglicherweise zur Entdeckung des ersten stabilen kupferbasierten Materials, dem CuCrO_2 -Delafossit, für die HCl-Oxidation geführt. Diese Oxidmischung behält unter Reaktionsbedingungen ihre Phasenzusammensetzung bei, was für ihre Haltbarkeit elementar ist. Es wurde auf Grundlage dieses Ergebnisses eine neue CuCrO_2 - CeO_2 -Zusammensetzung entwickelt, die im Vergleich mit den reinen CuCrO_2 und CeO_2 -Phasen eine um das Vierfache höhere Aktivität aufzeigte und während eines 200 h Langzeitversuchs bei einer Temperatur von 653 K eine stabile Cl_2 -Produktion aufwies.

Ein geeigneter Deacon-Katalysator muss im weitesten Sinn über zwei essenzielle Merkmale verfügen: 1) Beibehaltung der Phasenzusammensetzung zur Gewährleistung der Stabilität und 2) einen geringeren Energiebedarf hinsichtlich der Chlor-Rekombination, was zu einer schnellen Cl_2 -Freisetzung und daher zu einer Katalysator-Reoxidation bei einer niedrigen Temperatur führt. Die RuO_2 , CeO_2 , U_3O_8 , und CuCrO_2 -basierten Systeme stellen unter den hierin dargelegten katalytischen Materialien stabile und hoch aktive Katalysatoren für die HCl-Oxidation dar, wohingegen CuO und Cr_2O_3 -basierte Materialien eine Bulk-Chlorierung erfahren, was möglicherweise zu einer schnellen Desaktivierung führt. Die RuO_2 -basierten Katalysatoren sind unter den stabilen Systemen die Aktivsten. Darüber hinaus können sie bei niedrigen Temperaturen (573-473 K) eingesetzt werden. CeO_2 , U_3O_8 , und CuCrO_2 -basierte Materialien hingegen benötigen, um ein vergleichbares Aktivitätsniveau zu erreichen, höhere Reaktionstemperaturen (653-773 K).

Die Erkenntnisse dieser Doktorarbeit erfüllen insgesamt den seit langem bestehenden Bedarf an beständigen Deacon-Katalysatoren. Sie tragen zu einem nachhaltigen Chlorrecycling *mittels* HCl-Oxidation bei. Darüber hinaus sind die in dieser Arbeit erkannten Konstruktionsmerkmale für stabile und hoch aktive Deacon-Katalysatoren dahin gehend nützlich, Fortschritte bei der Katalysatorentwicklung in Reaktionen, die eine aggressive Reaktionsgasmischung wie beispielsweise die Oxidation von HBr und Oxychlorierungsprozesse involvieren, zu erzielen.