

Ce 改性 CuO/ γ -Al₂O₃ 的稳定性及催化活性研究

田海燕¹ 孙晓君^{1,2} 万家锋³ 王虹¹ 魏金枝¹ 李佩瑾¹

(1. 哈尔滨理工大学化学与环境工程学院 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨工程大学化工学院 哈尔滨 150001; 3. 黑龙江大学化工学院 哈尔滨 150080)

[摘要] 以 CeO₂ 作为改性添加剂、 γ -Al₂O₃ 为载体、CuO 为活性成分, 用分层浸渍的方法制备出负载型 CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃ 湿式氧化催化剂; 采用 TG-DTA、XRD 对其进行表征, 研究了 Ce 的掺杂对载体及活性成分高温稳定性的影响并得出结论: 在湿式氧化反应过程中, Ce 的掺杂有效抑制了 γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变的高温相变, 以及活性成分 CuO 与载体间相互作用形成 CuAl₂O₄ 的过程。通过对苯酚的湿式氧化降解实验, 获知 CeO₂ 的加入可明显提高催化剂活性, 其中 6%CuO-6%CeO₂/ γ -100%Al₂O₃ 的质量组分比对苯酚的催化活性最佳, 反应 30 min, 苯酚溶液 COD 的去除率为 91.31%。

[关键词] 湿空气氧化 掺杂 Ce 催化剂稳定性

[中图分类号] 0643.32 X131.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2005)04-0059-03

STUDY ON THE STABILITY AND ACTIVITY OF CuO/ γ -Al₂O₃ IMPROVED BY Ce

TIAN Hai-yan¹ SUN Xiao-jun^{1,2} WAN Jia-feng³ WANG Hong¹ WEI Jin-zhi¹ LI Pei-jin¹

(1. School of Chemistry & Environment Engineering, Harbin University of Science & Technology, Harbin 150040, China;

2. School of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

3. School of Chemical Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: The three-element catalyst CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃ was prepared by layering and mixing impregnation method, in which CeO₂ was chosen as the aids, γ -Al₂O₃ as the substrate, CuO as the active component. TD-DTA and XRD was carried out to investigate the effect of Ce on the stability of the substrate and the activated substance, CuO at high temperature. The results showed that the doping of Ce restrained effectively the phase change of substrate from γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃ and the formation of CuAl₂O₄, which was produced by the reaction between CuO and Al₂O₃ during the process of wet air oxidation. The degradation experiment of phenol wastewater showed the doping of Ce can improve the activity of catalyst well. The catalyst with Cu:Ce: γ -Al₂O₃=6:6:100 (mass percentage) has the highest catalytic activity among them, the COD removal efficiency of which can reach 91.31% in 30 minutes.

Key Words: wet air oxidation, doping, Ce, catalyst stability

CLC Numbers: 0643.32 X131.2

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2005)04-0059-03

1 引言

湿式氧化技术(Wetairoxidation,简称 WAO)是近代发展起来的一种重要的处理有毒、有害、高浓度有机废水的有效

的水处理方法。它是在高温(125℃~320℃)和高压(0.5 MPa~10 MPa)条件下,以空气中的氧气为氧化剂(现在也有使用其它氧化剂的,如臭氧、过氧化氢等),在液相中将有机污染物

收稿日期: 2004-12-02

基金项目: 黑龙江省博士后基金资助项目

作者简介: 田海燕,女,1977~;哈尔滨市南岗区学府路 52 号哈尔滨理工大学化学与环境工程学院,硕士研究生,研究方向为污水处理;E-mail: thy7755@sohu.com

孙晓君,女,1963~;黑龙江省哈尔滨理工大学化学与环境工程学院,教授,主要研究方向为环境污染与防治;

E-mail: sunxjhit@yahoo.com.cn

参考文献(References)

- [1] Stan Davis and Christopher Meyer. What will replace the Tech Economy [J]. *Time*, 2000, 155(21): 76~77
- [2] 邓心安,王世杰. 生物经济的缘起与发展 [J]. *科学新闻*, 2004, 2: 22
- [3] 邓心安. 生物经济时代与新型农业体系[J]. *中国科技论坛*, 2002, 2: 16~20
- [4] 基因研究是缩小科技差距的关键[N]. *科学时报*, 2004-04-08
- [5] 马晓河. 我国新时期的农业、农村和农民问题[A]. 见: 第六届

中国经济学家论坛报告[C]. 2004-11-30

- [6] Alexander von der Osten. 农业运行的宏观环境[A]. 见: 左天觉, 何康主编. 真知灼见——透视中国农业 2050[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2004. 98
- [7] Norman R. Scott. 加强国家农业发展中大学系统的研究、教育和推广领域的国际合作 [A]. 见: 左天觉, 何康主编. 真知灼见——透视中国农业 2050 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2004. 211

(责任编辑 王宏章)

氧化为 CO_2 和水等无机物或小分子有机物的化学过程。由于 WAO 工艺最初是由美国的 F.J.Zimmermann 在 1944 年提出的,并取得了多项专利,故也称齐默尔曼法^[1-3]。传统的湿空气氧化工艺条件极为苛刻,对设备的技术要求及投资、运行费用都很高,因而不适于实际的工业应用。催化湿空气氧化 (Catalytic Wet Air Oxidation, 简称 CWAO) 法于是应运而生,即在湿式氧化工艺中加入适当的催化剂,以提高其对有机物的氧化降解能力,降低反应所需的温度、压力,缩短反应停留时间,以使湿空气氧化法在更广泛的领域内得到应用。因此高效、稳定催化剂的研究与开发,对 CWAO 的广泛应用和环境保护均有重要的意义。

目前,用于湿空气氧化的催化剂按其活性成份可分为过渡金属催化剂和贵金属催化剂。与贵金属系列催化剂相比,过渡金属催化剂表现出良好的经济性,而且大量的研究^[4-7]表明过渡金属 Cu 系催化剂在催化湿式氧化处理多种工业废水中已经显示出较好的催化性能。但 CuO 在焙烧时或高温条件下会渗入到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格,并与之形成复合氧化物,使催化活性降低。而且湿空气氧化是强放热反应,在反应瞬间会放出大量的热,可使反应器内局部温度过高。而在高温下 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会发生变形,使孔结构坍塌,密度增加,最终相变形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,使比表面积减少,催化剂活性降低。针对以上问题,本文以稀土氧化物 CeO_2 作为辅助添加剂,对 CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂掺杂改性,以期稳定 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型并抑制 CuO 向 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格渗入,使催化剂具有较长的使用寿命。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

为使 Ce 在高温焙烧过程中尽可能进入到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格,而起催化作用的 CuO 分布在载体的表面,故选择分层浸渍的方法制备催化剂。以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为浸渍液,各组分含量以质量分数记(以空白载体为基准),催化剂 Cu 含量均为 6%。把经过去离子水洗涤、干燥、焙烧后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体(比表面积 $\geq 175 \text{ m}^2/\text{g}$,平均粒度:1~2 mm)在 30°C 下浸渍一定浓度的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 6 h,在 110°C 干燥 12 h 后于 400°C 焙烧 4 h,然后再将其浸渍到 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中 6 h,在 110°C 干燥 12 h 后再于 400°C 焙烧 4 h,制成 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

2.2 催化剂的表征

(1)热重-差热分析 采用瑞士 METTLER TOLEDO 公司的 TGA/SDTA851e 型热重-差热分析仪,测定催化剂前驱物在加热升温过程中的物相变化、晶型转换温度及吸、放热情况。测试条件为:升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围为室温到 1000°C ,介质为空气。

(2)X-射线衍射分析(XRD) 采用日本岛津 XRD-6000 射线衍射仪测定催化剂的晶体结构。测试条件:管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,Cu($\lambda=1.5405 \text{ nm}$)靶作为 X 射线源,扫描速度为 $8.0000^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。

2.3 苯酚的催化氧化降解实验

2.3.1 实验装置

苯酚的催化氧化降解实验在 GSH-1 型高压釜内进行,反应装置如图 1 所示。

2.3.2 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化降解苯酚实验

选取苯酚作为目标有机物,将 COD 为 10000 mg/L 的

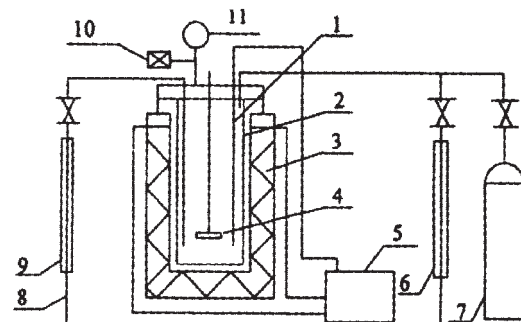


图 1 湿式氧化反应装置简图

- 1.热电偶 2.高压釜体 3.加热外套 4.磁力搅拌器
5.控制仪 6.气相管 7.氧气瓶 8.液相管
9.冷却套管 10.安全阀 11.压力表

苯酚溶液 500 mL 和 1 g 不同配比的 $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加入到反应釜中,开始升温,当温度达到 180°C 时,开启搅拌器,搅拌强度为 600 r/min ,同时通入氧气,总压达到 3 MPa 后,停止通氧,此时定为反应的零点,以后每隔一定的时间通过取液管取样。本实验用 COD 去除率作为催化湿式氧化处理效果的一个指标,采用重铬酸钾法^[8]测定溶液中的 COD。

3 结果与讨论

3.1 TG-DTA 测试

将经 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浸渍过的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经干燥后所得到的 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行 TG-DTA 测试,其结果如图 2 所示。从 TG 曲线可以看出,载有 Ce 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱物质量损失主要包括 3 个阶段:从室温到 120°C 左右,质量损失约为 6%,这主要是由于载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中吸附水的脱附引起的;从 120°C 到 400°C 左右,质量的损失约为 8%,质量的减少主要由于催化剂前驱物 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 受热分解引起的;从 400°C 到 1000°C ,质量损失不明显。而从 DTA 曲线可以看出,在 120°C 左右出现一个吸热峰,这对应于载体吸附水的脱附过程;从 200°C 到 400°C 左右,出现一个较宽的吸热峰,这对应着 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的受热分解。 800°C 以后并没有出现载体由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变的放热峰,说明 Ce 的引入有效抑制了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的高温相变过程。

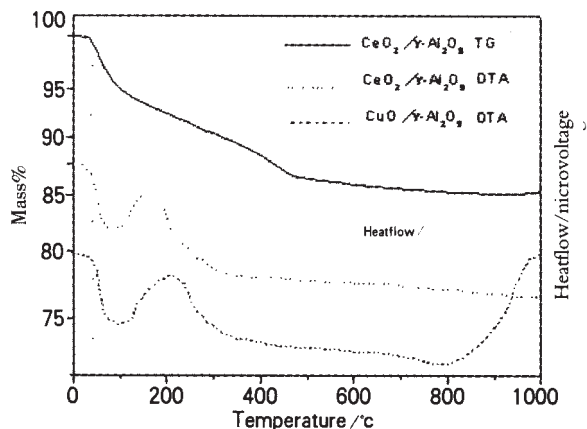
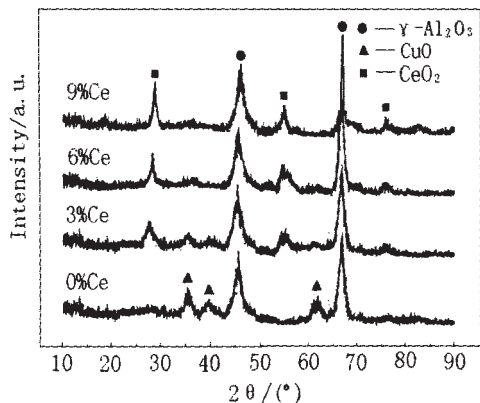
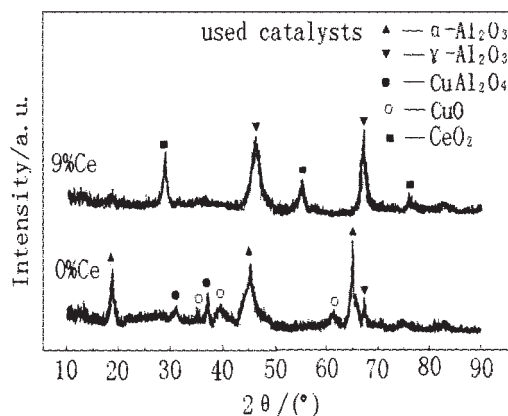


图 2 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱物的 TG-DTA 曲线

3.2 XRD 测试

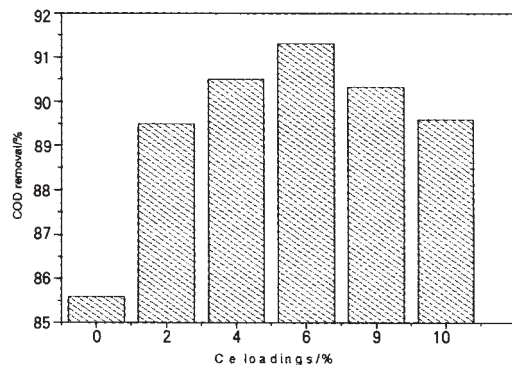
图 3 为 Ce 含量分别为 0%、3%、6%、9% 时, 6%CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图。由图 3 可以看出, 掺杂 Ce 后的 XRD 图上均出现了 CeO₂ 的衍射峰, 而且衍射峰峰强随着 Ce 含量的增加而逐渐加强, 分别位于 2θ=28.773°、2θ=55.339°和 2θ=78.036°处, 说明 Ce 是以 CeO₂ 的形式存在于载体表面的。另外, 随着 Ce 含量的增加, CuO 的衍射峰峰强逐渐变弱, 峰形宽化, 说明 CuO 在载体上的分散状态发生了变化, 这可能是由于 Ce 的加入提高了 CuO 在载体上的分散度造成的。

图 4 为重复使用 3 次后的 6%CuO-9%CeO₂/γ-Al₂O₃ 及 6%CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂 XRD 图。由图可以看出, 未掺杂 Ce 的 6%CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂经过湿式氧化反应 3 次后, 在 XRD 图上出现了 α-Al₂O₃ 相及 CuAl₂O₄ 相, 说明发生了载体的高温相变及 CuO 与载体间的相互作用; 掺杂 Ce 后, 6%CuO-9%CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图上没有出现 α-Al₂O₃ 相及 CuAl₂O₄ 相, 说明 Ce 的掺杂有效抑制了载体 γ-Al₂O₃ 的高温相变过程及活性成分与载体间的相互作用, 这与图 2 TG-DTA 的测试结果是一致的。

图 3 不同 Ce 含量的 6%CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂 XRD 图图 4 重复使用后的 6%CuO-9%CeO₂/γ-Al₂O₃ 及 6%CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂 XRD 图3.3 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 降解苯酚活性测试

以不同 Ce 掺杂量的 6% CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂对苯酚进行催化湿式氧化降解实验, 以苯酚溶液 COD 去除率

作为催化剂活性评价指标, 其结果如图 5 所示。反应条件为: 苯酚溶液初始浓度 COD=10 000 mg/L, 温度 180℃, 氧分压 3 MPa, 反应时间 30 min, 催化剂投加量 2 g/L, 搅拌强度 600 r/min。

图 5 Ce 的掺杂量对 6%CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂催化活性的影响

由图 5 可以看出: Ce 的掺杂量对 6%CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 的催化活性影响较大, 组成为 6%CuO-6%CeO₂/γ-Al₂O₃ 的催化剂对降解苯酚的催化活性最好; 在上述反应条件下, 苯酚水溶液经 30 min 氧化后, COD 降解率为 91.31%; 当 Ce 含量小于 6% 时, 随着 Ce 含量的增加, 催化剂的催化活性也逐渐提高, 其原因可能是 Ce 含量的增加, 使得 CuO 在催化剂表面的分散度提高, 催化剂比表面积增加, 从而提高了催化活性; 当 Ce 含量大于 6% 时, 催化剂的催化活性却有所降低, 这可能是由于此时 CeO₂ 在催化剂表面含量太多, 使活性成分 CuO 在催化剂表面的相对含量有所降低造成的。

4 结论

通过对 CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的表征研究, 可以看出 Ce 的掺杂有效地抑制了在湿式氧化反应过程中 γ-Al₂O₃ 向 α-Al₂O₃ 的转变及活性成分 CuO 与载体间相互作用形成 CuAl₂O₄ 的过程; 通过对苯酚水溶液的催化氧化降解实验, 获知 CeO₂ 的加入可明显提高催化剂活性, 并且在组成为 Cu:Ce:γ-Al₂O₃(wt%)=6:6:100 时, 催化剂的活性最佳。

参考文献 (References)

- [1] Mishra V S, Mahajani V V, Joshi J B. Wet Air Oxidation. Ind. Eng[J]. Chem. Res., 1995(34): 2~48
- [2] Zimmerann F J. New Waste Disposal Process [J]. Chem. Eng., 1958, 65(8): 117~121
- [3] Luck F. Wet Air Oxidation: Past, Present and Future [J]. Catal. Today, 1999(53): 81~91
- [4] 张仲燕, 施利毅, 杨晶, 等. 利用超细 γ-Al₂O₃/CuO 催化剂降解染料废水的研究[J]. 重庆环境科学, 2000, 20(3): 43~45
- [5] 谭亚军, 蒋展鹏, 祝万鹏, 等. 有机污染物湿式氧化降解中 Cu 系催化剂的稳定性[J]. 环境科学, 2000, 20(7): 82~85
- [6] 宾月景, 祝万鹏, 蒋展鹏, 等. H-酸的催化湿式催化剂反应过程研究[J]. 环境科学, 2000, 22(3): 4~7
- [7] 陈拥军, 窦和瑞, 杨民, 等. 催化湿式氧化法在苯酚废水预处理中的应用研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(6): 19~22
- [8] 孙成. 环境监测实验[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 21~23

(责任编辑 邱夜明)