

碳纳米管催化湿式氧化苯酚和苯胺的研究

李祥^{1,2}, 杨少霞^{1,3}, 祝万鹏^{1*}, 王建兵¹, 汪莉²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083; 3. 华北电力大学能源与动力工程学院, 北京 102206)

摘要 以多壁碳纳米管(MWNTs)作为催化剂,在间歇反应装置中开展了催化湿式氧化苯酚和苯胺的活性和稳定性研究,并采用 SEM 和 TEM 对 MWNTs 的结构进行表征.结果表明,MWNTs-B 在湿式氧化反应中是高活性、稳定性的催化剂.在 160℃,2.5 MPa,苯酚和苯胺的浓度分别为 1 000 mg/L 和 2 000 mg/L,催化剂投加量为 1.6 g/L 条件下,MWNTs-B 催化湿式氧化苯酚试验中,反应 120 min,苯酚和 COD 去除率分别为 100% 和 86%.相同条件下,湿式氧化苯胺试验中,反应 120 min,苯胺和 COD 的去除率分别为 83% 和 68%.MWNTs 表面的官能团是 MWNTs 具有高催化活性的重要原因.

关键词 碳纳米管 催化湿式氧化 苯酚 苯胺

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 0250-3301(2008)09-2522-07

Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol and Aniline over Multi-walled Carbon Nanotubes

LI Xiang^{1,2}, YANG Shao-xia^{1,3}, ZHU Wan-peng¹, WANG Jian-bing¹, WANG Li²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. School of Energy and Power Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) without any metal ions were used as the catalyst, and investigated in the CWAQ of phenol and aniline in a batch reactor. The structures of the MWNTs were characterized by means of SEM and TEM. It showed that the MWNTs, treated with the mixed acid ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$), displayed excellent activity and stability in the CWAQ. Under the reaction temperature of 160℃, the total pressure of 2.5 MPa, the initial concentration of 1 000 mg/L and loading the catalyst of 1.6 g/L, 100% phenol and 86% COD were removed after 120 min reaction in CWAQ of phenol. At the same operating conditions, 83% aniline and 68% COD removals were obtained in the CWAQ of aniline solution when the initial concentration of aniline was 2 000 mg/L. The surface functional groups played the important role for the high activity of the MWNTs in CWAQ of organic compounds.

Key words MWNTs; catalytic wet air oxidation; phenol; aniline

湿式氧化技术(wet air oxidation, WAO)是一种有效处理高浓度、有毒、有害、生物难降解有机废水的高级氧化技术.它是在高温(125 ~ 320℃)、高压(0.5 ~ 20 MPa)条件下,在液相中以氧气(或空气中的氧)为氧化剂,将有机物氧化为 CO_2 、 H_2O 等,具有反应装置小,二次污染少等优点,因而受到广泛的关注^[1,2].在反应中加入催化剂可以降低反应的温度和压力,提高有机物的降解效率,缩短反应时间,因此高活性、稳定催化剂的研制已成为湿式氧化技术应用的关键问题之一^[3,4].

1991 年日本电镜学家 Iijima 首次报道了碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs),因其具有大的比表面积、良好的化学稳定性以及特有的电子传导效应等独特的性质,迅速成为新型催化材料的研究热点^[5~7].在湿式氧化降解有机物的研究中, Garcia 等^[8~10]使用多壁碳纳米管(multi-walled carbon

nanotubes, MWNTs)为载体,制备了 Cu/MWNTs、Pt/MWNTs 和 Ru/MWNTs 催化剂,取得了良好的催化效果,但以 CNTs 直接作为湿式氧化催化剂的研究在国内外还未见相关报道.本研究在间歇式反应器中以 MWNTs 作为催化剂,分析其催化湿式氧化苯酚和苯胺的活性和稳定性,并探讨 MWNTs 湿式氧化有机物的催化机制,以期 CNTs 在环境保护中的应用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料和试剂

MWNTs (ID 3 ~ 10 nm, OD 6 ~ 20 nm, 长径比

收稿日期 2007-09-18 修订日期 2007-11-23

基金项目 国家自然科学基金项目(50508017)

作者简介 李祥(1983~),男,硕士研究生,主要研究方向为废水高级氧化技术, E-mail: lixiang980227@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: zw-p-den@mail. tsinghua. edu. cn

100 ~ 1 000) 为清华-南风纳米粉体产业化工程中心使用化学气相沉积法制备而成^[11],粗 MWNTs 的总碳含量 > 99.5%,含有部分无定形碳及催化剂粒子.盐酸、硫酸、硝酸、苯酚和苯胺均为分析纯(北京化学有限公司生产).

1.2 MWNTs 的纯化和改性

称取一定量的 MWNTs,加入 37% HCl,超声 20 min,之后静置 12 h.将经过 HCl 处理的 MWNTs 分成 2 份,一份直接用去离子水洗涤至中性,80℃空气中干燥 12 h,研磨成粉末,标记为 MWNTs-A;另一份再加入混酸(67% HNO₃-98% H₂SO₄,体积比 1:3)并超声 20 min,之后在 50℃水浴中回流 4 h,用去离子水洗涤至中性,80℃空气中干燥 12 h,研磨成粉末,标记为 MWNTs-B.

1.3 湿式氧化有机物的活性测试

湿式氧化有机物的试验在 1 L 不锈钢高压反应釜中进行,带有温度和搅拌自动控制装置,反应装置图见文献[12].首先加入一定量 MWNTs 和目标有机物配水 500 mL,升温至反应温度,然后充氧至反应釜内,搅拌,并取样,此时记为反应零点,每隔 30 min 取样,样品经离心分离、抽滤后,取滤液进行分析.

碳纳米管吸附有机物的试验在室温、常压下进行.苯酚和苯胺配水的初始浓度分别为 1 000 mg/L 和 2 000 mg/L.分别在 100 mL 的苯酚和苯胺溶液中加入 0.15 g 的 MWNTs,搅拌 24 h 后,分析溶液中苯酚和苯胺的浓度.吸附试验结果表明,苯酚和苯胺的去除率均低于 4%,说明 MWNTs 对目标有机物的吸附能力较小.

1.4 分析测试方法

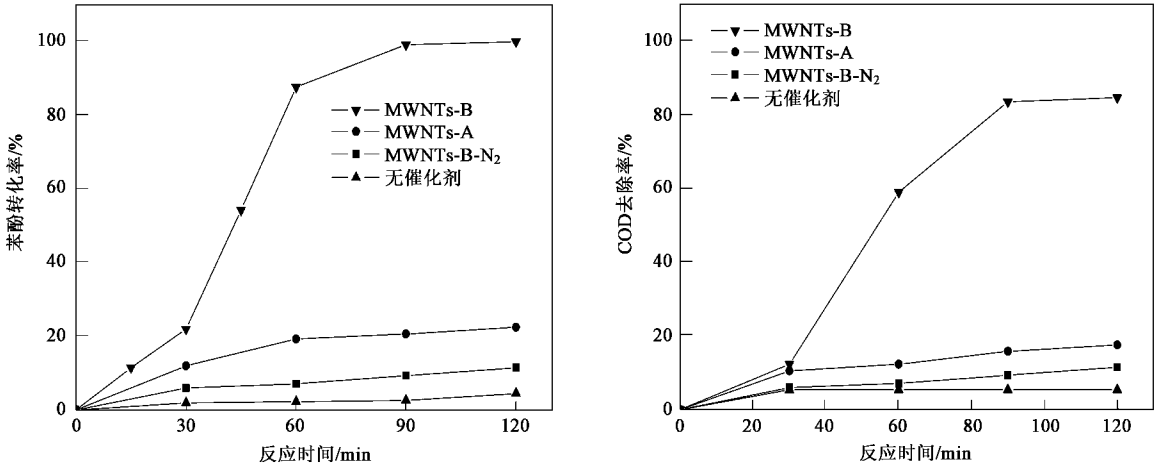
水样中苯酚和苯胺浓度的分析使用高压液相色谱仪(HPLC, Shimadzu LC-10AD, ODS-C8 填充柱).测定苯酚时的流动相为:甲醇和 1% 乙酸水溶液(体积比 50:50),流速 1 mL/min,检测波长为 254 nm;测定苯胺时的流动相为:甲醇和水(体积比 40:60),流速 1 mL/min,检测波长为 280 nm.水样的 COD 分析采用重铬酸钾快速消解法.

采用 SEM 和 TEM 观察 MWNTs 的形态,SEM 使用日本 HITACHI 公司的 S-4500 型扫描电镜,加速电压 15 kV,并采用 SEM-EDS (JEOL JXA-840 和 ISIS300)分析碳管中的金属催化剂含量;TEM 使用日本 JEOL 公司的 2010 型透射电镜,加速电压 120 kV.采用德国 Bruker 公司的 Magna-IR 750 傅立叶红外分析仪,分析 MWNTs 表面的官能团.

2 结果与分析

2.1 MWNTs 湿式氧化苯酚的研究

图 1 是 MWNTs 作为催化剂湿式氧化苯酚配水的去除情况.可以看出,在不投加催化剂时,在反应温度为 160℃反应 120 min 后,苯酚和 COD 的去除率分别只有 12%和 10%,可见苯酚的湿式氧化降解效果很差.当 MWNTs-A 加入反应体系后,苯酚和 COD 的去除率略有增加,但反应 120 min 后,苯酚和 COD 去除率均低于 23%.而加入 MWNTs-B 后,苯酚的降解效果显著增加,反应 120 min 后,苯酚和 COD 的去除率分别为 100%和 86%,说明 MWNTs-B 在湿式氧化苯酚过程中有良好的催化活性.将使用后的 MWNTs-B 用去离子水洗涤,于 80℃空气中干燥 12 h,然后在相同的试验条件下,重复进行催化湿式氧



反应温度 160℃,压力 2.5 MPa,苯酚浓度 1 000 mg/L,催化剂投加量 1.6 g/L

图 1 MWNTs 催化湿式氧化苯酚

Fig. 1 CWO of phenol with the NWNTs

化苯酚的试验,结果见表 1. 经过 3 次使用后的 MWNTs-B 活性未见降低,由此重复试验说明, MWNTs-B 湿式氧化苯酚具有良好的活性.

表 1 重复使用 MWNTs-B 催化湿式氧化降解苯酚的情况¹⁾
Table 1 Phenol and COD removal in CWAO of phenol with the reused MWNTs-B

重复使用次数	苯酚转化率/%	COD 去除率/%
1	97.2	80
2	99	82
3	98.5	80

1) 反应温度 160℃, 压力 2.5 MPa, 苯酚浓度 1 000 mg/L, 催化剂投加量 1.6 g/L

图 2 是 CWAO 反应前后 MWNTs-B 的 SEM 形貌. HNO₃-H₂SO₄ 处理后的 MWNTs 的长度在几到几十 μm 之间[图 2(a)], 经过 CWAO 使用后, MWNTs-B 的形貌与使用前碳管的形貌没有明显的变化[图 2(b)].

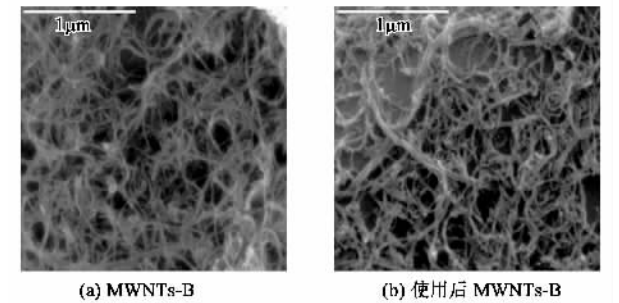


图 2 MWNTs-B 的 SEM 图片
Fig.2 SEM images of the MWNTs-B

图 3 是 MWNTs-B 的 TEM 照片. 试验中使用的粗 MWNTs 含有少量杂质, 如无定形碳、催化剂粒子等^[11]. SEM-EDS 和 TEM 表征结果说明, 经过 HNO₃-H₂SO₄ 处理后的 MWNTs 中的金属催化剂等杂质已

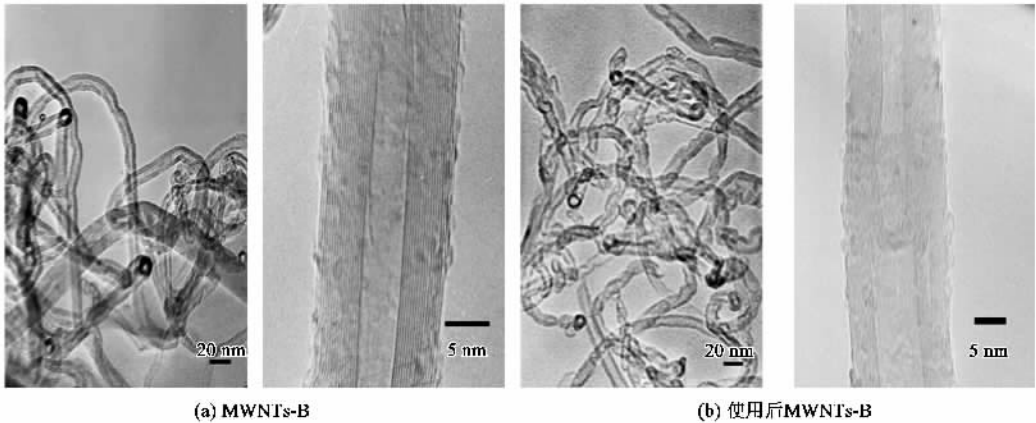


图 3 MWNTs-B 的 TEM 照片
Fig.3 TEM images of the MWNTs-B

被去除,碳管有良好的管状结构,碳管的外径约为 20 nm 且端帽被打开[图 3(a)];湿式氧化后的 MWNTs-B 依然保持完好的石墨片层结构[图 3(b)]. 通过 SEM 和 TEM 结果可知, MWNTs-B 在湿式氧化反应中具有良好的结构稳定性.

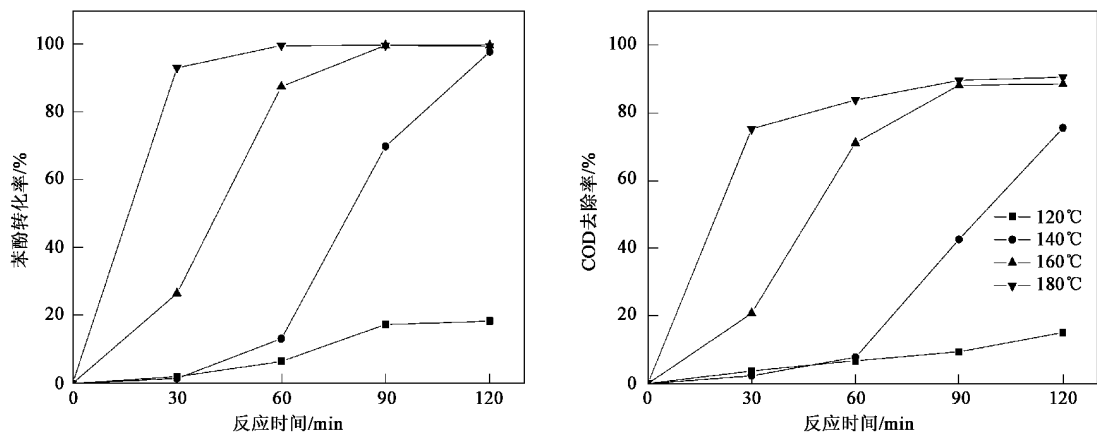
MWNTs-B 和其它金属氧化物催化剂 CWAO 降解苯酚的效果比较, MWNTs-B 具有显著的优势. 例如, 文献报导 CeO₂/γ-Al₂O₃ 是一种高效的湿式氧化催化剂^[13], 在 180℃, CeO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂投加量高达 3.0 g/L 条件下, CWAO 降解 1 000 mg/L 的苯酚配水, 经过 120 min 反应, COD 去除率仅为 80%.

2.2 反应温度的影响

图 4 是不同温度下 MWNTs-B 湿式氧化苯酚配水的去除效果. 可以看到随着温度的升高, 苯酚和 COD 的去除率逐渐增加. 当反应温度从 120℃ 升高到 180℃ 时, 反应 90 min 后, 苯酚的去除率从 17% 增加到 100%, 并且溶液的 COD 去除率增加至 90%. 在反应温度从 160℃ 升高到 180℃ 后, 在反应 90 min 时, 苯酚和 COD 的去除效果已经十分接近.

2.3 反应压力的影响

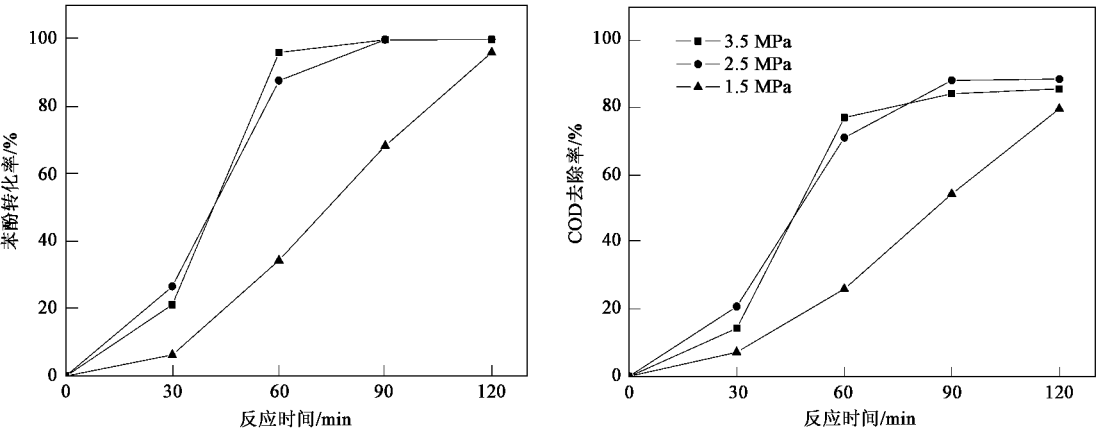
图 5 是不同压力下 MWNTs-B 催化湿式氧化苯酚配水的效果. 可以看到随着氧气压力的升高, 去除率逐渐增加. 在湿式氧化反应过程中, 氧分压不同, 使得反应过程中的溶解氧不同, 从而影响了有机物的氧化速率^[14]. 在低的氧分压下(如总压力为 1.5 MPa), 反应 60 min 后, 苯酚和 COD 的去除率只有 34% 和 24%, 氧气的传质是苯酚降解的控制步骤. 当总压力增加为 2.5 MPa 后, 氧的传质对于苯酚的氧化已没有显著的影响, 继续增加氧分压(压力为总 3.5 MPa), 苯酚和 COD 的去除效果已经没有任何明显的变化.



反应压力 2.5 MPa, 苯酚浓度 1 000 mg/L, 催化剂投加量 1.6 g/L

图 4 不同反应温度 MWNTs-B 湿式氧化苯酚

Fig.4 CWAO of phenol with the MWNTs-B at the different reaction temperatures



反应温度 160℃, 苯酚浓度 1 000 mg/L, 催化剂投加量 1.6 g/L

图 5 不同反应压力 MWNTs-B 湿式氧化苯酚

Fig.5 CWAO of phenol with the MWNTs-B at the different total pressures

2.4 反应初始浓度的影响

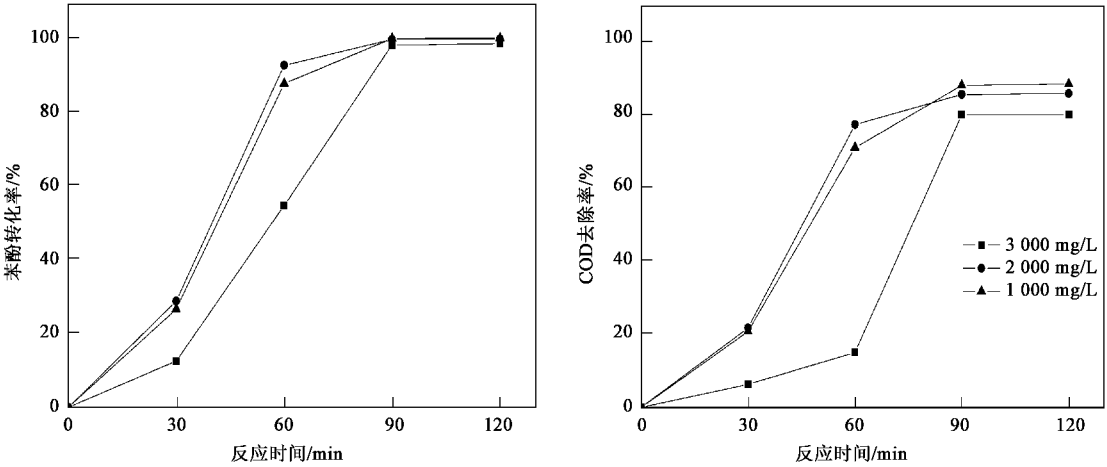
图 6 中是 CWAO 降解不同初始浓度苯酚配水的效果. 可以看出, 苯酚和 COD 的去除率随着苯酚的反应初始浓度增加而减小. 在苯酚初始浓度为 1 000 和 2 000 mg/L 时, 催化剂湿式氧化苯酚的效果接近; 继续增加苯酚的浓度到 3 000 mg/L, 苯酚和 COD 的去除率明显下降.

2.5 催化剂的投加量的影响

图 7 是不同 MWNTs-B 催化剂投加量 CWAO 降解苯酚配水的效果. 当催化剂投加量增加时, 苯酚和 COD 的去除率也相应增加, 当催化剂的投加量 > 0.8 g/L 时, 苯酚的去除效果已经无明显变化.

2.6 MWNTs 湿式氧化苯胺的研究

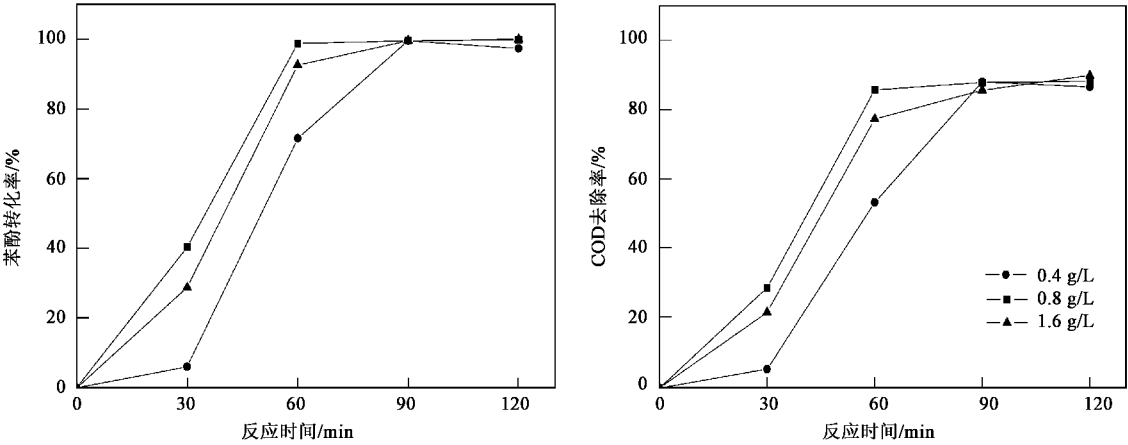
由 MWNTs-B 催化湿式氧化苯酚反应中表现出良好的活性和稳定性, 说明 MWNTs-B 是良好的湿式氧化的催化剂. 因此, 在试验中又开展了 MWNTs-B 催化湿式氧化其它有毒、有害有机物的研究. 苯胺是一种有毒、有害的有机物, 图 8 是 MWNTs-B 催化湿式氧化苯胺配水的实验结果. 在反应温度为 160℃ 时, 没有催化剂时, 经过 120 min 反应后, 苯胺的去除率仅为 11%, COD 基本没有降低; 在相同的反应条件情况下, MWNTs-B 为催化剂湿式氧化苯胺配水, 经过 120 min 反应后苯胺的去除率达到了 83%, COD 的去除率达到了 68%, MWNTs-B 表现出了良好的活性. 与其他研究者采用高效的负载型 Ru/SiO₂ 催化剂 CWAO 降解高浓度苯胺的结果进行比较^[15],



反应温度 160℃,反应压力 2.5 MPa,催化剂投加量 1.6 g/L

图 6 不同苯酚反应初始浓度 MWNTs-B 湿式氧化苯酚

Fig.6 CWAO of phenol with the MWNTs-B at the different initial phenol concentration



反应温度 160℃,反应压力 2.5 MPa,苯酚浓度为 2000 mg/L

图 7 不同 MWNTs-B 投加量湿式氧化苯酚

Fig.7 CWAO of phenol with the different loading dosage of the MWNTs-B

本研究使用 MWNTs-B 催化剂表现出更高的催化活性.

催化湿式氧化有机物反应是自由基反应,催化剂的加入能够促进自由基($\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 等)的产生^[16].采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 化学改性处理 MWNTs 后,可以在碳管的表面引入官能团(如: $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}$ 、 $-\text{OH}$ 等),图 9 是不同 MWNTs 的 FT-IR 谱图.其中,在每个样品中都发现了 $1545\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰,这是由 MWNTs 的石墨结构管壁的红外光活性特征振动吸收模 E_{1u} 产生的^[17],说明纯化和改性处理后 MWNTs 仍具有良好的碳层结构.此外,在粗碳管和 MWNTs-A 的谱图上未发现其他的吸收

峰,说明在粗碳管和 MWNTs-A 上并没有引入新的官能团.当经过化学改性处理后,在 MWNTs-B 的表面明显出现了 1710 cm^{-1} 位置的吸收峰,这是由羧基($-\text{COOH}$)中的 $-\text{C}=\text{O}$ 产生的振动吸收峰^[18].说明化学改性处理后,成功地将 $-\text{COOH}$ 引入了 MWNTs 的表面,这些官能团对碳材料的化学性质有着重要的影响^[19].

根据 MWNTs 催化湿式氧化有机物的活性,推测 MWNTs-B 在 CWAO 有机物过程中促进了 $\text{HO}_2\cdot$ 的产生,如图 10 所示.首先气相中 O_2 通过扩散进入水中,然后液相中的溶解氧在碳管表面吸附,部分氧解离形成游离的 $\text{O}^{[20]}$,进而与 MWNTs-B 表面的

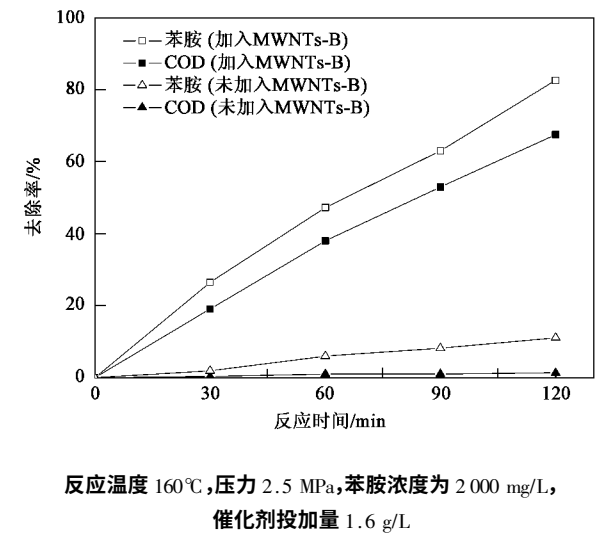


图 8 MWNTs-B 湿式氧化降解苯胺

Fig.8 CWAO of aniline with the MWNTs-B

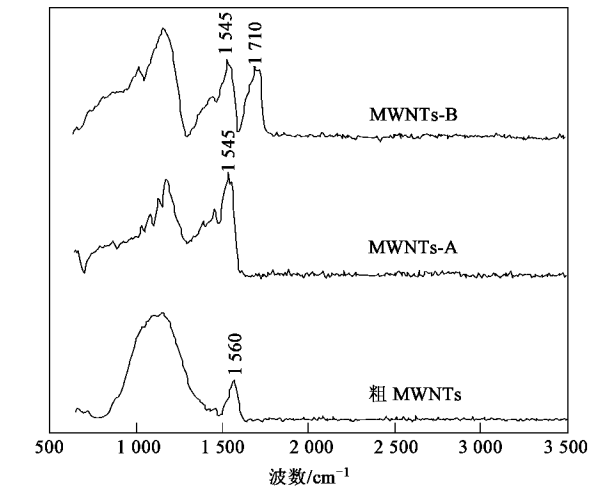


图 9 改性前后 MWNTs 的 FT-IR 谱图

Fig.9 FT-IR spectra of the MWNTs

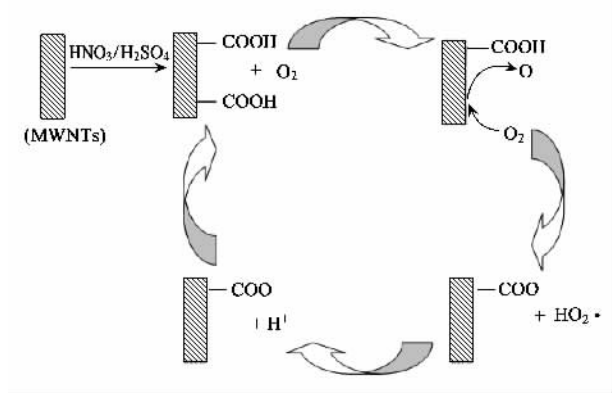


图 10 MWNTs-B 产生自由基的机制

Fig.10 Mechanism producing the radical($\text{HO}_2\cdot$) in
CWAO of phenol with the MWNTs-B

—COOH作用形成了 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 是具有强氧化性的自由基,可将有机物氧化为 CO_2 和 H_2O 等小分子有机物.因此,MWNTs-B 湿式氧化降解苯酚和苯胺反应中表现出了良好的催化活性.

3 结论

(1)经过混酸(67% HNO_3 -98% H_2SO_4 ,体积比为1:3)处理的多壁碳纳米管是一种高活性、稳定的湿式氧化催化剂.在 160℃,2.5 MPa,苯酚的浓度为 1 000 mg/L条件下,经过 120 min 的反应,苯酚去除率接近 100%,COD 去除率达 86%.相同试验条件下,处理浓度为2 000 mg/L的苯胺配水,苯胺的去除率达到 83%,COD 去除率达到 68%.

(2)碳纳米管湿式氧化苯酚的效果受温度、压力、苯酚初始浓度以及催化剂投加量的影响.温度越高、压力越大、苯酚初始浓度越低、催化剂投加量越大,COD 去除效果越好.考虑到经济因素,当反应条件为:温度 160℃,压力 2.5 MPa,苯酚的浓度为2 000 mg/L,催化剂投加量 0.8 g/L时,效果最佳.

(3)根据 FT-IR 表征,碳纳米管表面的羧基官能团(—COOH)是使其具有高催化活性的重要原因.研究表明,碳纳米管不仅可以作为催化剂的载体,而且其本身可以直接作为催化剂使用,在催化湿式氧化中表现出良好的应用前景.

参考文献:

[1] Luck F. Wet air oxidation: past, present and future [J]. Catal Today, 1999, 53(1): 81-91.

[2] 李光明, 赵建夫, 王华, 等. 滴流床催化湿式氧化苯酚的动力学[J]. 环境科学, 2004, 25(3): 53-56.

[3] Yang S X, Zhu W P, Jiang Z P, et al. The surface properties and the activities in catalytic wet air oxidation over CeO_2 - TiO_2 catalysts [J]. Appl Surf Sci, 2006, 252(24): 8499-8505.

[4] 王建兵, 祝万鹏, 王伟, 等. 催化剂 Ru/ZrO_2 - CeO_2 催化湿式氧化苯酚[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1460-1465.

[5] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(2): 56-58.

[6] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, 253(2): 337-358.

[7] 朱宏伟, 吴德海. 碳纳米管[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003. 20-25.

[8] Gomes H T, Samant P V, Serp P, et al. Carbonnanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications[J]. Appl Catal B: Environ, 2004, 54(3): 175-182.

[9] Ovejero G, Sotelo J L, Romero M D, et al. Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. Functionalization, characterization, and catalytic activity [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(7): 2206-2212.

[10] Garcia J, Gomes H T, Serp P, *et al.* Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation [J]. Carbon, 2006, **44**(12) : 2384-2391.

[11] Wang Y, Wei F, Luo G H, *et al.* The large-scale production of carbonnanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor [J]. Chem Phys Lett, 2002, **364**(3-4) : 568-572.

[12] Zhu W P, Bin Y J, Li Z H, *et al.* Application of catalytic wet air oxidation for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater [J]. Water Res, 2002, **36**(8) : 1947-1954.

[13] Chen I P, Lin S S, Wang C H, *et al.* Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation for phenol[J]. Appl Catal B : Environ, 2004, **50**(1) : 49-58.

[14] 谭亚军. 催化湿式氧化中新型高效稳定非贵金属催化剂的研究[D]. 北京 :清华大学, 2000. 46-48.

[15] Reddy G R, Mahajani V V. Insight into wet air oxidation of aqueous aniline over Ru/SiO₂ catalyst [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, **44**(19) : 7320-7328.

[16] Barbier Jr J, Delanoë F, Jabouille F, *et al.* Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts [J]. J Catal, 1998, **177**(2) : 378-385.

[17] Kastner J, Pichler T, Kuzmany H, *et al.* Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes [J]. Chem Phys Lett, 1994, **221**(1-2) : 53-58.

[18] Kim U J, Furtado C A, Liu X M, *et al.* Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes [J]. J Am Chem Soc, 2005, **127**(44) : 15437-15445.

[19] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment [J]. Carbon, 2002, **40**(2) : 145-149.

[20] Mestl G, Maksimova N, Keller N, *et al.* Carbonnanofilaments in heterogeneous catalysis : an industrial application for new carbon materials[J]. Angew Chem Int Ed, 2001, **40**(11) : 2066-2068.