

文章编号: 0253-9837(2000)04-0375-03

以乙酸为模型反应物的 Ti-Ce 复合氧化物湿式氧化催化剂的研制*

375-377

付宏祥, 蒋展鹏, 谭亚军
(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)0643.96
X703② 关键词: 氧化钛, 氧化铈, 复合氧化物催化剂, 乙酸, 催化湿式氧化
中图分类号: O643/X7 文献标识码: A 废水处理

催化湿式氧化 (catalytic wet air oxidation, CWAO) 为高浓度难降解有机废水提供了一种有效可行的处理技术^[1-8], 它可使难降解有机物分子在相对较低的反应温度与压力下降解矿化或生成易生物处理的小分子有机物。由于能耗降低, CWAO 在工业上可望得到广泛应用。研制高效稳定的催化剂是 CWAO 技术的关键。在催化剂研制中, 模型反应的选择至关重要。以往的研究表明^[1], 乙酸很难被氧化, 是许多大分子有机物和废水氧化过程的中间产物, 乙酸的进一步氧化成为湿式氧化过程中的限制步骤, 而乙酸的进一步湿式氧化可以提高废水处理的效率。所以, 湿式氧化催化剂的研制大都以乙酸作为模型反应物^[1]。

在乙酸 CWAO 催化剂中, 曾研究过过渡金属氧化物^[9-12] 以及贵金属催化剂^[13-17]。CWAO 作为废水处理工艺, 其经济效益微薄, 采用昂贵的贵金属催化剂必然会影响到其广泛应用。因此研制开发高效廉价的非贵金属催化剂是十分必要的。

在研究过的非贵金属催化剂中, 对乙酸 CWAO 具有较好催化氧化效果的包括 Co-Bi^[9], Mn-Ce^[10], Cu-Mn-Fe^[11] 和 Ce-Zr-Cu/Mn^[12] 等复合氧化物。但是, 这些催化剂均含有易于溶出的组分如 Co, Mn, Cu 和 Fe 等, 组分溶出妨碍了这些催化剂在湿式氧化处理过程中的使用。因此研究制备高活性、不溶出、稳定的非贵金属催化剂具有重要意义。

由于稀土元素在催化过程中表现有较高的活性与稳定性, 而且稀土在我国具有较大的储量, 为了避免采用贵金属与溶出组分, 本文研制了以稀土为主要成分, 以乙酸为模型反应物的高效、稳定、廉价的新型稀土基 CWAO 催化剂。结果表明, 这种催化剂的催化活性较高, 在使用中性能稳定。

1 实验部分

1.1 催化剂制备 采用共沉淀法和浸渍法制备复合氧化物催化剂。原料均为分析纯试剂, 其中, 硝酸铋以浓硝酸溶解。以氨水做沉淀剂, 将三种组分的混合液滴加到氨水中, 在室温下沉淀。将此沉淀混浊液转移至 333 K 水浴中老化 4 h 后, 以 1 L 去离子水离心洗涤至中性。取出沉淀, 在 383 K 的空气气氛中干燥 12 h, 然后于空气气氛中相应温度下焙烧 4.5 h, 取出研磨即得。

1.2 乙酸湿式氧化反应评价 采用静态釜式反应器, 有效容积 500 ml。加入一定量初始 COD 为 5 000 mg/L 的乙酸配水溶液及一定量粉末催化剂, 封闭反应器, 在氮气保护下升温至设定温度, 充入过量的氧气, 同时打开搅拌器, 开始反应并计时。反应一定时间后, 通过取样头取出一定量反应液, 离心分离催化剂, 将上层清液用于体系 COD 以及溶出离子浓度的测定。

1.3 分析与催化剂表征 采用 TL-1A 型 COD 速测仪测定反应上层清液的 COD 值。以 COD 值的变化表示催化剂活性。以电感耦合等离子体技术 (ICP-MS) 测定 Ti, Ce 和 Bi 等溶出离子的浓度, 所用仪器为 ARL 3520 ICP-MS。采用氮吸附法测定催化剂的比表面积, 仪器为 QUANTSORB 比表面计。X 射线衍射仪为 D/max-RB 型, 真空度 1 μPa, 电压 < 40 kV, 电流 < 100 mA。

2 结果与讨论

表 1 为不同催化剂在乙酸湿式氧化反应中的催化活性。可以看出, 在没有催化剂存在时, 乙酸在 503 K 下的湿式氧化效率很低, 经过 1 h 反应后, 乙酸没有发生明显转化。这与以往的研究结果相吻

收稿日期: 1999-11-22。第一作者: 付宏祥, 1972 年生, 博士后。

联系人: 蒋展鹏。Tel: (010)62784527; E-mail: zwj-den@mail.tsinghua.edu.cn。

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目 (96-909-05-02-02)、中国博士后基金资助项目。

* 1999 届本科毕业生苏飞和彭勇参加了部分研究工作。

合. Ti-Ce(1:5)复合氧化物催化剂对乙酸的湿式氧化具有明显的催化效果. 对其掺杂少量的 Bi 后, 湿式氧化活性得到进一步提高. 采用 Ti-Ce-Bi 复合氧化物催化剂, 经过 1 h 反应, 乙酸溶液的 COD 由初始的 5 000 mg/L 降到 200 mg/L 以下. XRD 表征结果表明, Ti-Ce-Bi 催化剂中主要的晶相组成为 TiO_2 和 CeO_2 .

表 1 Ti-Ce 复合氧化物催化剂上乙酸的催化湿式氧化反应活性
Table 1 Catalytic wet air oxidation (CWAO) of acetic acid on Ti-Ce complex oxide catalysts

Catalyst (molar ratio)	COD removal efficiency (%)
No catalyst	5
TiO_2	8
CeO_2	27
ZrO_2	12
Ti-Ce(1:1)	36
Ti-Ce(1:3)	41
Ti-Ce(3:1)	20
Ti-Ce(1:5)	73
Zr-Ce(1:5)	56
Ti-Ce-Bi(1:5:0.25)	96
Zr-Ce-Bi(1:5:0.25)	86
Bi/Ti-Ce(0.25:1:5)	87

Reaction conditions: temperature: 503 K; pressure: 6~7 MPa; oxygen partial pressure: 2~2.5 MPa; initial COD of acetic acid solution: 5 000 mg/L; catalyst amount: 6 g/L; reaction time: 1 h; volume of reaction solution: 250 ml. COD - chemical oxygen demand.

采用 ICP-MS 方法测定了 Ti-Ce-Bi(1:5:0.25) 复合氧化物催化剂在反应过程中的组分溶出浓度, 结果表明, 反应 1 h 后(反应条件与表 1 相同), 反应上层清液中溶出的 Ti, Ce 和 Bi 离子的浓度分别为 0.04, 0.1 和 0.01 mg/L, 均远小于 1 mg/L. 这说明 Ti-Ce-Bi 复合氧化物催化剂比较稳定, 在酸性湿式氧化体系中, 不会因发生组分溶出而影响催化剂活性以及对体系造成二次污染.

实验中还考察了 Ti-Ce-Bi 催化剂中 Bi 的含量对催化剂活性以及催化剂稳定性的影响. 从图 1 可以看出, 当 Bi 含量为 4% (摩尔分数) 即 Ti, Ce 和 Bi 三者比例为 1:5:0.25 时, 催化剂活性最佳, 当 Bi 含量进一步增大, 催化剂活性明显下降. Bi 含量对 Ti-Ce-Bi 催化剂稳定性影响的研究表明, 随着催化剂中 Bi 含量的增大, 体系中溶出的 Bi 量也增大, 当组分溶出造成显著的 Bi 污染时, 催化剂就不能继续使用了. 结合前面的结果可知, 对于活性最佳的 Ti-Ce-Bi(1:5:0.25) 催化剂, 由于 Bi 的含量较低, 其溶出量可以忽略不计. 因此以上结果说明, 制得的 Ti-Ce-Bi(1:5:0.25) 复合氧化物催化剂对乙酸的 CWAO 模

型反应具有很好的催化活性与稳定性.

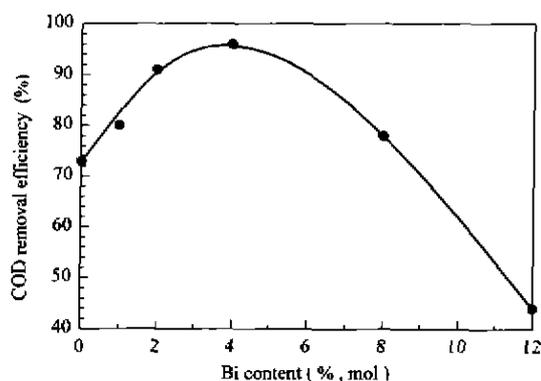


图 1 Bi 的含量对 Ti-Ce-Bi 催化剂反应活性的影响
Fig 1 Effect of Bi content on the reaction activity of Ti-Ce-Bi catalyst

The reaction conditions are the same as in Table 1.

焙烧温度对催化剂活性的影响主要是通过改变催化剂的比表面积而起作用的. 表 2 列出了不同焙烧温度下制得的 Ti-Ce-Bi(1:5:0.25) 复合氧化物催化剂的比表面积及其对乙酸 CWAO 模型反应的催化效率. 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积显著下降, 这主要是由于温度升高造成催化剂晶粒增大的缘故. 随着催化剂比表面积的下, 其催化活性也同时下降. 本研究选用在 623 K 空气气氛中焙烧 4.5 h 作为此三组分复合氧化物催化剂的焙烧条件.

表 2 不同焙烧温度下制备的 Ti-Ce-Bi(1:5:0.25) 催化剂的比表面积及对乙酸 CWAO 的催化活性

Table 2 Specific surface area and reaction activity of Ti-Ce-Bi(1:5:0.25) catalysts calcined at different temperatures

Catalyst	Calcination temperature ^a (K)	BET area (m ² /g)	COD removal efficiency ^b (%)
1	623	138	96
2	773	76	92
3	973	23	44

a. The catalysts were calcined in air for 4.5 h.

b. The reaction conditions are the same as in Table 1

以乙酸湿式氧化为模型反应的稀土类催化剂的研制结果表明, Ti-Ce-Bi 复合氧化物催化剂具有较好的催化活性, 并且在反应过程中性能稳定, 是一种有可能在高浓度难降解有机废水催化湿式氧化处理中得到应用的新型、高效、廉价和稳定的催化剂. 稀土 Ce 类材料作为催化剂的研究已有很多^[18~24]. CeO_2 具有晶格氧的稳定性, 由 Ce^{4+} 到 Ce^{3+} 的可变价使得 CeO_2 基催化剂具有很好的电子转移特性以及催化氧化活性. 通过对 CeO_2 掺杂可使其氧的储

备以及转移能力成倍提高,从而大大提高其催化氧化能力. 掺杂后,一些较小的离子代替了较大的 Ce^{4+} 离子的位置,产生空穴位,为晶格氧提供了较大的活动空间,提高了催化剂中晶格氧的活动与传输能力^[12]. Bi作为碱中心,其少量存在加强了Ti-Ce复合氧化物催化剂对乙酸的吸附,从而显著促进了催化活性,这一点,在早期的Co-Bi催化剂研究中已经得到证实^[9]. 另外,也有文献表明^[25], Bi_2O_3 是现有材料中氧离子活动能力最强的,这种强的氧活动能力使催化剂中的晶格氧及时参与反应. 但是,Bi含量进一步增大会使Ti-Ce催化剂表面形成过多的碱中心,反而阻碍了氧化反应的进行.

参 考 文 献

- 1 Imamura S. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**(5): 1743
- 2 Matatov-Meytal Y I, Sheintuch M. *Ind Eng Chem Res*, 1998, **37**(2): 309
- 3 Luck F. *Catal Today*, 1996, **27**(1-2): 195
- 4 Mishra V S, Mahajani V V, Joshi J B. *Ind Eng Chem Res*, 1995, **34**: 2
- 5 Levec J, Pintar A. *Catal Today*, 1995, **24**(1-2): 51
- 6 Donlagic J, Levec J. *Appl Catal B*, 1998, **17**(1-2): L1
- 7 江义, 于春英, 陈怡萱等. 环境科学 (Jiang Y, Yu Ch Y, Chen Y X et al. *Environ Sci*), 1990, **11**(5): 34
- 8 杜鸿章, 房廉清, 江义等. 水处理技术 (Du H Zh, Fang L Q, Jiang Y et al. *Technol Water Treat*), 1997, **23**(2): 83
- 9 Imamura S, Hirano A, Kawabata N. *Ind Eng Chem, Prod Res Dev*, 1982, **21**(4): 570
- 10 Imamura S, Doi A, Ishida S. *Ind Eng Chem, Prod Res Dev*, 1985, **24**(1): 75
- 11 尹玲, 张秋波, 李忠等. 环境科学 (Yin L, Zhang Q B, Li Zh et al. *Environ Sci*), 1986, **7**(3): 9
- 12 De Leitenburg C, Goi D, Primavera A et al. *Appl Catal B*, 1996, **11**(1): L29
- 13 Gallezot P, Chaumet S, Perrard A et al. *J Catal*, 1997, **168**(1): 104
- 14 Beziat J-C, Besson M, Gallezot P et al. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**(4): 1310
- 15 Klinghoffer A A, Cerro R L, Abraham M A. *Ind Eng Chem Res*, 1998, **37**(4): 1203
- 16 Klinghoffer A A, Cerro R L, Abraham M A. *Catal Today*, 1998, **40**(1): 59
- 17 Barbier J Jr, Delanoe F, Jabouille F et al. *J Catal*, 1998, **177**(2): 378
- 18 (苏)米纳切夫等著, 刘恒潜译. 稀土在催化中的应用. 北京: 科技出版社, 1987
- 19 De Leitenburg C, Trovarelli A, Zamar F et al. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, (21): 2181
- 20 Fornasiero P, Balducci G, Monte R D et al. *J Catal*, 1996, **164**(1): 173
- 21 Hori C E, Permana H, Ng K Y S et al. *Appl Catal B*, 1998, **16**(2): 105
- 22 Trovarelli A. *Catal Rev-Sci Eng*, 1996, **38**: 439
- 23 Zamar F, Trovarelli A, De Leitenburg C et al. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1995, (9): 965
- 24 Ozawa M, Kimura M, Isogai A. *J Alloys Comp*, 1993, **193**(1-2): 73
- 25 Switzer J A, Shumsky M G, Bohannon E W. *Science*, 1999, **284**(5412): 293

Preparation of Ti-Ce Complex Oxide Catalysts for Wet Air Oxidation with Acetic Acid as Model Reactant

FU Hongxiang, JIANG Zhanpeng, TAN Yajun

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ti-Ce complex oxide catalysts for catalytic wet air oxidation of acetic acid as model reactant were prepared by coprecipitation and impregnation methods. The catalysts are very stable during the reaction. The presence of Bi as base center has promotion effect on the catalyst activity. The optimal Bi content is about 4% (molar fraction). With the increase of calcination temperature, the BET surface area of the catalysts is decreased and so is the activity of the catalysts. The activity of the catalysts and the Bi effect are discussed based on the reference results.

Key words: titanium dioxide, cerium dioxide, complex oxide catalyst, catalytic wet air oxidation, acetic acid

(Ed LYX)