

Ru, CeO₂, MnO₂/TiO₂ 新型 CWO 催化剂的研制*

李自弘, 涂学炎, 杨中民, 张世鸿, 金胜, 白云, 沈富昆

(云南大学 化学与材料工程学院化学系, 云南 昆明 650091)

摘要: 制备了载体为 TiO₂, 活性组分为 Ru ($w = 0.5\%$) 和 Ce, Mn 的氧化物的催化湿式氧化法催化剂. 制备中运用了 Ce, Mn 硝酸盐对载体的浸渍法预处理和表面纳米化技术的组合. 研究了对模拟废水的催化湿式氧化分解的催化活性, COD 去除率近 70%, NH₃-N 去除率 87.9%.

关键词: 催化湿式氧化; 浸渍法制备催化剂; 表面纳米化

中图分类号: X 703.5 文献标识码: A 文章编号: 0258-7971(2005)02-0152-05

湿式氧化(WO)首先由 Zimmermann^[1] 在 1958 年用于研究纸浆废液的处理, 它是在 100~300 °C, 1~20 MPa 的高压氧气或空气条件下使废水中的有机污染物在溶液相中直接氧化降解, 从而达到去除污染物的目的. 对于高浓度、有毒、有害的有机废水, 生物方法难于处理, 其他传统的物理、化学及其组合技术也难以或无法满足净化处理的技术和经济要求. 这一类废水的处理是现阶段国内外环境保护技术研究的一个热点课题. WO 对这一类废水的处理显示了相当的实用价值. 它已被成功地用于处理污泥、造纸制浆废水、石油化工和焦化废水等, 成为国际上公认的处理高浓度生物难降解有机废水的一种有效方法. 但是, 由于该法在高温、高压下操作, 所需设备投资较大, 运行条件苛刻等缺点, 使它在实际应用中受到限制.

近年来, 配合使用催化剂的催化湿式氧化法(CWO), 由于在降低反应温度、压力和缩短反应停留时间以及能达到较高的处理效果上显示了良好的势头, 受到了广泛的重视与研究^[2-9]. CWO 的核心是催化剂的制备技术. 目前, 已用作 CWO 催化剂的有贵金属^[6,7]、过渡金属氧化物或复合氧化物^[8,9]等, 且大多处于实验室探索阶段. CWO 技术在工业应用上, 以日本大阪煤气公司开发的相关技术较为成熟. 目前在我省所引进的日本这一技术

中, 其催化剂 $w(\text{Ru}) \sim 2\%$. 在相同的处理条件下, COD_{Cr} 去除率 $\geq 80\%$. 本文着眼于工业应用的 CWO 催化剂, 探索研制高效、经济的催化剂的可行方法, 用 TiO₂ 载体, 先用非贵金属 Ce 和 Mn 的硝酸盐溶液通过浸渍法预处理, 然后表面纳米化, 再负载贵金属 Ru, 可使贵金属 Ru 的质量分数降至 0.5%. 该催化剂在 CWO 处理中仍有相当的催化活性, 对丁二酸模拟废水的 COD_{Cr} 去除率可达 70%.

在催化剂制备中应用了纳米化技术进行载体的表面改性(修饰). 当前, 纳米化技术在工业催化剂制备中的应用是一个重要方向. 通过纳米化, 载体有更大的比表面积, 更适宜的表面结构, 更利于活性金属的分散、稳定, 因此被认为是一条提高催化剂活性, 减小活性金属用量的有效途径. 纳米化可区分为 2 类, 即传统载体表面的纳米化和纳米材料的载体. 对异相催化剂说, 表面纳米化更合理和科学. 表面纳米化有 2 种途径, 一是制造纳米粒子的溶胶经过调配, 浸渍在传统载体上, 通过控制干燥、焙烧、氧化分解等达到表面纳米化; 二是通过用调配的纳米粒子的分散浆料进行吸附、涂敷、包覆等物理过程, 再控制干燥、焙烧等达到. 本研究使用较为简单的第 2 种途径. 实验表明, 收到了一定的效果.

* 收稿日期: 2004-02-23

基金项目: 云南省“十五”攻关资助项目(2001GG18).

作者简介: 李自弘(1947-), 男, 云南人, 副教授, 主要从事配位化学及环境催化方面的研究.

1 实验部分

1.1 催化剂制备 载体是在 TiO₂ 膏状原料中加入适当助剂, 经成形、干燥、焙烧等得到齿轮状中心空的柱体, 其轴向高 ≈ 3 mm, 齿状载面外接圆 $\varnothing \approx 3$ mm.

催化剂用浸渍法制备. ① 预处理: 用 Ce 和 Mn 的硝酸盐按 Ce/Mn 的一定比配制一定浓度的混合溶液, 加入适当助剂, 浸渍载体, 经旋转、热风吹至近干, 再干燥、焙烧得到预处理载体. ② 表面纳米化: 用自制的 TiO₂ 纳米粉末 (粒径 ~ 26 nm, $S_{\text{BET}} = 42 \text{ m}^2/\text{g}$) 适量, 分散于适量水中, 加入 TW-80, 放入一定量的由“①”得到的预处理载体或载体, 旋转中热风吹至近干, 干燥、焙烧. ③ 金属 Ru 的负载: 按 $w(\text{Ru}) = 0.5\%$ 的比例计算配制一定浓度的 RuCl₃ 溶液浸渍“①”的预处理载体或载体, 或者与“②”结合同步完成. 旋转中热风吹至近干, 干燥, 一定温度下 H₂ 还原 2 h, 最后得到催化剂^[10].

1.2 载体和催化剂表征方法 抗压强度 (N/颗): 采用大连智能试验机厂的 ZQJ 智能颗粒强度试验机测试, 按 30 颗平均值给出; 比表面积、总孔体积、平均孔径采用美国 ASAP-2000 型静态物理吸附仪测定; 表面形貌: 采用 JEM-1200EX 型电镜, TEM 方式, 120.60 kV 下观察摄片; 晶体结构: 采用日本理学电机公司 3015 型 X 射线荧光光谱仪测试, 测试条件: Cu 靶, 管电压 35 kV, 管电流 20 mA, 单色器石墨.

1.3 催化剂活性评价方法

1.3.1 仪器与试剂 评价使用的反应釜为大连通达反应釜厂 CJE-0.25 L 高压反应釜, 1Cr18Ni9Ti 不锈钢材质, 容积 250 mL, 设计温度 350 °C, 控温精度 ± 3 °C, 设计压力 22 MPa, 搅拌力矩 120 N·cm⁻¹, 加热功率 0.8 kW. 釜盖上搅拌器轴端拆去搅拌桨改装为不锈钢扁圆柱形; 表面多孔催化剂盒; 浙江象山县石浦海天电子仪器厂 pHs-2TC

(0.01 级) 精密数显酸度计.

模拟废水: 用 A. R. 级丁二酸 7.40 g 和硫酸铵 28.3 g 加蒸馏水 1 L 配制, $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}}) = 7000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) = 6000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3.2 催化剂活性评价方法 模拟废水 80.0 mL 用固体 NaOH 调节 pH 到 11.00, 装入反应釜中, 催化剂 8.00 g 装入小盒内. 盖好密封, 由空气钢瓶加空气至初始压力 4.2 MPa. 在搅拌转速 800 r/min 下, 升温至 250 °C 记时, 反应 0.5 h, 将反应釜从加热套中取出, 冷却后, 测定反应后溶液 pH 值, 适当稀释后按国标^[10-13] 测定溶液的 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$ 和 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$. $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 测定值对评价仅作参考使用. 催化剂活性则可由 COD 的去除率 η_{COD} 和一定程度参考 NH₃-N 的去除率 $\eta_{\text{NH}_3\text{-N}}$ 反映.

$$\eta_{\text{COD}(\text{NH}_3\text{-N})} = [\text{原 } \rho(\text{COD}/\text{NH}_3\text{-N}) - \text{后 } \rho(\text{COD}/\text{NH}_3\text{-N})] / \text{原 } \rho(\text{COD}/\text{NH}_3\text{-N}) \times 100\%$$

2 结果及讨论

2.1 载体及催化剂的表征结果 载体的抗压强度、比表面积、孔体积和平均孔径见表 1; 载体和经预处理、表面纳米化及负载 Ru 的催化剂的表面形貌和晶体结构可分别见图 1 的电镜透射照片和图 2 的 X 射线衍射图谱及表 2 中相关数据.

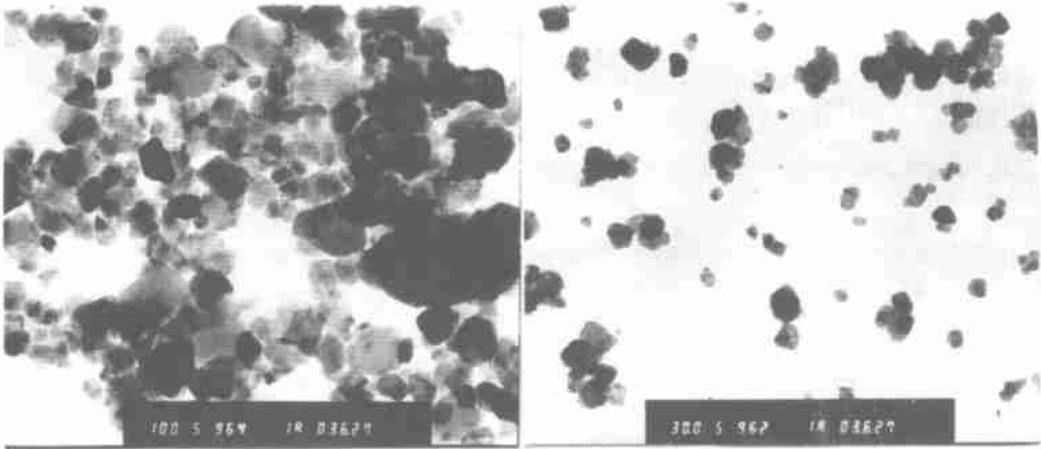
XRD 分析结果表明: 所用的 TiO₂ 载体主要以锐钛矿 (四方晶系) 存在. 少量以金红石 (四方晶系) 存在. 催化剂的活性组分, MnO₂ 以四方晶系存在, CeO₂ 以立方晶系存在, Ru 以六方晶系存在.

2.2 催化活性 对无催化剂 (WO 方式)、有催化剂以及催化剂制备过程中几个制备阶段的中间产品, 进行了相同条件下, 模拟废水的高压反应釜反应及 COD, NH₃-H 质量浓度测定, 结果经计算收集于表 3. 表中同项下有多个数据的指重复工作 (包括制备步骤的重复).

表 1 载体的表征结果

Tab. 1 Characteristics of support er

抗压强度/(N·颗 ⁻¹)		比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(mL·g ⁻¹)	平均孔径/nm
// 轴向	⊥ 轴向			
149	50	19	0.078	16.6



左: 载体 TiO_2 ($\times 10\,000$); 右: 催化剂 ($\times 30\,000$)

图 1 载体和催化剂的透射电镜图

Fig. 1 TEM photograph of supporter and catalyst (left: supporter; right: catalyst)

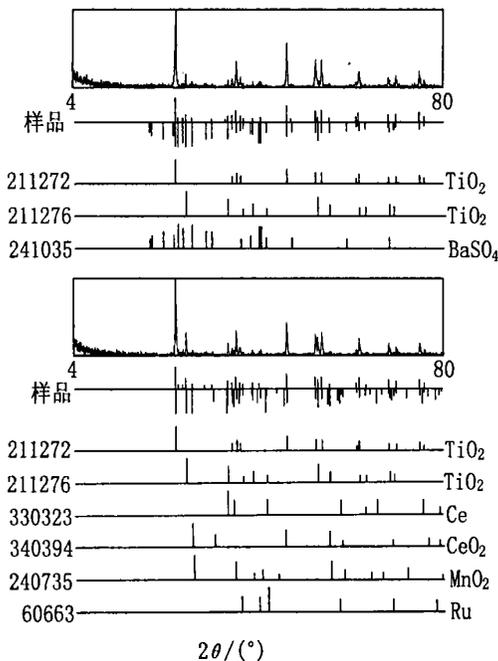


图 2 X 射线衍射图谱(上: 载体; 下: 催化剂)

Fig. 2 XRD spectra (up supporter; down catalyst)

由表 3 可见, 无催化剂的处理(WO 方式) 其 COD 和 NH_3 的去除效果都不能与有催化剂时的 CWO 方式相比, 特别是 η_{COD} , 两者相差很大. 这正是前已述及的 CWO 相对于 WO 的优势所在. 由于载体的高表面活性, 实验 2 的空白载体也呈现出了一定的催化反应效果. 对载体进行 Ce 和 Mn 硝酸盐的浸渍法预处理, 使催化活性得到较大提高, 有理由认为 Ce 和 Mn 的氧化物是催化剂活性组分, 见实验 3~ 5 中的与实验 1 相比. 因此该中间产品

实际上是 CeO_2 , $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂. 实验 3~ 5 中的 3 个催化剂, Ce, Mn 硝酸盐的浸渍液按 $w(\text{Ce}) = 0.5\%$, 1 和 2 以及从前期工作基础出发, 暂固定 $n(\text{Ce}): n(\text{Mn}) = 6:4$ 配制. 按 Ce 计算的质量分数与 η_{COD} 关系, 实验 4 的催化剂具有较小的活性组分负载量和较高的 η_{COD} , 因此以后的预处理都按实验 4 的方案 $w(\text{Ce}) = 1\%$ 进行. 按前确定的 $w(\text{Ce}) = 1\%$, 改变 Ce 与 Mn 的摩尔比, 得到另外 2 个催化剂即实验 6 中 $n(\text{Ce}): n(\text{Mn}) = 1:1$ 和实验 7 中 $n(\text{Ce}): n(\text{Mn}) = 7:3$ 与实验 4 有 3 组不同 $n(\text{Ce}): n(\text{Mn})$ 的催化剂活性数据, 相互比较实验 4、实验 6 或实验 7, 可确定 $n(\text{Ce}): n(\text{Mn}) = 6:4$ 为最好. 贵金属 Ru 作为催化剂活性组分地位亦不容置疑, 比较实验 10 与 2 便得到证实. 比较实验 8 与 2, 实验 9 与 4, 看出表面纳米化处理也带来一些增活. 这表明, 我们采用的通过物理过程表面纳米化对表面活性的提高有效果. 经过 Ce, Mn 硝酸盐浸渍预处理, 表面纳米化及负载 Ru 的催化剂实验 12 的 η_{COD} 已经接近或达到 70%.

3 结 论

制备贵金属 Ru 质量分数较低 (0.5%) 的 CWO 专用催化剂, 其中使用了 Ce, Mn 硝酸盐浸渍法预处理和表面纳米化处理. 各步处理都具有增加活性的作用, 两者组合所得的较好的催化剂对丁二酸-硫酸铵模拟废水的催化湿式氧化分解保有不低的催化活性. COD 去除率近 70%; $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率 87.9%.

表 2 载体和催化剂的成分(w/%)

Tab. 2 Crystalline Structure of supporter and catalyst

成分	锐钛矿	金红石	BaSO ₄	CeO ₂	MnO ₂	Ru	其他
载体	86.58	8.55	3.87				1.00
催化剂	82.74	12.63	2.13	3.14	2.64	< 0.50	1.00

表 3 催化效果对比

Tab. 3 Comparison of the catalytic effects

编号	催化剂组成	$\eta_{\text{COD}}/\%$	$\eta_{\text{NH}_3\text{-N}}/\%$
1	无(WO方式)	28.5, 27.9	60.7
2	空白载体 TiO ₂	33.9, 32.5	70.4
3	Ce, Mn- TiO ₂ (w(Ce) = 0.5%)	41.1, 40.3	78.0
4	Ce, Mn- TiO ₂ (w(Ce) = 1%)	46.8, 47.5	79.1
5	Ce, Mn- TiO ₂ (w(Ce) = 2%)	47.1, 47.0	78.7
6	Ce, Mn- TiO ₂ (n(Ce): n(Mn) = 1:1)	40.6, 43.3	
7	Ce, Mn- TiO ₂ (n(Ce): n(Mn) = 7:3)	34.5, 36.0	
8	TiO ₂ *	35.9, 35.2	73.8
9	Ce, Mn- TiO ₂ *	49.5, 50.8	80.6
10	Ru- TiO ₂	52.8, 54.5	82.6
11	Ru- [Ce, Mn- TiO ₂]	63.4, 65.0	87.1
12	Ru- [Ce, Mn- TiO ₂]*	68.7, 70.1, 67.9	87.9

* 表面纳米化处理

参考文献:

- [1] ZIMMERMANN F J. New waster disposal process[J]. Chem Eng, 1958, 56: 117.
- [2] 王永仪, 杨志华, 蒋展鹏, 等. 废水湿式催化氧化处理研究进展[J]. 环境科学进展, 1995, 3(2): 35—41.
- [3] 许景文. 湿式氧化法处理浓废液[J]. 环境污染与防治, 1990, 12(2): 17—20.
- [4] MISHRA V S, MAHAJANI V V, JOSHI J B, et al. Wet air oxidation[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(1): 2—48.
- [5] HARADA Y, TSUKUDA Y, YAMADA N, et al. Treatment of high concentration organic wastewater by a catalytic wet oxidation process[A]. IDA & WRPC world conference on desalination and treatment[C]. Japan: Yokohama, 1933.
- [6] QIN Jiang yan, ZHANG Qing lin, CHUANG Karl T. Catalytic wet oxidation of p chlorophenol over supported noble metal catalysts[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2001, 29: 115—123.
- [7] Delanoë F, Acedo B, Karpel Vel Leitner N, et al. Relationship between the structure of Ru/ CeO₂ catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 29: 315—325.
- [8] LIU Yan, LUO Meng fei, WEI Zhao bin, et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 29: 61—67.
- [9] Etanko Hocevar, Ursa Opara Krasovec, Boris Orel, et al. CWO of phenol on two oliferently prepared CuO - CeO₂ catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 28: 113—125.
- [10] 涂学炎, 张世鸿, 李自弘. 用于处理高浓度有机废水

的催化剂及制备方法[P]. 中国发明专利, 申请号: 02213891- 5. 解紫外分光光度法[S].

[11] GB 11914- 89, 水质化学需氧量的测定: 重铬酸盐法[S]. [13] 李自弘, 张琼芬, 涂学炎, 等. 碱性过硫酸钾快速消解的紫外分光光度法测定水质总氮[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2004, 26(Suppl.): 147- 149.

[12] GB 11894- 89, 水质总氮的测定: 碱性过硫酸钾消

The study of preparation Ru- CeO₂- MnO₂/ TiO₂ catalyst for catalytic wet air oxidation process

LI Zi hong, TU Xue yan, YANG Zhong mim, ZHANG Shi hong, JIN Sheng, BAI Yun, SHEN Fu kun
(College of Chemistry and Material Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: The study of preparation of Ru- CeO₂- MnO₂/TiO₂ catalyst for catalytic wet air oxidation process the catalyst in which active components were Ru(0.5%), Ce and Mn oxides supported on TiO₂ was prepared with technique of surface nanometerizing. The catalyst has been applied in catalytic wet air oxidation (CWO) process of simulated wastewater containing succinic acid and (NH₄)₂SO₄. It was found that its catalytic activity was acceptable by the dterminations of COD and T_N of the simulated wastewater. The ratio of removing COD was about 70%, and vatio of removing NH₃- N was 87.9%.

Key words: catalytic wet air oxidation; preparation catalyst; nanometerizing

* * * * *

(上接第 151 页)

Catalytic hydrogenation of nitrile rubber by rhodium complex of tri- (p- phenoxy- polyoxyethylene ether) - phosphine

YIN Hai- chuan¹, GAO Cheng- wei², TU Xue yan², LIN Qiang³

(1. Faculty of Land Resoure Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Chemistry Department, Yunnan University, Kumming 650091, China;
3. Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The water soluble ligand tri- (p- phenoxy- polyoxyethylene ether) - phosphine and it's rhodium complex was synthesized. The rhodium complex has been successfully used on the selective catalytic hydrogenation of nitrile- butadiene rubber (NBR), and the target product(HNBR) was obtained. The rate of hydrogenation of NBR reached 65.03%, the total recovery of metal rhodium from the water phase was more than 96% and no any rhodium was detected in HNBR (< 0.1 mg/kg). The fact shows that the phosphine rhodium complex is an efficient catalyst for the hydrogenation of NBR.

Key words: water-soluble phosphine ligand; tri- (p- phenoxy- polyoxyethylene ether) - phosphine; NBR; catalytic hydrogenation