

CuO-Ru/Al₂O₃催化臭氧化降解苯乙酮的研究

张华,石锐,臧兴杰,童少平*,马淳安

(浙江工业大学化学工程与材料学院,绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地,杭州 310032)

摘要:采用浸渍法制备了以活性 Al₂O₃ 为载体的双组分催化剂 CuO-Ru/Al₂O₃,利用该催化剂催化臭氧化降解了苯乙酮.结果表明,贵金属钌掺杂能显著提高 CuO/Al₂O₃ 催化臭氧化苯乙酮的降解效率,如在相同条件下处理 30 min 后,单独臭氧化、CuO/Al₂O₃/O₃ 和 CuO-Ru/Al₂O₃/O₃ 对苯乙酮水溶液的 COD 去除率分别为 6.3%、20.0% 和 54.0%. pH 对 CuO-Ru/Al₂O₃ 催化臭氧化降解苯乙酮的效率并没有影响,但与单独臭氧化相比,该催化臭氧化体系更适合在中性或酸性条件下应用. CuO-Ru/Al₂O₃ 对水中臭氧有较好的催化分解活性,臭氧分解的速率常数达 $2.58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,高于二次水中臭氧的分解速率常数 $1.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 叔丁醇的试验结果表明, CuO-Ru/Al₂O₃/O₃ 降解苯乙酮反应遵循羟基自由基($\cdot\text{OH}$)反应机制.

关键词:CuO-Ru/Al₂O₃ 催化剂;苯乙酮;COD;吸附; $\cdot\text{OH}$

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)03-0715-05

CuO-Ru/Al₂O₃ Catalytic Ozonation of Acetophenone in Water

ZHANG Hua, SHI Rui, ZANG Xing-jie, TONG Shao-ping, MA Chun-an

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Two-component CuO-Ru based on active Al₂O₃ (CuO-Ru/Al₂O₃) catalyst was prepared by incipient wetness impregnation and used to catalytic ozonation of acetophenone (AP). The results showed that doping Ru could significantly improve the catalytic activity of CuO/Al₂O₃. For example, the COD removal rates of AP solution after 30min by ozonation alone, CuO/Al₂O₃/O₃, and CuO-Ru/Al₂O₃/O₃ were 6.3%, 20.0% and 54.0%, respectively. The change of pH almost had no effect on degradation efficiency of AP. However, a comparison of COD removal between ozonation alone and catalytic ozonation indicated that CuO-Ru/Al₂O₃ catalyst was more suitable for application in neutral or acidic condition. CuO-Ru/Al₂O₃ catalyst could accelerate decomposition rate of ozone in water, and its decomposition rate constant reached $2.58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ while that of ozone alone in double-water was $1.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. The experimental result of *t*-butanol indicated that CuO-Ru/Al₂O₃ catalytic ozonation of AP followed a radical-type mechanism.

Key words: CuO-Ru/Al₂O₃ catalyst; acetophenone (AP); COD; adsorption; hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$)

随着臭氧化技术在水处理领域的不断普及,人们对臭氧的使用已经积累了丰富经验.在对臭氧化水处理不断得到肯定的同时,人们也认识到了臭氧化性的选择性问题,推广应用受到了一定的限制^[1,2].因此,如何强化臭氧的氧化效率也成了人们研究的热点.催化臭氧化是近些年来发展起来的一种高级氧化技术^[3,4],其是去除水中难降解有机物的有效方法之一.目前,高效且具有广谱性催化剂的研制是该技术的核心^[5-7].

在非均相催化臭氧化研究过程中,所报道的催化剂大多为一些过渡金属氧化物,如 MnO₂、TiO₂、Co₃O₄ 等,催化剂在成分上比较单一^[8-11].Lin 等^[12]在研究液相臭氧的分解过程中发现,贵金属的催化活性要明显高于一般的金属氧化物,而在臭氧化有机物的过程中,Ru 也显示了很好的催化活性^[13,14].另外,在湿式催化氧化体系中,石墨负载贵金属 Ru 催化剂具有很好的催化活性^[15].考虑到贵金属 Ru

的价格问题及常见金属氧化物催化活性不高的现实,研究中探讨了双组分复合型金属催化剂对臭氧化降解效率的影响.苯乙酮是制药工业、塑料工业、香料工业及其他有机合成过程中的重要化工原料,也是乙苯催化氧化生产苯乙烯过程的副产物^[16].苯乙酮也是炼油厂和化工厂排放废水中常见的有毒芳环类化合物之一,其对人体的危害主要表现为对眼睛和皮肤的强烈刺激作用^[17].

实验中采用浸渍法,以活性 Al₂O₃ 为载体制备了 CuO-Ru/Al₂O₃ 复合型催化剂,并以苯乙酮为目标有机污染物,详细分析了该催化剂对臭氧化降解苯乙酮效率的影响.

收稿日期:2009-04-10;修订日期:2009-07-20

基金项目:国家自然科学基金项目(50578146);浙江省自然科学基金项目(Y5080178)

作者简介:张华(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为臭氧类高级氧化技术. E-mail: sophia.0801@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sptong@zjut.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 实验装置

实验采用半批处理方式,实验工艺流程如图 1 所示.装置中的管路、臭氧反应器和吸收瓶所用的材料为 316 L 不锈钢、普通玻璃或聚四氟乙烯,连接部分采用硅胶管.臭氧发生器和破坏器的型号为 CFS-1A 和 ODF-003(Ozonia, Switzerland),臭氧反应器(高为 75 cm,内径为 5 cm)为一带恒温夹套的玻璃反应器,布气装置为反应器底部的砂芯.

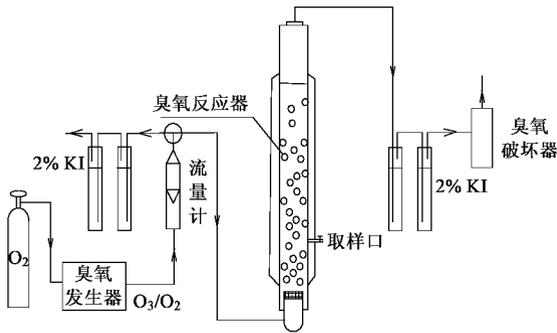


图 1 实验装置工艺流程示意

Fig. 1 Experimental set-up

1.2 实验材料

实验室所有溶液均用二次蒸馏水配制,所用试剂均为分析纯.每次处理的水样为 400 mL,苯乙酮溶液的初始浓度为 100 mg/L.若无特殊说明,所有实验均在室温下进行.溶液 pH 利用 H_2SO_4 或 NaOH 调节.每次实验催化剂的投加量为 20 g/L.

1.3 催化剂的制备

采用浸渍法制备 CuO/Al_2O_3 催化剂.称取 75 g 硝酸铜配成 150 mL 水溶液,然后在搅拌条件下在 Al_2O_3 载体上进行等量浸制.5 h 后将得到的浸渍物在 90℃ 条件下干燥 2 h,干燥后载体在 450℃ 条件下焙烧 12 h,最后得到催化剂成品.采用相同方法制备了 $CuO-Ru/Al_2O_3$ 催化剂,其中浸渍液为 500 g/L 硝酸铜和 5 g/L 水合三氯化钌的水溶液(150 mL).

1.4 分析方法

苯乙酮的浓度采用高效液相色谱仪 Waters 1525-2996(美国)测定,色谱柱:Symmetry C18 柱(5 μm)流动相: $V_{甲醇}/V_{水} = 70/30$,流速为 1.0 mL/min.水样 COD 的浓度采用重铬酸钾法测定.液相臭氧浓度采用靛蓝法测定^[18].气相臭氧浓度采用碘量法测定^[19].pH 值用 pH 精密酸度计测定.

2 结果与讨论

2.1 气流量对催化臭氧化苯乙酮效率的影响

图 2 是气体流量对催化臭氧化体系 COD 去除率的影响.由图 2 可知,当气流量为 0.83 L/min,臭氧产量为 58 mg/min 时,再增大臭氧产量或气流量对 COD 的去除率几乎没有影响,说明在该条件下,苯乙酮的臭氧化降解反应处于化学反应控制状态.因此,为了便于研究相关催化剂对臭氧化降解效率的影响,以下实验的臭氧产量均为 71 mg/min,进气流量为 0.83 L/min.

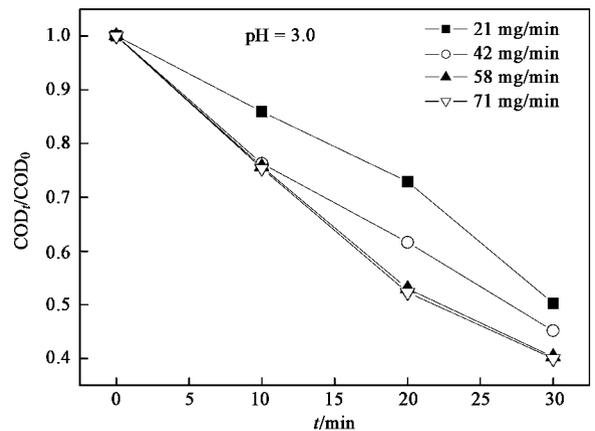


图 2 气体流量对 COD 去除率的影响

Fig. 2 Effects of gas flow rate on the removal rate of COD

2.2 $CuO-Ru/Al_2O_3$ 催化臭氧化降解苯乙酮

单独臭氧化、 CuO/Al_2O_3 催化臭氧化和 $CuO-Ru/Al_2O_3$ 催化臭氧化降解苯乙酮过程中 COD 的去除率如图 3 所示.由图 3 可见,与单独臭氧化相比,无论是加入 CuO/Al_2O_3 还是加入 $CuO-Ru/Al_2O_3$,均能有效提升臭氧化过程 COD 的去除率,二者以后者为甚.如在相同条件下反应 30 min 后,单独臭氧化对 COD 的去除率仅为 6.3%, CuO/Al_2O_3 催化臭氧化则可去除 20.0%,而 $CuO-Ru/Al_2O_3$ 催化臭氧化则可去除 54.0%.由以上实验结果可知, CuO/Al_2O_3 本身对臭氧化降解苯乙酮有一定的催化活性,但效率并不高,少量钌的掺入可以显著提高其催化活性.

为了避免催化剂吸附作用对臭氧化降解过程的影响,工作中定量分析了催化剂吸附作用对水体 COD 去除的贡献.所采用的实验方法为:单独臭氧化一定时间后,利用纯氧脱除水中的溶解臭氧,然后加入催化剂后进行吸附试验.实验结果如图 4 所示,单独臭氧化 30 min 后,COD 的去除率为 6.3%,

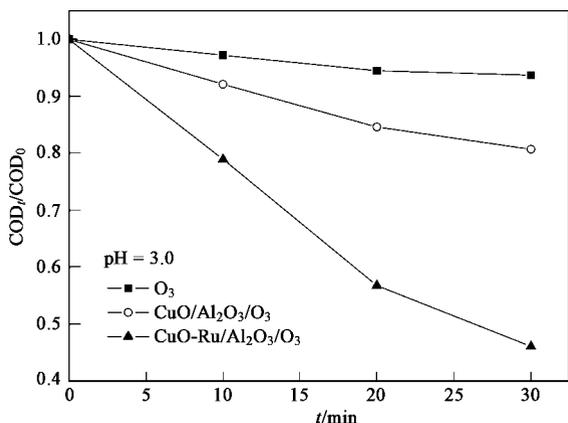


图3 O₃, CuO/Al₂O₃/O₃ 及 CuO-Ru/Al₂O₃/O₃

降解苯乙酮过程 COD 的剩余率

Fig. 3 COD remaining rates of AP solution by O₃, CuO/Al₂O₃/O₃ and CuO-Ru/Al₂O₃/O₃

COD 去除率不高. 加入催化剂吸附 30 min 后, 水样的 COD 的去除率仅提高了 2% 左右. 以上结果与催化臭氧化 COD 的去除率 54% 相比, 单纯催化剂的吸附作用对体系 COD 的去除贡献可以忽略不计. 以上实验结果进一步证实, CuO-Ru/Al₂O₃ 对臭氧化苯乙酮具有很好的催化活性.

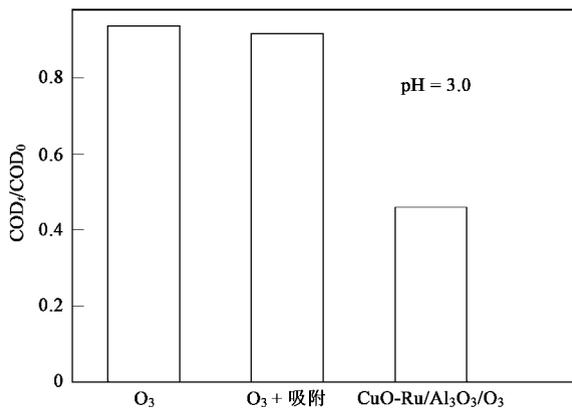


图4 不同工艺条件下 COD 降解效果比较

Fig. 4 Comparison of degradation rates of COD by different processes

2.3 pH 对 CuO-Ru/Al₂O₃/O₃ 降解苯乙酮的影响

对臭氧化体系而言, 水体 pH 值是一个重要的工艺参数, 其一般通过以下两方面来影响臭氧化的处理效率: ① pH 大小影响溶解臭氧的稳定性; ② pH 大小决定着有机污染物的离解程度. 不同 pH 条件下 CuO-Ru/Al₂O₃/O₃ 降解苯乙酮的实验结果如图 5 所示. 随着水体 pH 值的增大, 单独臭氧化苯乙酮的

COD 去除率有了明显的提升, 可见氢氧根离子对溶解臭氧的引发分解反应能有效地促进苯乙酮的降解效率^[20]. 然而, pH 值的高低对 CuO-Ru/Al₂O₃/O₃ 体系的降解效率并没有明显的影响, 表明该催化剂在提升臭氧化降解苯乙酮的效率上具有较宽的 pH 适用范围. 另外, 对比不同 pH 条件下单独臭氧化和催化臭氧化的实验结果表明, 要取得良好的处理效果, CuO-Ru/Al₂O₃/O₃ 更适合在中性或酸性条件下应用.

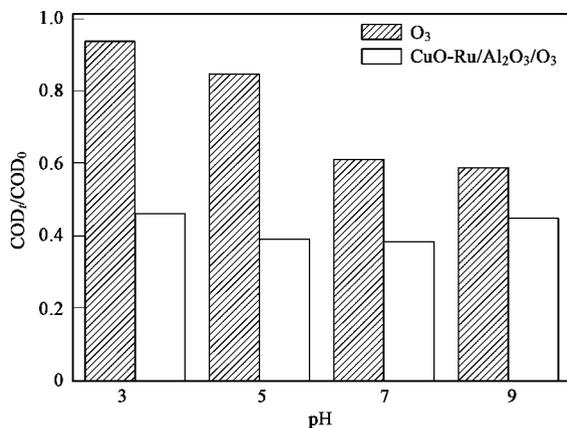


图5 pH 值对催化臭氧化体系 COD 去除率的影响

Fig. 5 Effects of pH on the removal rate of COD

2.4 CuO-Ru/Al₂O₃ 催化臭氧化机制的初步研究

Legube 等^[6]和 Kasprzyk 等^[21]曾对 O₃/固体催化剂(以下记为 M/O₃)作过专门的总结, 他们认为以下 3 种可能的机制是导致 M/O₃ 降解效率提高的主要原因: ① M 与被降解有机物形成具有亲核中心的配合物, 从而易于被臭氧降解; ② M 催化臭氧分解产生了活性更高的 ·OH; ③ M 与溶解臭氧先形成臭氧化物(以下记为 M-O₃), M-O₃ 脱去一个氧分子后在 M 表面产生高活性的氧原子(以下记为 M-O_{atom}), 有机物在 M-O_{atom} 作用下被彻底降解. 事实上, 第②种与第③种可能在机制上并没有本质的区别, 因为 M-O_{atom} 很快会与水分子作用形成 ·OH.

一般说来, 若体系产生羟基自由基是有机物降解效率提高的主导因素, 则催化剂的加入对水中溶解臭氧具有较好的加速分解作用^[22-23]. 为此研究中对比了催化剂加入与否对水中溶解臭氧分解速率的影响, 结果如图 6 所示. 由图 6 可见, 与二次水中臭氧的衰减速率相比, 加入催化剂使得臭氧的分解速率有了明显的提升. 进而可用公式(1)求出臭氧衰减速率常数(k_{O_3})^[24].

$$\ln(c_{O_3}^t/c_{O_3}^0) = -k_{O_3}t \quad (1)$$

由公式及实验数据得到二次水中臭氧的衰减速率常数 k_{O_3} 为 $1.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 加入催化剂后臭氧的衰减速率常数 k'_{O_3} 为 $2.58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 2 个反应速率常数数值的大小表明, 催化剂 $\text{CuO-Ru/Al}_2\text{O}_3$ 加速了水中臭氧的分解, 使得体系产生了更多的 $\cdot\text{OH}$.

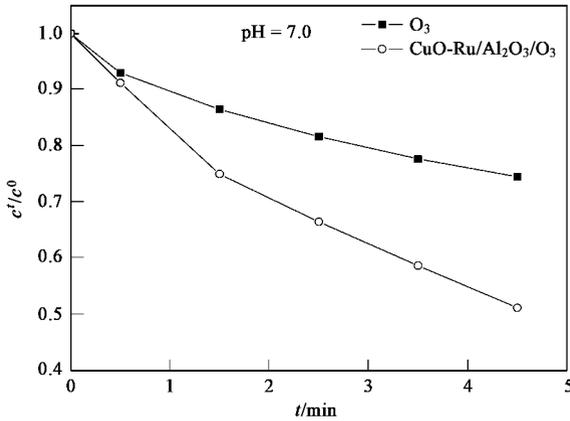


图 6 催化剂对水中溶解臭氧分解速率的影响

Fig. 6 Effects of catalyst on the decomposition rate of ozone in water

为了进一步证实上述结论, 实验中考察了叔丁醇(一种典型的 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂)对体系臭氧化效率的影响, 实验结果如图 7 所示. 叔丁醇的加入显著降低了臭氧化苯乙酮的降解速率, 由实验结果计算得到加入叔丁醇前后 $\text{CuO-Ru/Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧化降解苯乙酮的表观反应速率常数 k_{obs} 分别为 $9.91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 作为一种典型的羟基自由基猝灭剂, 叔丁醇有效终止了催化剂所引发的自由基链反应, 从而降低了催化臭氧化体系对苯乙酮的去除率^[25]. 综合以上实验结果, $\text{CuO-Ru/Al}_2\text{O}_3$

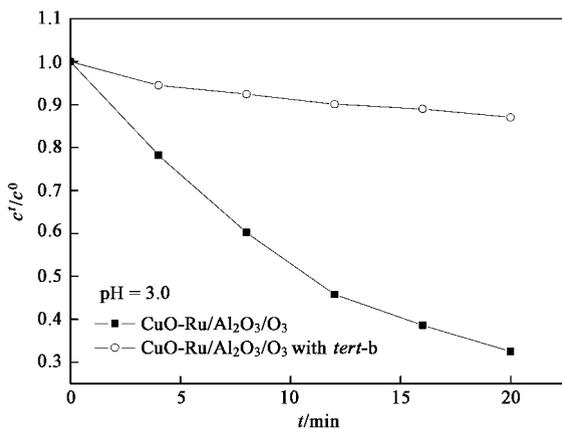


图 7 叔丁醇对苯乙酮降解效果的影响

Fig. 7 Effects of tert-butanol on the degradation efficiency of acetophenone

在催化臭氧化降解苯乙酮的过程中遵循 $\cdot\text{OH}$ 的氧化机制.

3 结论

(1) 在臭氧化降解苯乙酮过程中, $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO-Ru/Al}_2\text{O}_3$ 均显示了一定的催化臭氧化活性. 与 $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{CuO-Ru/Al}_2\text{O}_3$ 具有更好的催化臭氧化活性.

(2) pH 值对 $\text{CuO-Ru/Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 降解苯乙酮的效率没有明显的影响, 但与单独臭氧化相比, 该催化体系更加适合在中性或酸性条件下应用.

(3) $\text{CuO-Ru/Al}_2\text{O}_3$ 对水中臭氧具有明显的催化分解活性, 其催化臭氧分解的速率常数达到 $2.58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 高于二次水中臭氧的分解速率常数 $1.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 叔丁醇的试验结果表明, $\text{CuO-Ru/Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 降解苯乙酮效率提高的主导因素是体系产生了高活性的 $\cdot\text{OH}$.

参考文献:

- [1] Hoigne J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: non-dissociating organic compounds [J]. Water Res, 1983, 17(2): 173-183.
- [2] Hoigne J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II: dissociating organic compounds [J]. Water Res, 1983, 17(2): 185-194.
- [3] Álvarez P M, Beltrán F J, Pocostles J P, et al. Preparation and structural characterization of $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the ozonation of pyruvic acid [J]. Appl Catal B: Environ, 2007, 72(3-4): 322-330.
- [4] Carbajo M, Beltrán F J, Medina F, et al. Catalytic ozonation of phenolic compounds: The case of gallic acid [J]. Appl Catal B: Environ, 2006, 67(3-4): 177-186.
- [5] Qu J H, Li H Y, Li H J, et al. Ozonation of alachlor catalyzed by $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ in water [J]. Catal Today, 2004, 90(3-4): 291-296.
- [6] Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catal Today, 1999, 53(1): 61-72.
- [7] Kasprzyk-Hordern B, Ziolk M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 46(4): 639-669.
- [8] Gracia R, Corts S, Sarasa J, et al. TiO_2 -catalysed ozonation of raw Ebro river water [J]. Wat Res, 2000, 34(5): 1525-1532.
- [9] Beltrán F J, Rivas F J, Ramon M E. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. homogeneous catalytic ozonation [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(14): 3210-3217.
- [10] Androzzzi R, Insoia A, Caprio V, et al. The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in

- aqueous solution [J]. Appl Catal A : Gen , 1996 , **138**(1) : 75-81.
- [11] Beltrán F J , Rivas F J , Ramon M E. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. heterogeneous catalytic ozonation [J]. Ind Eng Chem Res , 2003 , **42**(14) : 3218-3224.
- [12] Lin J J , Kawai A , Nakajima T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone [J]. Appl Catal B : Environ , 2002 , **39**(2) : 157-165.
- [13] Fu H X , Karpel N , Legube B. Catalytic ozonation of chlorinated carboxylic acids with Ru/CeO₂-TiO₂ catalyst in the aqueous system [J]. New J Chem , 2002 , **26**(11) : 1662-1666.
- [14] 周云瑞,祝万鹏,刘福东,等. Ru/Al₂O₃ 催化臭氧氧化降解邻苯二甲酸二甲酯活性研究[J]. 中国给水排水, 2006 , **12**(增刊) : 440-445.
- [15] Gallezot P , Chaumet S , Penrard A , *et al.* Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts [J]. J Catal , 1997 , **168**(1) : 104-109.
- [16] Cripps R E , Trudgill P W , Whateley I G. The metabolism of 1-phenylethanol and acetophenone by nocardia T5 and an arthrobacter species [J]. Eur Biochem , 1978 , **86**(1) : 175-186.
- [17] Alexieva Z , Gerginova M , Zlateva P , *et al.* Monitoring of aromatic pollutants biodegradation [J]. Biochem Eng J , 2008 , **40**(2) : 233-240.
- [18] Bader H , Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. Water Res , 1981 , **15**(4) : 449-456.
- [19] Pires M , Carvalho L R F. An artifact in air carbonyls sampling using C₁₈ DNP-coated cartridge [J]. Anal Chim Acta , 1998 , **367**(1-3) : 223-231.
- [20] 童少平. 臭氧及催化臭氧氧化降解磺基水杨酸和丙酸[D]. 杭州: 浙江大学, 2001. 82-101.
- [21] Kasprzyk B , Ziolk M , Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Appl Catal B : Environ , 2003 , **46**(4) : 639-669.
- [22] Tomiyas H , Fukutomi H , Gordon G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution [J]. J Phys Chem , 1985 , **24**(1) : 2962-2966.
- [23] 马军,张涛,陈忠林,等. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨[J]. 环境科学, 2005 , **26**(2) : 78-82.
- [24] Benitez F J , Real F J , Acero J L , *et al.* Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters : Rate constants and model predictions [J]. Water Res , 2007 , **41**(18) : 4073-4084.
- [25] 隋铭皓,马军. 臭氧/活性炭对硝基苯的去除效果研究[J]. 中国给水排水, 2001 , **7**(10) : 70-73.