

# Ru/ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> 催化剂催化 湿式氧化乙酸和苯酚的研究

王伟<sup>1</sup>, 王建兵<sup>2</sup>, 祝万鹏<sup>2\*</sup>, 杨少霞<sup>3,2</sup>, 何为军<sup>1</sup>, 陈迅<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084;

3. 华北电力大学 动力系, 北京 100022)

**摘要:** 采用共沉淀法制备了 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 颗粒载体, 利用浸渍法制备了 Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 颗粒催化剂, 采用 BET、XRD、SEM、TEM 等方法对其进行了结构表征, 测定了其催化湿式氧化乙酸的活性, 并以苯酚为模型物进行了动态试验. 结果表明, Zr 的添加抑制了 CeO<sub>2</sub> 晶粒的长大, 增加了催化剂的抗热性能. 当催化剂 Zr、Ce 摩尔比为 1: 9, 焙烧温度为 300 °C 时催化剂活性最高, 在 200 °C 和 4 MPa 下, 催化湿式氧化乙酸反应 120 min 后, COD 去除率可达 99%. 动态实验 100 h 内, 苯酚与 COD 的去除率都保持在 90% 以上, 催化剂具有很好的活性和稳定性.

**关键词:** 湿式氧化; 催化湿式氧化; 乙酸; Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 颗粒催化剂

**中图分类号:** O643.32

**文献标识码:** A

湿式氧化法(WAO)是一种对高浓度难降解有毒有害废水非常有效的处理工艺<sup>[1,2]</sup>, 典型工艺条件为温度 125 ~ 320 °C, 压力 0.5 ~ 20 MPa. 因此它对设备要求非常严格, 且能耗很大, 这就使其在实际应用中受到了很大的限制. 催化湿式氧化法(CWAO)是对传统湿式氧化法进行的改进, 通过添加催化剂, 降低反应的温度和压力.

研制高效稳定的催化剂是 CWAO 的关键. 在目前研制的催化剂中, 贵金属负载型催化剂由于其活性高, 稳定性好, 研究较多, 使用的贵金属主要有 Ru, Rh, Pt, Ir 等<sup>[3~7]</sup>, Ru 由于相对比较便宜, 活性较高, 稳定性好而应用较多. 目前公认比较稳定的载体有 ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, 其中 Ru/CeO<sub>2</sub> 的活性要高于 Ru/ZrO<sub>2</sub> 和 Ru/TiO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, 但是纯 CeO<sub>2</sub> 很难成型<sup>[11]</sup>, 目前有关 Ru/CeO<sub>2</sub> 的研究均是利用粉末催化剂进行的<sup>[7~9]</sup>, 因此制备颗粒催化剂具有实际意义.

首先采用共沉淀法制备了 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 颗粒载体, 再利用浸渍法负载 Ru 制备了 Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 颗粒催化剂, 通过催化湿式氧化常用模型物乙酸考察其活性, 并进行了动态实验来测定其稳定性.

## 1 试验部分

### 1.1 催化剂的制备

所用化学试剂有 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、ZrOCl<sub>2</sub>、氨水、乙酸和 RuCl<sub>3</sub> (均为分析纯), 聚乙烯醇(化学纯). 催化剂的制备方法如下: 按一定摩尔比称量 ZrOCl<sub>2</sub> 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 配制前体物溶液 50 mL, 缓慢滴向不断搅拌的 1 000 mL 浓度为 0.5 mol/L 氨水中, 过滤, 将得到的凝胶沉淀重新分散在去离子水中, 调节 pH 值到 10, 加入少量聚乙烯醇, 在密封的烧瓶中加热回流老化 24 h 后, 再次过滤, 将所得催化剂制成粒径为 2 ~ 5 mm 的球体, 在 100 °C 下干燥 24 h, 再于 600 °C 焙烧 5 h, 得到颗粒载体. 将所得载体浸渍于 RuCl<sub>3</sub> 水溶液中, 在室温下浸渍 36 h 后, 100 °C 干燥 24 h, 最后分两组分别在 300 °C 和 400 °C 焙烧 4 h, 即得负载型 Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 颗粒催化剂, 活性组分 Ru 的含量为 2% (以钌单质质量百分比计). 本文以 p-CeO<sub>2</sub> 表示单独 CeO<sub>2</sub> 作载体的催化剂, 以 C1: 9 代表 300 °C 下焙烧负载 Ru 后载体组分 Zr: Ce = 1: 9 (摩尔比) 的催化剂, 以 C1: 9-400 代表 400 °C 下焙烧负载 Ru 后载体组分 Zr: Ce = 1: 9 (摩尔比) 的催化剂, 其它比例类似.

收稿日期: 2006-09-12; 修回日期: 2006-11-22.

基金项目: 国家 863 计划(2002AA601260)资助项目.

作者简介: 王伟, 男, 1980 年生, 硕士研究生.

\* 通讯联系人, Tel: 010-62784527-804.

1.2 评价方法

催化湿式氧化反应在 1L 的高压反应釜内进行, 其示意图见文献[12]. 实验步骤如下: 加入 200 mL 乙酸配水(化学需氧量 COD 为 5000 mg/L)和 7 g 颗粒催化剂, 密封并加热至 200 ℃, 通入过量氧气至压力为 4 MPa 并开始搅拌(搅拌速度为 200 rpm), 此时记为零点, 取第一个样, 以后每间隔一定时间取样, 分析 COD 的变化情况. 颗粒催化剂一般在动态设备中评价其活性, 但是由于动态设备建造费用高, 更换催化剂耗时耗力, 而静态设备便宜, 更换催化剂操作简单, 而且在静态设备中活性高的催化剂其在动态设备中活性也较高, 因而本文采用静态设备来比较其活性, 而采用动态设备来评价其稳定性.

动态试验是在固定床鼓泡式反应器中进行, 以苯酚为模型污染物, 浓度为 2 100 mg/L, 催化剂的填充量为 28 g. 操作温度为 140 ℃, 压力为 4 MPa, 气体流速为 80 mL/min, 液体流速为 0.5 mL/min, 空速为 2.0 h<sup>-1</sup>. 连续试验 110 h, 间隔一定时间取样, 分析苯酚浓度和 COD 变化情况.

1.3 催化剂的表征

COD 采用标准方法测定; 采用 ASAP2010 比表面积分析仪测定催化剂的 BET 比表面积; 催化剂 X 衍射分析采用日本理学 D/max-III, 采用 Cu 靶 K<sub>α</sub> 射线及石墨单色器, X 光管电压 45 kV, 电流 150 mA, 2θ 角范围为 20°~90°; 机械强度测定采用 WDW 电子万能试验机. 用 JEOLTEM-1200EX 型透射电镜观测催化剂的微观形貌和粒子尺寸, 采用 EDX 分析 Ru 粒子, 并对其进行 SAED 分析. 采用 JSM-6301F 型电子扫描电镜观察催化剂的形貌.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 表征结果

图 1 是负载 Ru 催化剂在 300 ℃ 下焙烧的 XRD

表征谱图, 从图中可看出, 在 2θ 为 28.5°、33.0°、47.5°、69.5°、76.7° 处出现了较强的峰, 它们接近 CeO<sub>2</sub> 立方晶型的特征峰(28.5° 为 111 晶面, 33.0° 为 200 晶面, 47.5° 为 220 晶面, 69.5° 为 400 晶面, 76.7° 为 331 晶面), 这说明 Ce 在它们之中主要以立方晶型存在. 在以上谱图中并没有发现 Zr 的特征峰, 这是因为 Zr 的用量比较少, Zr 与 Ce 在 600 ℃ 下焙烧时形成了共熔体. Ru 的特征峰也没有出现, 可能是因为 Ru 负载量比较少, 且负载的 Ru 高

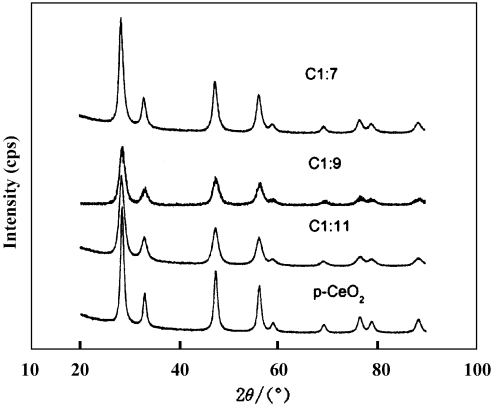


图 1 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

度分散的缘故. 从图 1 中还可看出 C1: 7、C1: 9、C1: 11 的峰形较 p-CeO<sub>2</sub> 变宽, 这可能是因为 Zr 均匀的分散在 CeO<sub>2</sub> 中, 从而抑制了 CeO<sub>2</sub> 晶粒的生长, 使 CeO<sub>2</sub> 晶粒尺寸减小. 本文选取了谱线中次强峰(47.5°) 计算得到 CeO<sub>2</sub> 晶粒粒径均小于 10 nm(见表 1), 这说明形成的 CeO<sub>2</sub> 晶粒粒径确实很小.

2.2 催化剂 BET 表征结果

湿式氧化颗粒催化剂制备时为了达到一定的机械强度, 焙烧温度通常相对较高, 而高的焙烧温度会使得烧结现象加剧, 使得催化剂的比表面积减小<sup>[13]</sup>, 从而降低催化活性. 文献[14]报道, 向 CeO<sub>2</sub> 中添加 Zr 能增强催化剂的抗热性能, 因此我们在 CeO<sub>2</sub> 载体中添加了 Zr. 从表 1 可以看出, 随着

表 1 不同催化剂比表面积、粒子尺寸及机械强度

Table 1 The surface area, particle size and mechanical strength of various catalyst samples

| Catalysts          | Special surface area     | The particle size | Mechanical strength |
|--------------------|--------------------------|-------------------|---------------------|
|                    | (BET, m <sup>2</sup> /g) | (nm)              | (MPa)               |
| C1: 7              | 81.30                    | 8.31              | 2.43                |
| C1: 9              | 104.00                   | 4.83              | 17.47               |
| C1: 11             | 95.02                    | 6.19              | 8.23                |
| p-CeO <sub>2</sub> | 74.00                    | 8.92              | 16.18               |

Zr 的加入催化剂比表面积较纯 CeO<sub>2</sub> 做载体时显著

增加, 这说明加入 Zr 确实提高了催化剂的抗热性

能, 减少了催化剂在焙烧时比面积的损失, 这与在三效催化剂研制领域内取得的结论是比较一致的<sup>[14, 15]</sup>. 而随着 Zr 添加量的减少, 催化剂的比表面积先增大后减小, 当 Zr、Ce 摩尔比为 1: 9 时比表面积最大(104 m<sup>2</sup>/g), 这可能是因为 Zr 的添加量较少时, 部分区域没有分配到 Zr, Zr 和 Ce 相互作用不够充分, 而当 Zr 的添加量过多时, 局部的 Zr 量又过大, 抗热效果变差. 只有当 Zr 的添加量比较适中时, Zr 和 Ce 的相互作用才能达到最理想的状态, 此时整个催化剂的抗热效果最好, 催化剂的比表面积最大. 从表 1 中还可看出, 催化剂粒子尺寸变化的规律与比表面积的变化具有一定的对应性.

2.3 催化剂 TEM 表征结果

图 2、图 3 分别是催化剂 C1: 9 在 300 ℃ 和

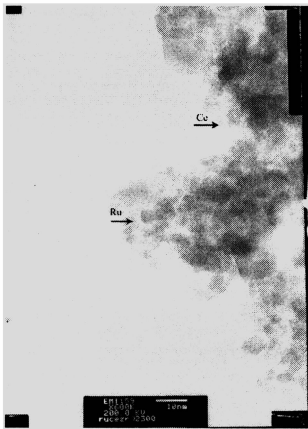


图 2 300 ℃ 下焙烧催化剂 C1: 9 TEM 照片  
Fig.2 TEM image of C1: 9 catalyst

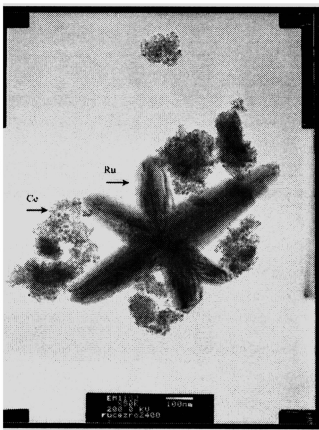


图 3 400 ℃ 下焙烧催化剂 C1: 9 TEM 照片  
Fig.3 TEM image of C1: 9-400 catalyst

400 ℃ 下焙烧的 TEM 图片. 为了完整地观察到 Ru 粒子的外貌, 本文选择了不同的放大倍数. 可以

看出, 300 ℃ 下焙烧时制备的催化剂, Ru 粒径比较小, 在 5 ~ 25 nm 之间, 分散比较均匀. 而在 400 ℃ 下焙烧时制备的催化剂, RuO<sub>2</sub> 粒子的粒径较大, 出现了比较大的单晶, 这是因为焙烧温度比较高, 催化剂晶粒生长较为完全造成的. CeO<sub>2</sub> 粒子粒径变化不大, 是因为载体已在 600 ℃ 下焙烧, 晶型已经比较稳定, 所以催化剂再在 400 ℃ 下焙烧时其粒径没有大的变化.

2.4 催化剂组分比例对活性的影响

催化剂载体组分对其活性具有较大的影响, 因此我们对催化剂载体组分进行了优化. 图 4 是不同

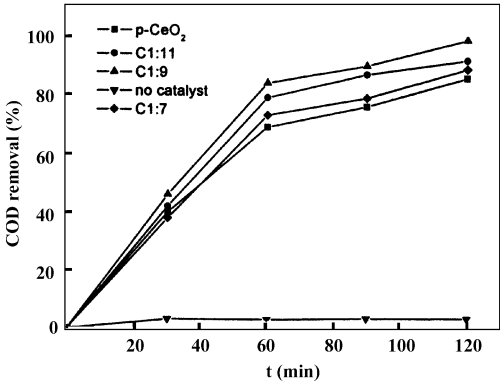


图 4 不同催化剂降解乙酸 COD 去除率

Fig.4 COD removal curves on different catalysts

组分配比的催化剂降解乙酸配水的 COD 去除率曲线, 由图可以看出, 在未添加催化剂时, 反应 120 min 后, 乙酸的 COD 去除率仅为 5%, 可见单纯的湿式氧化对于乙酸降解能力很小. 而加入本文所研制的催化剂时, 乙酸配水 COD 去除率明显增加, 可见 Zr 的添加增加了催化剂的活性. 当 Zr 与 Ce 摩尔比为 1: 9 时催化活性最好, 反应 120 min 后 COD 去除率为 99%. 随着 Zr 与 Ce 摩尔比的增加, 催化活性先增加后降低, 但都高于纯 CeO<sub>2</sub> 做载体时乙酸 COD 的去除率(86%), 这与催化剂比表面积的结果具有比较好的相关性. 在 CeO<sub>2</sub> 中加入 Zr, 可以增加载体的抗热性能, 减少催化剂在焙烧时比面积的损失, 从而提高载体的比表面积, 并提高催化剂的活性. 大的比表面积使得催化剂的表面活性位增加, 有利于反应物和氧气的吸附, 从而也使得催化剂的活性增加<sup>[16]</sup>. 此外, 从表 1 还可看出, Zr 与 Ce 摩尔比为 1: 9 时催化剂 Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 的机械强度也最高, 因为废水的催化湿式氧化反应要在高温高压下进行, 对催化剂强度要求比较高, 催化剂的强度越高, 破碎就会越少, 从而减少了催化

剂的流失,因而催化剂 C1: 9 是比较适宜的湿式氧化催化剂.

## 2.5 焙烧温度对催化剂活性的影响

催化剂的焙烧温度对其活性影响很大,因此我们对催化剂 C1: 9 进行了焙烧温度的优化. 由图 5 可以看出,催化剂 300 °C 焙烧后,催化湿式氧化乙

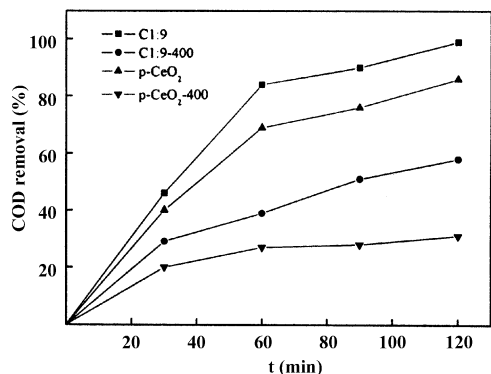


图 5 焙烧温度对催化剂活性的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on catalytic activity

酸反应 120 min 后 COD 去除率为 99%, 而催化剂在 400 °C 焙烧时, 在相同反应条件下 COD 去除率仅为 58%, 同时选择 400 °C 焙烧 p- CeO<sub>2</sub> 催化剂时, 乙酸 COD 去除率较 300 °C 焙烧时也下降了 55%, 由此可见高的焙烧温度降低了催化剂的催化活性. 由 TEM 照片(图 2、图 3)可以看出, 在 300 °C 焙烧时, Ru 粒径比较小, 在载体上分散比较均匀, 在这种情况下 Ru - O - Ce 键非常不稳定, 极易发生反应, 流动性的氧很容易被还原, 因此催化剂的活性就比较高<sup>[9]</sup>. 而在 400 °C 焙烧时, Ru 分布很不均匀, 粒径比较大, 出现团聚现象, Ru 粒子不能很好的暴露于表面, 催化剂不能充分发挥作用.

## 2.6 催化剂稳定性测试

目前对于催化剂稳定性的研究, 大多是在静态

试验中, 通过研究催化剂的活性组分的溶出和表面积炭来进行的. 这些都是间接方法, 且静态试验一般进行的时间比较短, 试验条件和实际工程相差比较远, 并不能真正反映催化剂的稳定性. 而动态试验与实际工程比较接近, 可以比较好的考察催化剂的实际应用性, 因此本文在大连化物所的固定床鼓泡反应器中对所研制的催化剂进行了动态试验. 本试验中选择苯酚为模型反应物, 因为在催化湿式氧化乙酸反应中, 催化剂失效的主要原因是活性组分的溶出, 而在苯酚的催化湿式氧化中, 不仅有活性组分的溶出还有积炭等因素, 因此能更好的考察催化剂的稳定性. 由图 6 可以看出在反应初期, COD

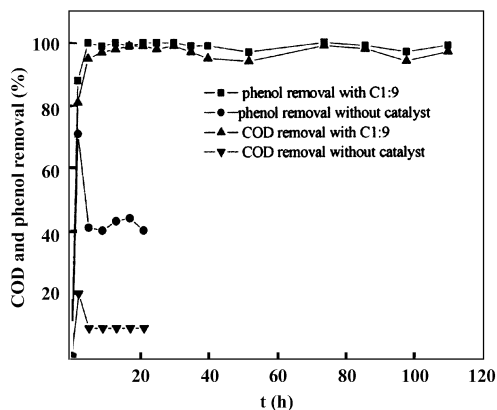


图 6 动态实验中 COD 和苯酚去除率

Fig. 6 Evolution of the phenol and COD removal for C1: 9 in the dynamic experiment

去除率很低, 但增长速度很快, 这是因为初期设备正在调试阶段, 各种条件不稳定. 10 h 后反应基本稳定, COD 去除率达到了 98%, 在这之后的 10 至 110 h 内苯酚和 COD 的去除率一直保持在 90% 以上, 这说明本文所研制的催化剂活性比较稳定.

观察反应后的催化剂, 基本没有破碎现象. 比较反应前后催化剂 SEM 照片(图 7), 可以看出反应

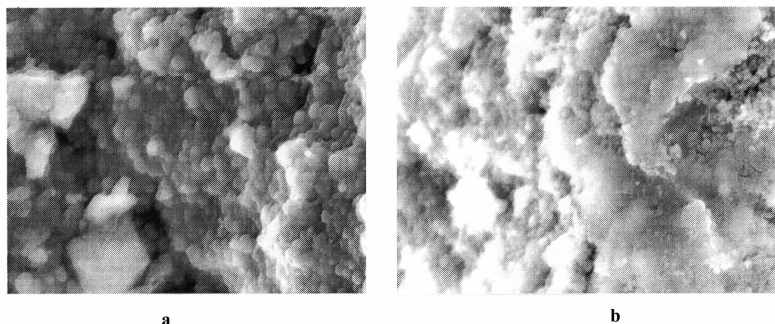


图 7 催化剂 C1: 9 SEM 照片

Fig. 7 SEM picture of catalyst C1: 9 (a. fresh catalyst, b. used catalyst)

后催化剂剖面上的颗粒略微减小,这可能是因为反应过程中不断被水流冲击造成的,但总体来说催化剂无明显结构变化.这说明本文研制的催化剂稳定性很好,具有实用价值.

### 3 结 论

采用共沉淀法和浸渍法制备了 Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 颗粒催化剂,得出如下结论:

**3.1** CeO<sub>2</sub> 载体中 Zr 的添加抑制了 CeO<sub>2</sub> 晶粒的长大,增加了催化剂的抗热性能,提高了催化剂的比表面积,从而提高了催化活性.

**3.2** 当催化剂载体的 Zr、Ce 摩尔比为 1: 9, 催化剂焙烧温度为 300 °C 时,制得的颗粒 Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂活性最高,使用此催化剂,在 200 °C、4 MPa 下,催化湿式氧化乙酸反应 120 min 后 COD 去除率可达 99%.

**3.3** 动态试验 10 至 110 h 内, COD 与苯酚去除率保持在 90% 以上,表明颗粒 Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化剂具有很好的活性和稳定性,具有实用价值.

#### 参考文献:

- [1] Luck F. *Catal. Today* [J], 1996, **27**: 195 ~ 202
- [2] Mishra V S, Mahajani V V, Joshi J B. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1995, **34**: 2 ~ 48
- [3] Qin J Y, Zhang Q L, Chuang K T. *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2001, **29**: 115 ~ 123
- [4] Vaidya P D, Mahajani V V. *J. Chem. Eng.* [J], 2002, **87**: 403 ~ 416
- [5] Delano F, Acedo B, Vel Leitner N K, *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2001, **29**: 315 ~ 325
- [6] Gomes H T, Figueiredo J L, Faria J L. *Catal. Today* [J], 2002, **75**: 23 ~ 28
- [7] Imamura S, Fukuda I, Ishida S. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1988, **27**: 718 ~ 721
- [8] Oliviero L, Barbier J Jr, Duprez D, *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2001, **35**: 1 ~ 12
- [9] Hosokawa S, Kanai H, Utani K, *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2003, **45**: 181 ~ 187
- [10] Barbier J Jr, Delano F, Jabouille F, *et al.* *J. Catal.* [J], 1998, **177**: 378 ~ 385
- [11] Oliviero L, Barbier J Jr, Duprez D, *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2000, **25**: 267 ~ 275
- [12] Zhu Wan-peng, Bin Yue-jing, Li Zhong-he. *Water Res.* [J], 2002, **36**: 1 947 ~ 1 954
- [13] Jiang Xiao-yuan(蒋晓原), Lu Zheng(陆 峥), Zhou Ren-xian(周仁贤), *et al.* *J. Zhejiang unive. (Science Edition) (浙江大学学报) (理学版)* [J], 2002, **29**: 423 ~ 429
- [14] Boaro M, De Leitenburg C, Dolcetti G, *et al.* *J. Catal.* [J], 2000, **193**: 338 ~ 347
- [15] Fally F, Perrichon V, Vidal H, *et al.* *Catal. Today* [J], 2000, **59**: 373 ~ 386
- [16] Chen Zheng-xiong(陈正雄), Zhu Wan-peng(祝万鹏), Yang Shao-xia(杨少霞). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2005, **19**: 338 ~ 341

## Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid and Phenol with Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts

WANG Wei<sup>1</sup>, WANG Jian-bing<sup>2</sup>, ZHU Wan-peng<sup>2\*</sup>, YANG Shao-xia<sup>3,2</sup>, HE Wei-jun<sup>1</sup>, CHEN Xun<sup>1</sup>

( 1. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Campus, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. Department of Power Engineering, Beijing Campus, North China Electric Power, Beijing 100022, China)

**Abstract:** Pelletized ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> support and Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts were prepared by coprecipitation and impregnation respectively. The catalysts were examined by BET, XRD, SEM and TEM, and were studied in the wet air oxidation (WET) of acetic acid. The dynamic experiment was carried out using phenol as model reaction. The results showed that adding Zr into CeO<sub>2</sub> restrained the growth of crystal, enhanced the ability of catalyst resistant to thermal treatment. The most active catalyst of Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> calcinated at the temperature of 300 °C was obtained with 1: 9 molar ratio of zirconium and cerium. At the reaction temperature of 200 °C and the total pressure of 4 MPa, COD removal of acetic acid solution with pelletized Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst reached 99% in 120 min. In the dynamic experiment using phenol as model, phenol and COD removal were all above 90% during reaction processes of 100 h. It was confirmed that the pelletized Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst had high activity and excellent stability.

**Key words:** Wet air oxidation; Catalytic wet oxidation; Acetic acid; Pelletized Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts