

含铜尖晶石催化剂在苯酚催化湿式氧化降解中铜溶出的研究

徐爱华^{1,2}, 何松波^{1,2}, 杨民¹, 杜鸿章¹, 孙承林^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 利用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{Al}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_4$ 尖晶石结构催化剂, 并用于苯酚的催化湿式氧化降解反应, 考察了催化剂在 H_2 -TPR 实验中的氧化-还原性能, 苯酚作为还原剂、反应温度和苯酚/催化剂质量比对铜离子溶出量的影响. 结果表明, 在较低反应温度或较高苯酚/催化剂质量比的情况下, 被还原的催化剂活性组分不易被再氧化是导致铜离子大量溶出的主要因素. 当反应温度较高和苯酚/催化剂质量比较低时, 铜离子溶出量显著减少. 在 190°C 、苯酚浓度为 $4.29\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂用量为 $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下反应 2 h, 铜离子溶出量仅为 $0.96\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

关键词 催化湿式氧化 苯酚 溶出 尖晶石

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 0250-3301(2008)09-2518-04

Copper Leaching in Catalytic Wet Oxidation of Phenol with Cu-containing Spinel

XU Ai-hua^{1,2}, HE Song-bo^{1,2}, YANG Min¹, DU Hong-zhang¹, SUN Cheng-lin¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{Al}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_4$ spinel type catalyst prepared by sol-gel method was tested for catalytic wet air oxidation of phenol. The performances of $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{Al}_{1.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_4$ catalyst in TPR experiment, the influence of phenol as reducer, reaction temperature and phenol-to-catalyst mass ratio on copper leaching were checked respectively. According to the experimental results, it is suggested that the reduced active species can not be easily re-oxidized under low reaction temperature and high phenol-to-catalyst mass ratio are the main reasons for copper leaching. Under high enough reaction temperature and low phenol-to-catalyst mass ratio, the copper leaching reduces remarkably. At 190°C in the presence of 100 mL aqueous solution of $4.29\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of phenol and 2.5 g catalyst, the copper leaching was only $0.96\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ after 2 h of reaction.

Key words catalytic wet air oxidation; phenol; leaching; spinel

催化湿式氧化法 (catalytic wet air oxidation, CWAO) 是对高浓度难降解有毒有害废水有较好处理效果的一种水处理高级氧化技术^[1]. 贵金属催化剂在 CWAO 中虽然具有较高的活性和抗失活能力, 但由于成本高, 在实际应用中受到限制. 近几十年来, 人们研究了大量廉价的铜^[2]、锰^[3]、铁^[4]等金属氧化物催化剂, 以期替代贵金属, 但在 CWAO 反应中这些非贵金属催化剂活性组分的易溶出和聚合物在催化剂表面的沉积成为目前难以克服的问题^[5].

含苯酚污水是一种典型的难生物降解的有毒有害废水. 在 CWAO 处理苯酚污水研究中, 铜系催化剂由于在较低温度下具有很高活性, 对其探讨尤为深入. 人们尝试了多种方法来提高催化剂的稳定性, 如改变制备方法^[6,7]、在催化剂表面覆盖聚四氟乙烯^[8]等, 希望得到在低温下即具有高活性和高稳定性的催化剂, 但收效甚微. 本试验重点研究含铜尖晶石催化剂在催化湿式氧化降解苯酚反应中的稳定性, 考察了反应温度和苯酚/催化剂质量比对铜

离子溶出量的影响, 从催化剂活性组分进行氧化还原循环的难易程度角度探讨了组分溶出的机制.

1 材料与方法

1.1 催化剂制备及表征

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{Al}_{1.90}\text{O}_4$ 催化剂, 所用试剂均为分析纯. 按摩尔比为 0.10:0.90:0.10:1.90 的比例称取一定质量的硝酸铜、硝酸锌、硝酸铁和硝酸铝, 用去离子水溶解后加入稍过量的柠檬酸. 加热至 70°C , 缓慢搅拌蒸发成黏稠物; 110°C 下干燥 15 h, 研磨; 400°C 空气气氛中焙烧 2 h 后, 再于 750°C 焙烧 4 h.

利用 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析催化剂的晶相结构. 程序升温还原 (H_2 -TPR) 测试在自

收稿日期 2007-09-13 修订日期 2007-11-12

作者简介 徐爱华 (1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为催化和水处理技术, E-mail: xahspinel@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: clsun@dicp.ac.cn

建的TPR-色谱(TCD检测器)装置上进行.

1.2 催化剂性能评价

催化剂活性评价在 250 mL 钛材高压釜中进行. 具体操作步骤与文献[9]一致. 典型的反应条件为: 苯酚溶液浓度 4.29 g·L⁻¹, 苯酚溶液用量 100 mL, 催化剂用量 25 g·L⁻¹, 氧分压 1.0 MPa, 溶液初始 pH 值 5.90, 搅拌转速 800 r·min⁻¹. 溶液的化学需氧量(COD)采用快速微波消解法测定. 苯酚浓度采用 HPLC 分析, 色谱柱为 ODS2 柱(250 mm × 4.6 mm), 流动相为甲醇-水-硫酸(体积比为 175:325:0.5), 检测波长为 219 nm. 溶液中铜离子浓度采用原子吸收分光光度仪测定. 溶液 pH 值采用精密 pH 计测定.

2 结果与讨论

如图 1 所示, XRD 谱表明所合成的催化剂为典型的尖晶石结构^[9]. 由于催化湿式氧化反应遵循自由基机制, 在反应过程中活性组分先被还原以引发自由基, 而后再被氧化, 对催化剂进行程序升温还原(TPR)表征能帮助了解催化剂的氧化还原性能. 图 2 示出了 90 ~ 190℃ 范围内催化剂的 TPR 谱. 其中(1)表示的是新鲜催化剂在 210℃ 惰性气体吹扫 1 h 后进行的第 1 次还原; (2)表示对第 1 次还原后的催化剂在 190℃、体积分数为 5% 的 O₂ 中氧化处理 1 h, 210℃ 惰性气体吹扫 1 h 后, 再在与第 1 次还原同样条件下进行的第 2 次还原; (3)表示的是经相同条件处理后进行的第 3 次还原. 可以看出, 随还原次数的增加, 还原峰面积依次在减小, 表明在此条件下铜物种不能进行完全的氧化-还原循环^[5]. 很多文献结果也表明在 CWAO 反应后的铜系催化

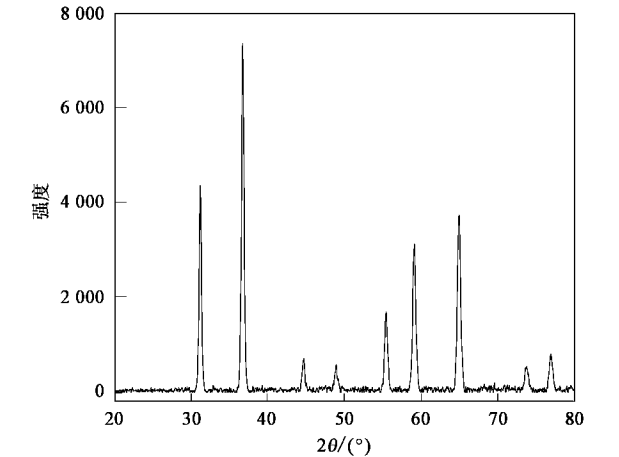


图 1 催化剂 Cu_{0.10} Zn_{0.90} Al_{1.90} Fe_{0.10} O₄ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of Cu_{0.10} Zn_{0.90} Al_{1.90} Fe_{0.10} O₄ catalyst

剂中有大量 Cu⁺ 的存在^[10,11].

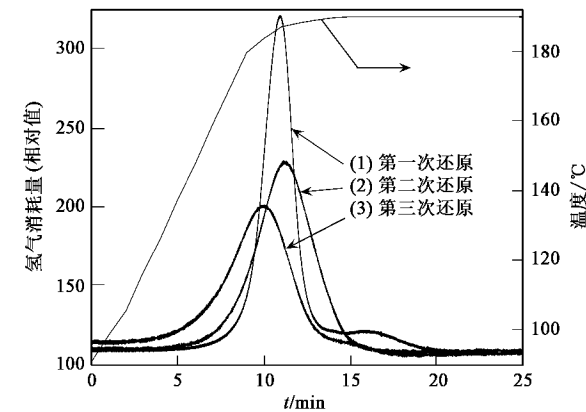
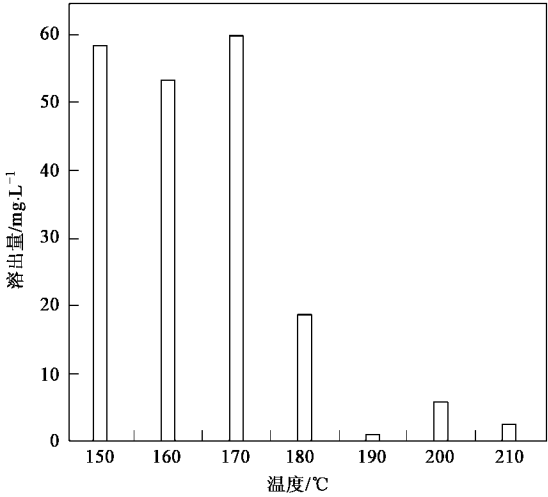


图 2 催化剂 Cu_{0.10} Zn_{0.90} Al_{1.90} Fe_{0.10} O₄ 的 H₂-TPR 谱图
Fig. 2 H₂-TPR profiles of Cu_{0.10} Zn_{0.90} Al_{1.90} Fe_{0.10} O₄ catalyst

图 3 示出了反应温度对铜离子溶出量的影响. 当温度低于 180℃ 时, 铜离子溶出量都很高; 而当温度高于 180℃ 时铜离子溶出量明显下降, 190℃ 时最低, 仅为 0.96 mg·L⁻¹. 在 150 ~ 210℃ 的范围内反应 2 h 后, 苯酚转化率都为 100%, COD 去除率随温度升高稍有增加, 均超过 90%, 如表 1 所示. 170℃ 下 CWAO 反应过程中溶液的最低 pH 值为 2.1. 用 pH 值为 2.1 硫酸溶液在此相同条件下处理催化剂 2 h, 铜离子溶出量为 7.94 mg·L⁻¹, 远低于图 3 中对应的 60 mg·L⁻¹, 表明单纯的酸性作用不是铜离子溶出的主要因素, 即新鲜的催化剂在酸性溶液中具有一定的稳定性. 在图 4 中比较了在单一和加入苯酚后(浓度为 4.29 g·L⁻¹) pH 值为 2.1 硫酸溶液中催化剂铜离子溶出情况. 可以看出, 加入苯酚作为还原剂后, 铜离子溶出量明显增加, 表明铜离子的溶出与其被还原有显著关系. 苯酚是酸浸处理大洋多金属结核的高效有机还原剂^[12], 被苯酚还原的铜离子由于与氧离子的结合能力变弱, 在酸性溶液中更容易发生溶出.

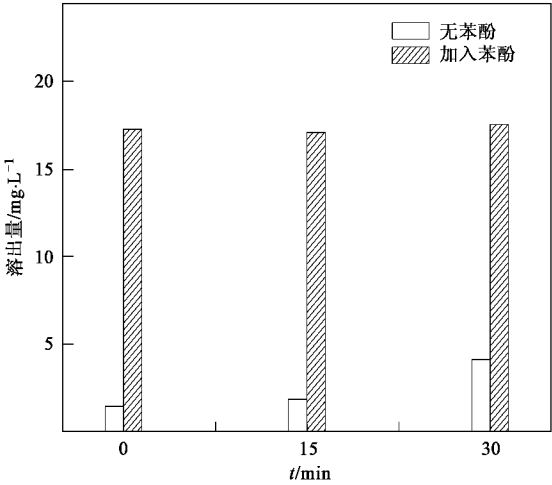
表 1 不同反应温度下苯酚转化率和 COD 去除率		
Table 1 Phenol conversion and COD removal at various reaction temperatures		
反应温度/℃	苯酚转化率/%	COD 去除率/%
150	100	90.2
160	100	91.3
170	100	93.8
180	100	94.6
190	100	95.3
200	100	95.2
210	100	95.8



苯酚 = 4.29 g/L, 催化剂 = 25 g/L, p_{O_2} = 1.0 MPa,
pH = 5.90, 时间 = 120 min

图 3 反应温度对铜离子溶出量的影响

Fig.3 Influence of reaction temperature on copper leaching



温度 = 170°C, 催化剂 = 25 g/L, 硫酸溶液 (pH = 2.1),
 p_{N_2} = 1.0 MPa

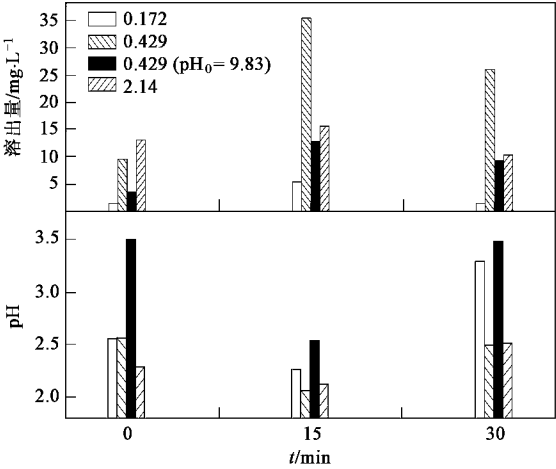
图 4 苯酚作为还原剂对铜离子溶出量的影响

Fig.4 Influence of phenol as reducer on copper leaching

结合图 2 ~ 图 4, 可以推断活性组分的溶出与其在酸性溶液中被还原后不能被及时氧化有关. CWAO 反应与 TPR 实验不同的是在 CWAO 中氧化和还原反应能同时进行. 在 TPR 中较长时间的还原反应可以导致铜离子被直接还原为金属铜, 而不容易进行再氧化^[5]. 但在 CWAO 中只要被还原的铜物种在溶出以前被及时氧化, 其溶出量就可以得到控制, 如图 3 中的在较高反应温度下的结果. 在一些相关文献中, 较高反应温度下(等于或大于 180°C),

铜离子的溶出量也相对较小^[13,14], 而当反应温度较低时(< 150°C), 铜离子溶出量普遍较高^[15, 16]. 这是因为随温度和压力升高, 溶液中溶解氧含量^[17]和其氧化能力增加, 体系对被还原的铜物种的氧化能力也增强.

在较高温度下催化剂的稳定性还受到苯酚/催化剂质量比的影响. 当苯酚浓度很高或催化剂用量很少时, 由于活性中心被大量的有机物占据, 也可能出现被还原的催化剂活性组分不能被及时氧化的现象. 如图 5 所示, 190°C 下固定苯酚浓度时, 随催化剂用量的减少, 在相同的反应时间内, 铜离子的溶出量先增加后减小. 在柱 0.172 代表的最高催化剂用量条件下(25 g·L⁻¹), 反应过程中最高铜离子溶出量低于 5.5 mg·L⁻¹. 图 5 结果还进一步表明在较高温度下, 当催化剂用量很少时, 即使溶液 pH 值较高, 仍然不能有效减少铜离子的大量溶出. 在图 5 中柱 0.429(pH₀ = 9.83) 表示在苯酚/催化剂质量比为 0.429(催化剂用量 10 g·L⁻¹) 时, 将溶液初始 pH 值用 NaOH 溶液调节到 9.83. 可以看出, 在柱 0.429(pH₀ = 9.83) 条件下, 在相同的反应时间内溶液的 pH 值要比在柱 0.172 条件下的高, 但前者的铜离子溶出量仍旧要明显高于后者的.

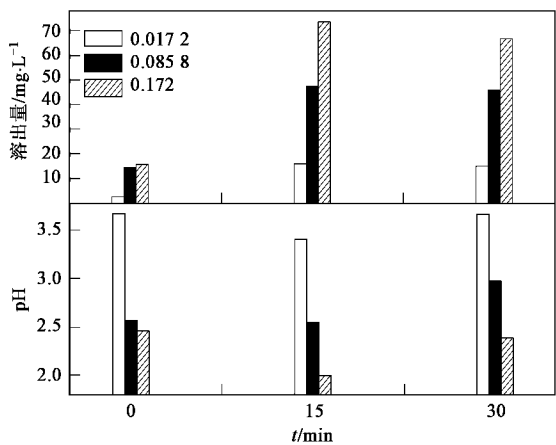


苯酚 = 4.29 g/L, p_{O_2} = 1.0 MPa, 温度 = 190°C, pH = 5.90

图 5 190°C 下苯酚/催化剂质量比对铜离子溶出量和溶液 pH 的影响

Fig.5 Influence of phenol-to-catalyst mass ratio at 190°C on copper leaching and solution pH

当反应温度较低时, 由于体系缺乏将被还原的催化剂活性组分及时氧化的能力, 即使苯酚浓度很低或催化剂用量很高, 铜离子溶出量依然会很高. 如图 6 所示, 170°C 下固定催化剂用量时, 在相同的



催化剂 = 25 g/L, p_{O_2} = 1.0 MPa, 温度 = 170°C, pH = 5.90

图 6 170°C下苯酚/催化剂质量比对铜离子溶出量和溶液 pH 的影响

Fig.6 Influence of phenol-to-catalyst mass ratio at 170°C on copper leaching and solution pH

反应时间内,随苯酚浓度的增大,铜离子溶出量也相应地增加。可以看出即使在柱0.017 2代表的最低苯酚浓度(0.043 g·L⁻¹) 条件下,反应 15 min 后铜离子溶出量仍然高达 15 mg·L⁻¹。

在图 5 和图 6 中,铜离子溶出量随反应时间的增加先增大后稍微减小,而溶液 pH 的先减小后增大。苯酚降解过程中会产生的一些低分子羧酸类物质^[18],如乙酸、甲酸、草酸等。这些酸性物质能导致溶液 pH 降低,而溶液中的铜离子和草酸配位后在催化剂上沉积,可以引起铜离子浓度的下降。在图 5 和图 6 给出的条件下,反应 15 min 时苯酚转化率就接近 100%。在反应后期,一些低分子羧酸类物质被进一步降解后,可以导致溶液 pH 值稍微上升。

3 结论

- (1)TPR 测试表明,Cu_{0.10} Zn_{0.90}Al_{1.90}Fe_{0.10}O₄ 催化剂在 190°C 下不能进行完全的氧化-还原循环。
- (2)当反应温度低于 180°C 时,铜离子溶出量都很高 而当温度高于 180°C 时,铜离子溶出量明显下降 ;190°C 时最低,仅为 0.96 mg·L⁻¹。
- (3)在还原性酸性溶液中铜离子溶出量要远远高于在单一酸性溶液的溶出量。
- (4)铜离子溶出量受到苯酚/催化剂质量比的影响。
- (5)被还原的铜物种不易被再氧化是导致铜离子大量溶出的主要因素。

参考文献：

[1] Bhargava S K, Tardio J, Prasad J, *et al.* Wet oxidation and catalytic wet oxidation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**(4) :1221-1258.

[2] Pintar A, Levec J. Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions 1. kinetics of phenol oxidation [J]. *J Catal*, 1992, **135** (2) :345-357.

[3] Hussain S T, Sayari A, Larachi F. Enhancing the stability of Mn-Ce-O wetox catalysts using potassium [J]. *Appl Catal B*, 2001, **34**(1) : 1-9.

[4] Guo J, Al-Dahhan M. Catalytic wet air oxidation of phenol in concurrent downflow and upflow packed-bed reactors over pillared clay catalysts [J]. *Chem Eng Sci*, 2005, **60**(3) :735-746.

[5] Arena F, Alongi E, Famulari P, *et al.* Basic evolution of the catalytic pattern of the CuCeO_x system in the wet oxidation of phenol with oxygen [J]. *Catal Lett*, 2006, **107**(1-2) :39-46.

[6] Alejandro A, Medina F, Rodriguez X, *et al.* Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions [J]. *Appl Catal B*, 2001, **30** (1-2) :195-207.

[7] Hočevár S, Krašovec U O, Orel B, *et al.* CWO of phenol on two differently prepared CuO-CeO₂ catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2000, **28**(2) :113-125.

[8] Massa P A, Ivorra F D, Haure P M, *et al.* Preparation and characterization of wet-proofed CuO/Al₂O₃ catalysts for the oxidation of phenol solutions [J]. *Catal Lett*, 2005, **101**(3-4) :201-209.

[9] 徐爱华, 杨民, 杜鸿章, 等. 在羧酸类有机物催化湿式氧化过程中 ZnFe_{0.25}Al_{1.75}O₄ 催化剂的稳定性研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(7) :1455-1459.

[10] Fenoglio R J, Massa P A, Ivorra F D, *et al.* Conventional and wet proofed CuO/Al₂O₃ catalysts for phenol oxidation : deactivation studies in a trickled bed reactor [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2007, **82**(5) :48-487.

[11] Posada D, Betancourt P, Liendo F, *et al.* Catalytic wet air oxidation of aqueous solutions of substituted phenols [J]. *Catal Lett*, 2006, **106**(1-2) :81-88.

[12] 张亚辉, 孙传尧, 王淀佐. 大洋多金属结核酚还原酸浸研究 I. 苯酚还原酸浸法 [J]. *有色金属*, 1996, **48**(4) :45-49.

[13] 窦合瑞, 朱静东, 陈拥军, 等. 催化湿式氧化铜基催化剂的流失与控制 [J]. *催化学报*, 2003, **24**(5) :328-332.

[14] Pintar A, Levec J. Catalytic liquid-phase oxidation of phenol aqueous solutions. A kinetic investigation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994, **33** (12) :3070-3077.

[15] Arena F, Giovenco R, Torre T, *et al.* Activity and resistance to leaching of Cu-based catalysts in the wet oxidation of phenol [J]. *Appl Catal B*, 2003, **45** (1) :51-62.

[16] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, *et al.* Influences of pH on the wet oxidation of phenol with copper catalyst [J]. *Top Catal*, 2005, **33**(1-4) :181-192.

[17] Kolaczkowski S T, Plucinski P, Beltran F J, *et al.* Wet air oxidation : a review of process technologies and aspects in reactor design [J]. *Chem Eng J*, 1999, **73**(2) :143-160.

[18] 王建兵, 祝万鹏, 王伟, 等. 催化剂 Ru/ZrO₂-CeO₂ 催化湿式氧化苯酚 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(7) :1460-1465.