

Ti-Ce 系列催化剂上乙酸的催化湿式氧化反应

蒋展鹏, 付宏祥, 谭亚军(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: jzp@mail.tsinghua.edu.cn)

摘要:采用 Ti-Ce 系列湿式氧化催化剂, 研究模型反应物乙酸在催化湿式氧化反应中的动力学影响因素以及反应过程产物。结果表明, 乙酸的催化湿式氧化受到催化剂用量、反应温度、反应体系酸度以及氧分压的影响较大。当反应温度 230 ℃, 氧分压 2 ~ 2.5 MPa, 催化剂量 5g/L, 反应液初始 pH3.0 时, 反应 1h 后即可使乙酸浓度(以 COD 计)去除率在 90% 以上。通过离子色谱, 检测了反应过程中的甲酸中间体, 结果表明, 催化剂的存在不仅加速了湿式氧化反应速率, 而且也改变了反应历程。

关键词:钛-铈; 催化湿式氧化; 乙酸; 甲酸

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-04-0054

The Catalytic Wet Air Oxidation Reaction of Acetic Acid with Ti-Ce Series Catalyst

Zhanpeng Jiang, Hongxiang Fu, Yajun Tan(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China E-mail: jzp@mail.tsinghua.edu.cn)

Abstract: The influence factors and reaction mechanism during the catalytic wet air oxidation of acetic acid with Ti-Ce series catalyst was investigated in this paper. The results show that the reaction was influenced by the catalyst load, the reaction temperature, the pH of the reaction system and the partial pressure of oxygen. More than 90% removal efficiency of acetic acid (as COD) can be obtained at the reaction conditions as follow: temperature 230 ℃, oxygen partial pressure 2 ~ 2.5 MPa, catalyst amount 5g/L, initial pH of the system 3.0 and reaction time 1h. With Ion Chromatography, the formic acid formed during the reaction process was detected. The formic was found during the wet air oxidation of acetic acid in the absence of catalyst, but can not be detected during the catalytic wet air oxidation process with Ti-Ce catalyst. It means that the presence of catalyst in the system not only improve the removal efficiency, but also change the oxidation pathway.

Keywords: Titanium-Cerium; catalytic wet air oxidation; acetic acid; formic acid

借助于催化剂, 催化湿式氧化可以实现有机污染物的氧化降解, 而且大大降低反应的温度与压力, 不仅降低能耗, 也使得工业应用成为可能, 为高浓度难生物降解的有机废水提供了一种有效的新型处理技术^[1~4]。催化剂是催化湿式氧化技术的核心。目前研究较多的湿式氧化催化剂包括贵金属类催化剂和过渡金属氧化物催化剂。但前者成本较高, 后者溶出严重, 使得催化剂流失, 并对出水造成二次污染, 这些都影响到废水处理的实际应用。因此, 研制与开发新型高效、稳定廉价的湿式氧化催化剂势在必行。

以往许多研究均表明, 在有机物中, 有机酸一般较难湿式氧化, 其中以乙酸为最难。乙酸是众多大分子有机物湿式氧化过程中的主要中间

产物^[1,5], 它的进一步氧化成为许多湿式氧化过程中的限制步骤。目前大多研究者都认为应该以乙酸为湿式氧化的模型反应物, 作为催化剂制备、筛选和优化的探针^[1,5~8]。另外, 从理论上讲, 通过乙酸催化湿式氧化筛选出的催化剂对其它有机物的催化湿式氧化可具有一定的普遍性, 也为实际有机废水处理提供了一定的研究基础。

本文主要利用本研究组研制的一种高效稳定廉价的稀土基非贵金属 Ti-Ce 催化剂^[9], 研究了乙酸在其上的催化湿式氧化反应动力学影

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目

作者简介: 蒋展鹏(1938~), 男, 教授, 主要研究方向为水处理工程。

收稿日期: 2001-02-19; 修订日期: 2001-04-05

响因素以及反应机理.

1 实验部分

(1) 催化剂制备 采用共沉淀法制备 Ti-Ce-Bi 3 组分复合氧化物催化剂(以下简称 TCB 催化剂),首先将其各自盐的溶液混合,滴入氨水溶液产生相应沉淀,在一定温度下老化一定时间,干燥后焙烧即得到催化剂.催化剂以粉末形式加入反应体系进行催化反应.

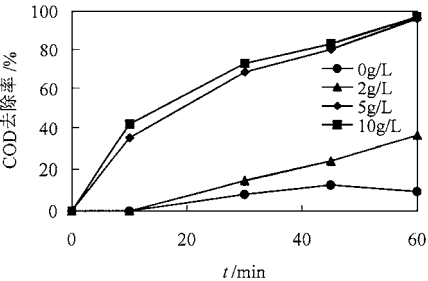
(2) 反应评价系统 催化湿式氧化反应在威海化工机械厂生产的 GS-0.5 型磁力搅拌高压釜内进行,其有效容积 500 ml,最高工作压力 10 MPa,最高工作温度 300 ℃.首先加入一定量处理水样,加入适量的催化剂,在氮气保护下升温,至设定温度时,充入一定压力的氧气,开始搅拌计时反应,定时取样分析.乙酸配水 COD 约 5000 mg/L,反应体积 250 ml.

(3) 分析项目 将所取水样高速离心分离,取其上清液测定 COD.采用河北承德华通环保仪器厂生产的 TL-1 A 型污水 COD 测定仪,比色采用 721 分光光度计.COD 最佳测量范围 100 ~ 600 mg/L.

2 结果与讨论

2.1 乙酸催化湿式氧化的影响因素

(1) 催化剂用量 考察了催化剂用量对乙酸催化湿式氧化反应的影响,结果如图 1 所示.由图 1 可看出,随着催化剂用量增加,反应效率也增加,但催化剂有一最佳用量约 5 g/L 左右,

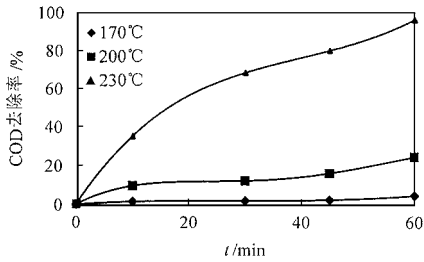


温度 230 ℃ 压力 6 ~ 7 MPa 氧分压 2 ~ 2.5 MPa
乙酸溶液的初始浓度(以 COD 计)5000 mg/L
初始 pH 值 3.0 反应时间 1 h 反应溶液体积 250 ml

图 1 TCB 催化剂用量对乙酸湿式氧化模型反应的影响
Fig.1 Influence of the TCB catalyst amount on the CWA0 efficiencies of acetic acid as model reactant

以下实验均采用此用量.

(2) 温度 温度是湿式氧化反应过程中最主要的影响因素.本研究考察了采用 TCB 催化剂,反应体系温度对乙酸催化湿式氧化反应的影响(如图 2),可以看出,温度变化对乙酸氧化影响极大,随着反应温度从 230 ℃降到 200 ℃,乙酸的催化湿式氧化效率急剧减小.



压力 6 ~ 7 MPa 氧分压 2 ~ 2.5 MPa
乙酸溶液的初始浓度(以 COD 计)5000 mg/L
催化剂量 5 g/L 反应溶液体积 250 ml 初始 pH 值 3.0

图 2 不同反应温度下 TCB 催化剂上的乙酸催化湿式氧化反应

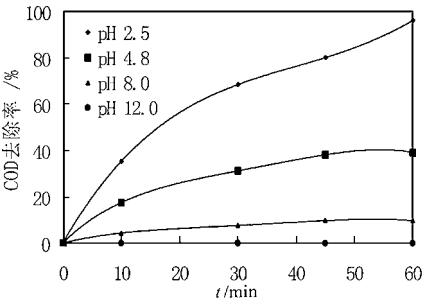
Fig.2 CWA0 of acetic acid with TCB catalysts at different reaction temperatures

对于湿式氧化处理工艺,提高反应温度是提高处理效率的最佳方法.但同时应考虑到提高温度带来的诸如反应器造价昂贵、工艺流程复杂、安全性降低等问题,在工程应用中应综合考虑多方面因素选择合理经济的反应温度.

(3) 酸度 选择 5 g/L 催化剂用量与 230 ℃反应温度,考察了体系酸度对乙酸催化湿式氧化的影响.从图 3 可以看出,随着反应体系 pH 值增加,乙酸的催化湿式氧化效率下降,当体系 pH 上升至碱性时,乙酸几乎没有发生氧化.这一结果说明,乙酸的湿式氧化在酸性条件下便于进行,而碱性体系中,乙酸形成了乙酸根离子,进行湿式氧化更加困难.

这一结果也进一步解释了有机物在酸性体系中更容易被湿式氧化的原因.由前面叙述可知,有机物的湿式氧化过程中,乙酸是主要的中间产物.在酸性体系中,所生成的乙酸中间体以乙酸分子存在,利于进一步的氧化;而在碱性条件下,生成的乙酸中间体主要以乙酸根离子存

在,不利于氧化的深入进行.因此,在酸性体系中有有机物的催化湿式氧化效果要高于碱性体系中的氧化效果.然而,在酸性体系中,对催化剂的稳定性则有更高的要求.另外,在高温下的酸性体系对湿式氧化的反应装置也会有更高的要求,必须采用防腐蚀材料.因此,选择合适的反应体系酸度,需结合反应效率以及处理系统的难易程度统一考虑.



温度 230 ℃ 压力 6 ~ 7 MPa 氧分压 2 ~ 2.5 MPa
乙酸溶液的初始浓度(以 COD 计)5000 mg/L
催化剂量 5g/L 反应溶液体积 250 ml
图 3 不同初始 pH 条件下 TCB 催化剂上
乙酸的催化湿式氧化

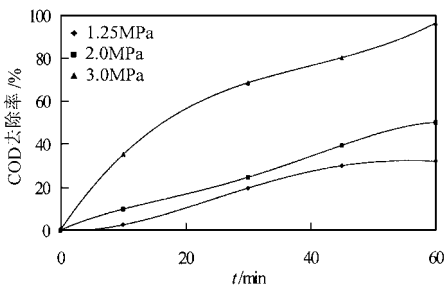
Fig.3 CWAO of acetic acid with TCB catalysts at
different initial system pH

(4) 氧分压 作为反应体系中氧化剂的氧气,其压力的变化必然影响到底物的氧化效果,图 4 为 3 种不同氧分压条件下乙酸体系在酸性条件的催化湿式氧化效果.结果表明,反应压力越大,反应效果越好;但是在低压范围内,系统总压力对氧化反应影响不显著.

2.2 乙酸氧化中间体检测

为了进一步了解乙酸湿式氧化以及催化湿式氧化的反应机理,本研究采用高压液相色谱技术,考察了乙酸分别在湿式氧化以及在催化湿式氧化过程的中间产物.由表 1 可以看出,在没有催化剂存在的湿式氧化过程中,检测到了甲酸成分,并随着反应进行,甲酸浓度略有增加但变化不大.这说明,反应中有甲酸作为中间产物生成,并有相应程度的积累,表明即使在较高的湿式氧化反应温度下,甲酸的氧化也不是很快就能完成的.而且说明乙酸的氧化过程

极其缓慢,从而造成积累的甲酸浓度变化不大.



温度 230 ℃ 压力 6 ~ 7 MPa
乙酸溶液的初始浓度(以 COD 计)5000 mg/L
反应溶液体积 250 ml 初始 pH 值 3.0 催化剂量 5g/L
图 4 不同氧分压条件下 TCB 催化剂上乙酸的催化湿式氧化

Fig.4 CWAO of acetic acid with TCB catalysts at
different initial oxygen pressure

表 1 无催化剂存在下乙酸湿式氧化过程中
的甲酸中间体浓度¹⁾

Table 1 The concentration of the formic acid as
the intermediate during the WAO process of
acetic acid in the absence of catalysts

反应时间 / min	甲酸浓度 / mg·L ⁻¹	乙酸浓度 / mg·L ⁻¹
10	328	4867
30	355	4763
45	359	4653
60	388	4447

1) 反应条件:催化剂量 5g/L,其它同图 1 注

而当采用 Ti-Ce 系列催化剂后,在乙酸的催化湿式氧化反应过程中,随着反应时间变化,只检测到乙酸浓度的减少,却没有检测到甲酸的存在(表 2).这一结果说明,在催化湿式氧化中,乙酸氧化较为完全,在反应中,没有中间体甲酸生成而直接氧化生成 CO₂ 和 H₂O;或者,由于催化剂的存在,乙酸氧化生成的甲酸很快便进一步氧化,不在体系中积累.由上述结果可以看出,催化湿式氧化过程不仅加速了反应速率,同时也改变了湿式氧化反应的历程,使得底物的氧化更完全,更有利于废水中有机物的降解消除.

3 小结

采用 TCB 催化剂,研究了乙酸催化湿式氧

表 2 TCB 催化剂存在下乙酸湿式氧化反应中间体浓度¹⁾
Table 2 The intermediates concentration during the CWAO
process of acetic acid with TCB as the catalyst

反应时间 / min	甲酸浓度 / mg·L ⁻¹	乙酸浓度 / mg·L ⁻¹
10	28	3476
30	未检出	2022
45	未检出	1106
60	未检出	311

1) 反应条件同表 1.

化反应中催化剂用量、体系温度、酸度以及氧分压各因素的影响. 通过对乙酸反应中间产物的检测, 表明催化剂的存在不仅增加了反应速率, 提高了氧化效率, 而且也改变了催化氧化的反应历程.

参考文献:

1 Seiichiro Imamura. Catalytic and noncatalytic wet oxidation. Ind. Eng. Chem. Res., 1999, **38**: 1743 ~ 1753.
2 Yurii I Matatov-Meytal, Moshe Sheintuch. Catalytic abatement of water pollutants. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, **37**: 309 ~ 326.

3 Luck F. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. Catalysis today, 1996, **27**: 195 ~ 302.
4 宾月景等. 催化湿式氧化处理 H⁺酸溶液的反应动力学. 环境科学, 2001, **21**(3): 77 ~ 80.
5 Foussard Jean-Noel, Debellesfontanine Hubert, Besombes-Vailhe Jean. Efficient elimination of organic liquid wastes: wet air oxidation. J. Environ. Eng., 1989, **115**(2): 367 ~ 385.
6 Leitenburg Carla de et al. Wet Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Doped Cerium. Applied Catalysis B: Environmental, 1996, **11**: 29 ~ 35.
7 Gallezot Pierre, Chaumet Stephane, Perrard Alain, Isnard Pascal. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts. J. Cata., 1997, **168**: 104 ~ 109.
8 Barbier J Jr, Delanoe F, Jabouille F, Duprez D, Blanchard G, Isnard P. Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts. J. Cata., 1998, **177**: 378 ~ 385.
9 付宏祥, 蒋展鹏, 谭亚军. 以乙酸为模型反应的 Ti-Ce 复合氧化物湿式氧化催化剂研制. 催化学报, 2000, **4**: 375 ~ 377.

中国科技期刊(环境科学类)引证报告——影响因子排序表(2000 年度)¹⁾

名次	期刊名称	影响因子	总被引频次	名次	期刊名称	影响因子	总被引频次
1	环境科学	0.724	948	16	环境工程	0.353	234
2	中国环境科学	0.721	642	17	生态学杂志	0.302	360
3	自然资源学报	0.619	275	18	化工环保	0.298	175
4	中国环境监测	0.585	198	19	资源科学	0.296	183
5	环境科学研究	0.548	231	20	上海环境科学	0.287	390
6	环境科学学报	0.540	535	21	电镀与环保	0.284	134
7	工业水处理	0.510	384	22	农村生态环境	0.272	113
8	应用生态学报	0.506	586	23	城市环境与城市生态	0.240	111
9	生态学报	0.477	820	24	环境与健康杂志	0.226	153
10	水处理技术	0.435	345	25	四川环境	0.172	49
11	环境污染与防治	0.421	263	26	重庆环境科学	0.163	122
12	海洋环境科学	0.407	203	27	环境保护科学	0.157	48
13	长江流域资源与环境	0.402	120	28	工业用水与废水	0.020	4
14	环境科学与技术	0.380	118	29	J OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	0.013	15
15	农业环境保护	0.358	237	30	环境污染治理技术与设备	0.000	2

1) 中国科学技术信息研究所, 中国科技期刊引证报告, 2001-11.