

CeO₂ 添加量对催化剂 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 性能的影响

赵彬侠^{1,*}, 刘林学¹, 张耀中¹, 曹 昕¹, 张小里¹, 金奇庭²

(1. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 采用浸渍法在不同 Ce 掺杂量时制备了用于湿式 H₂O₂ 降解吡虫啉农药废水的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂, 利用 BET、SEM、XRD 和 XPS 等对其进行了表征, 并研究了 Ce 掺杂量对催化剂表面形态的影响以及催化剂表面形态与活性及稳定性之间的关系。结果表明: 适量添加 Ce 后, 催化剂晶粒尺寸减小, 比表面积增加, Cu、Ni 固溶体量和催化剂表面化学吸附氧量增加, 而且活性组分的分散性增加。湿式 H₂O₂ 降解吡虫啉农药废水时, 在催化剂用量 10 g/L、反应温度 110 ℃、双氧水用量为理论需用量、进水 pH 为 9.0、反应 60 min 条件下, 0.16% Ce 掺杂量的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 的催化剂的活性比相同工艺条件的无 Ce 添加的催化剂活性提高了 7.2%, 活性组分溶出量也大为减少。

关 键 词: 湿式过氧化氢氧化; 农药废水; 催化剂; CeO₂

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

吡虫啉是一种新型硝基亚甲基类内吸杀虫剂, 具有良好的市场前景, 但其生产废水水质复杂、有机物浓度高、难降解有机物多, 经过传统方法的处理, 废水根本无法达到排放标准。在传统催化湿式氧化法(CWO)基础上发展起来的催化湿式过氧化氢氧化技术(CWPO)是处理高浓度有机废水的最有效的方法之一^[1]。此法是利用过氧化氢在催化剂的作用下产生 OH·, 可以直接氧化废水中的有机污染物或将废水中大分子有机污染物氧化成小分子有机污染物。由于其能在较为温和的条件下进行, 故使该技术的实际应用成为可能^[2]。活性高、易分离、稳定性好的非均相催化剂的选择为 CWPO 技术的关键, 在目前研究的用于催化湿式氧化反应的非均相催化剂中, 以贵金属为主要成分的催化剂活性高^[3~5], 但成本也高。以过渡金属为主要成分的催化剂廉价且活性高, 但活性组分流失严重^[6~8]。以 Ce 为代表的稀土元素具有特殊的电子结构, 可以提供良好的电子转移轨道, 作为催化剂的“电子转移站”, 用 CeO₂ 掺杂, 使得催化剂具有良好的电子转移特性和活性^[9~12]。研究表明 CeO₂ 有较好的耐酸能力, 且 CeO₂ 在高温下可与其它氧化物形成固溶体, 从而有利于提高催化剂的稳定性, 但纯 CeO₂ 对吡虫啉农药废水几乎没有活性^[13], 因此研究 Ce

的添加量显得尤为重要。因此, 以制备高效、廉价且稳定的非均相固体型催化剂, 防止金属活性组分流失为目的, 本论文选择 Cu-Ni 为主要活性组分, 添加 Ce, 利用浸渍法制备了 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂, 重点研究了添加量对催化剂活性及稳定性的影响; 并利用 BET、SEM、XRD 和 XPS 等技术对催化剂进行了表征, 探讨了由于 Ce 的添加引起催化剂的表面结构的变化及其对催化剂活性及稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂, 以 SiO₂ 为载体(比表面积约 226 m²/g, 粒度 0.180 ~ 0.154 mm), 实验测定载体的细孔容积为 0.7 mL · g⁻¹, 根据 4% Cu-Ni-Ce/SiO₂ 总负载量(以金属离子质量与载体质量的百分数表示, 其中 Cu:Ni:Ce = 8:4:1)和制备催化剂的总量配制活性金属溶液硝酸铜、硝酸镍、硝酸铈溶液; 将处理后的 SiO₂, 浸渍在配置的溶液中, 在摇床上以恒定转速等体积动态浸渍 10 h, 110 ℃ 干燥 12 h; 在 700 ℃ 下焙烧 8 h, 即制得负载型 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂。

1.2 催化剂的表征

BET 比表面积采用 ZXF-06 型自动吸附仪测

收稿日期: 2008-04-29; 修回日期: 2008-06-30

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目(04JK235); 陕西省自然科学基金资助项目(2004B28)。

作者简介: 赵彬侠, 女, 生于 1964 年, 博士, 副教授。Tel: (029)88302632; E-mail: zxbx@china.com。

定, N_2 作吸附质. 采用日本电子 JSM-5800 Oxford I-SIS-200EDX 扫描电镜, 分析催化剂颗粒的外观及元素在表面的分散情况. 催化剂物相分析在日本理学 D/max-3C 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 管电压为 35 kV, 管电流为 40 mA, X 射线为 Cu 靶 K_α 射线 (0.15418 nm), 扫描速度 $0.02^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$; 英国 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪测定催化剂表面元素的化学组成和化学态, 分析室真空度为 1.333×10^{-9} Pa, Cl_{1s} 284.80 eV 来消除核电效应产生的峰位偏移.

1.3 废水水质

废水取自某吡虫啉农药厂的二次萃取废水, 主要成分为丙烯腈、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和少量的 2-氯-5-氯甲基吡啶等, 化学需氧量 COD 为 38 855 ~ 45 660 mg/L, pH 为 4.32 ~ 6.93, 呈浅黄色, 色度约 100 倍, 固体悬浮物 SS 为 200 ~ 300 mg/L, 可生化性较差, 五日生化需氧量 BOD_5/COD 为 0.087 ~ 0.190.

1.4 实验及分析方法

催化湿式氧化实验在 2 L GCF 系列永磁旋转搅拌反应釜中进行, 反应釜由容器、搅拌装置、加热炉、冷却系统和控制系统等组成. 在 2L 间歇式高压反应釜中装入 500 mL 经适当稀释的吡虫啉农药废水和催化剂 5 g, 密封反应釜, 搅拌强度 $200 \text{ r}/\text{min}^{-1}$, 加热至设定温度时, 开启搅拌并维持 $200 \text{ r}/\text{min}$ 转速, 同时用高压计量泵打入一定量的 30% 双氧水并记为零时刻, 以后每隔一定反应时间通过液体取样管取水样分析 COD、pH 和金属离子溶出量等.

采用美国热电公司 IRIS 型等离子体发射光谱仪测量反应液中金属离子的溶出量, 考察催化剂的稳定性. 水样 COD 采用 HACH-DR2010 COD 分析仪测定, pH 值采用 PHS-3B 型 pH 计测定, 色度采用 721 分光光度计测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 及 BET 表征结果

图 1 是总负载量 4%、Ce 添加量分别为 0、0.16%、0.3%、0.4% 的 Cu-Ni-Ce/ SiO_2 催化剂的 XRD 图, 查对标准图谱可知, 特征峰位置分别在 $2\theta = 35.50^\circ$, 39.74° 和 48.92° 处, 出现了 CuO 晶体的衍射峰, 这说明催化剂的前驱物 $Cu(NO_3)_2$ 在高温焙烧过程中已经分解完全, 并以 CuO 的形式存在于载体的表面上, 同时 XRD 检测到了铜镍复合氧化

物的衍射峰, 分别在 $2\theta = 36.64^\circ$, 43.12° , 48.92° 和 62.22° 处, 说明有固溶体的存在, 其分子式为 $Cu_{0.2}Ni_{0.8}O$, 但没有检测到明显的 NiO 的衍射峰, 说明催化剂复合能促进 NiO 进一步分散, 使得 NiO 的聚集程度大大降低, 以至于检测不到明显的 NiO 的衍射峰, Ce 的添加和 NiO 对 CuO 的分散也有影响, 但由于 CuO 的相对含量较大, 因而 CuO 被分散的效果不明显, 其衍射峰出现部分宽化. 但与铜镍复合氧化物的 XRD 相比^[14], 各衍射峰明显宽化, 说明 Cu-Ni-Ce 组分负载在 SiO_2 上分散情况良好.

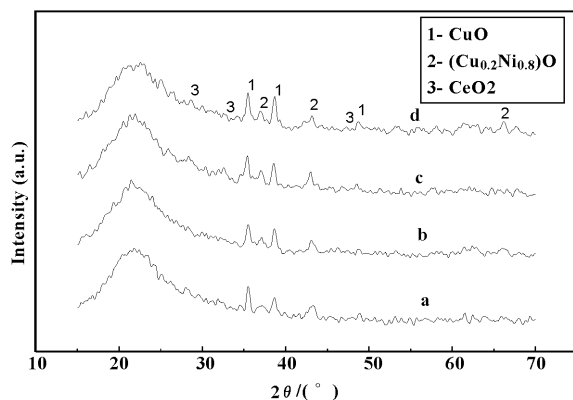


图 1 不同 Ce 添加量 Cu-Ni-Ce/ SiO_2 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Cu-Ni-Ce/ SiO_2 catalysts
calculated with different Ce content

(Ce 添加量 a. 0; b. 0.16%; c. 0.3%; d. 0.4%)

由图 1 还可看出, 当 Ce 的添加量为 0.16% 时, 由于 Ce 的添加使 CuO 和 $(Cu_{0.2}Ni_{0.8})O$ 的衍射峰强度变弱, 峰形宽化, 但没有观测到 CeO_2 的特征峰, 可能是 Ce 添加量少的缘故. 当 Ce 的添加量为 0.3% 时, CuO 和 $(Cu_{0.2}Ni_{0.8})O$ 的衍射峰的强度较强, 由于 Ce 的添加量较大, 也观测到了 CeO_2 的特征峰. 说明 Ce 的少量添加提高了活性组分 CuO 和 $(Cu_{0.2}Ni_{0.8})O$ 在催化剂表面的分散性, 使催化剂晶粒减小. 此外, 利用 Jade 软件对 XRD 图谱分析可得到催化剂表面各组分的百分含量, 其结果见表 1, 由表 1 可知, 当 Ce 的添加量为 0.16% 时, 固溶体 $(Cu_{0.2}Ni_{0.8})O$ 的含量最大, 而当 Ce 的添加量大于 0.16% 时, 固溶体含量随着 Ce 添加量的增加而减少.

表 1 还列出不同 Ce 添加量时催化剂的比表面积. 可知, Ce 添加量为 0.16% 催化剂的比表面积最大, 其原因是由于 Ce 的适量添加, 使得 CuO、NiO 在催化剂表面的分散度提高, 催化剂比表面积增加. 而当 Ce 含量大于 0.3% 时, 其比表面积比没

有添加 Ce 的催化剂的比表面积还要低, 这可能是由于催化剂表面 CeO₂ 含量较高, 在高温焙烧下烧结而聚集, 因而使比表面积减小。

表 1 Ce 掺杂量对催化剂结构的影响

Table1 Effect of the different Ce content on on catalytic structure

Ce content (%)	Concentration of CuO (%)	Concentration of (Cu _{0.2} Ni _{0.8})O (%)	Concentration of CeO ₂ (%)	Surface area (m ² · g ⁻¹)	Leaching of metal (mg · L ⁻¹)	
					Cu	Ni
0	68	31	—	163.7	12.32	5.631
0.16	54	46	—	192.7	7.325	2.813
0.3	33	34	33	166.8	8.158	2.161
0.4	30	32	38	141.2	6.739	1.921

2.2 催化剂的 SEM 测试结果

图 2 和图 3 分别为 Ce (0.16%) 添加前后 Cu-Ni/SiO₂ 和 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂的 SEM 照片, 由图可以看出, Ce 添加前 CuO、NiO 及铜镍氧化物固

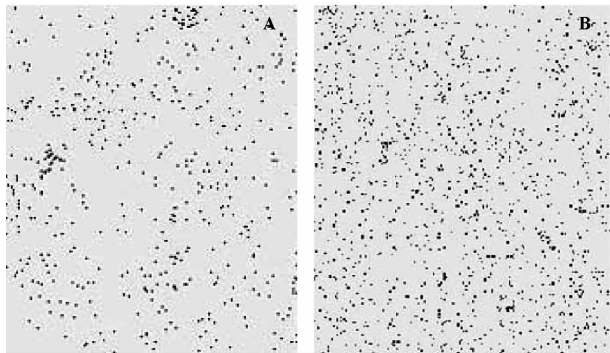


图 2 不同催化剂表面的 Cu 离子的 SEM 照片
Fig.2 SEM photos of Cu dot mapping of different catalysts
(A. Cu-Ni/SiO₂; B. Cu-Ni-Ce/SiO₂)

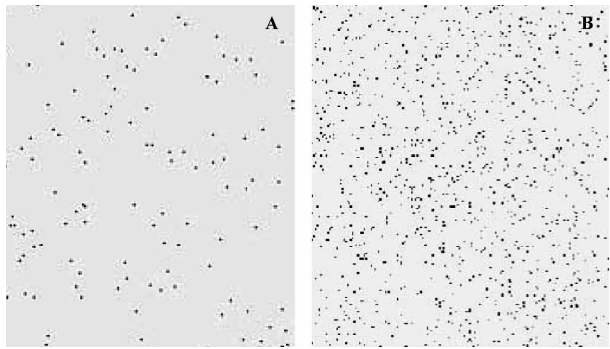


图 3 不同催化剂表面的 Ni 离子的 SEM 照片
Fig.3 SEM photos of Ni dot mapping of different catalysts
(A. Cu-Ni/SiO₂; B. Cu-Ni-Ce/SiO₂)

溶体在催化剂表面有团聚现象, 催化剂表面分布不均匀, 而添加 Ce 后的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂表面上 CuO、NiO 及铜镍氧化物固溶体在催化剂表面分布的均匀性大为改善, 说明 Ce 的添加促进了活性组

分的 CuO、NiO 及铜镍氧化物固溶体在催化剂表面的分散性. 此结果与 XRD 分析一致。

2.3 催化剂 XPS 表征结果

图 4 和图 5 分别为总负载量 4%、不同 Ce 添加量 700℃ 焙烧的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂的 Cu2p 和 Ni2p 的 XPS 图谱, 由图 4 和图 5 可以看出, 未添加 Ce 的催化剂其 Cu2p3/2 和 Ni2p3/2 的峰对应的电子结合能分别为 934.6eV 和 854.6eV, 说明 Cu 主要以 Cu²⁺ 的形式存在^[15], Ni 主要以 Ni²⁺ 的形式存在^[16], 添加 Ce 后 Cu2p3/2 峰向低结合能方向移动, 由图 5 可知, Ni2p3/2 峰向低结合能方向移动, 这说明 Ce 的添加使催化剂表面结构发生了变化, 可能是促使了固溶体的形成. 从图 4 和 5 都可看到, 当 Ce 添加量为 0.16% 时, Cu2p 和 Ni2p 峰强度减弱, 宽度增加, 这说明催化剂中适量添加 Ce

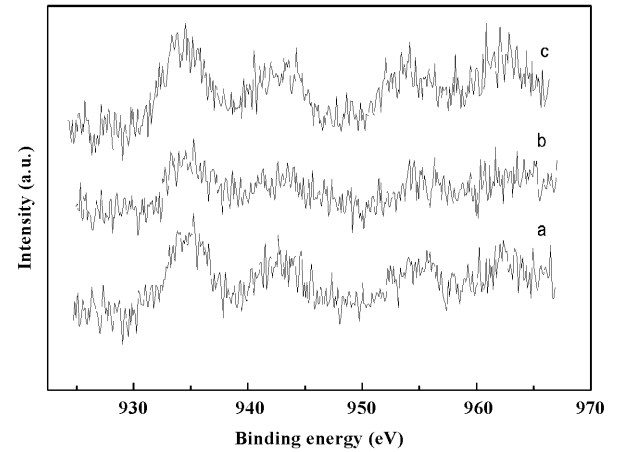


图 4 不同 Ce 添加量的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂表面上 Cu2p 的 XPS 图
Fig.4 XPS spectra of Cu2p on the surface of Cu-Ni-Ce/SiO₂ catalysts calcined with different Ce content
(Ce 添加量 a.0; b.0.16%; c.0.4%)

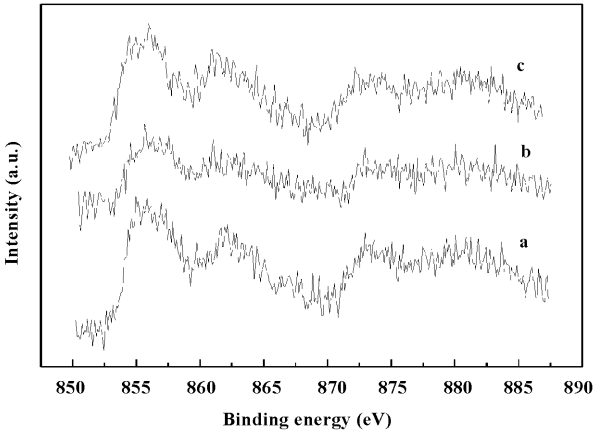


图 5 不同 Ce 添加量的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂表面上 Ni2p 的 XPS 图

Fig. 5 XPS spectra of Ni2p on the surface of Cu-Ni-Ce/SiO₂ catalysts calcined with different Ce content (Ce 添加量 a. 0; b. 0.16%; c. 0.4%)

后, 由于 Ce 对 CuO、NiO 及铜镍固溶体的分散作用, 使得比表面积增加, 表面缺陷和表面效应也随之增加, 因此, Ce 添加量为 0.16% 催化剂的活性应该最高。

根据 XPS 的半定量方法原理, 可计算不同 Ce 添加量的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂表面 Cu 和 Ni 的原子个数百分比, 其数据见表 2。由表 2 可以看出, 各催化剂表面 Cu 的量均明显低于加入的 Cu 量, 即催化剂表面所含 Ni 原子的量远大于 Cu 原子的量, 而且 Cu 原子与 Ni 原子摩尔比例要比体相中低, 但当添加 Ce 后, 催化剂表面 Cu 原子的量增大, 说明 Ce 的添加, 使 Cu 原子趋向于在表面富集, 催化剂表面有较多的 CuO, 而当 Ce 添加量为 0.16% 时, Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂表面的 Cu 原子的量最多, 因此 Ce 添加量为 0.16% 的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂的活性最高。

表 2 XPS 分析结果

Table 2 Summary of the XPS results

Ce content (%)	Binding energy (eV)		Relative atomic concentration of Cu (%)	Relative atomic concentration of Ni/(%)
	Cu2p _{3/2}	Ni2p _{3/2}		
0	934.6	854.6(856.6)	22.5	77.5
0.16	934.3	854.5(856.7)	33.5	66.4
0.4	934.3	854.3(856.3)	28.6	71.4

不同 Ce 添加量制备的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂表面 O1s 的 XPS 谱图如 6 所示。由图可知, 催化剂表面 O1s 峰较宽且不对称, 说明催化剂表面上存在不同化学状态的氧, 它们分别是晶格氧、羟基氧和吸附氧^[17]。同时看到, 当 Ce 添加量为 0.16% 时, O1s 峰向高结合能方向移动, 而当 Ce 添加量为 0.4% 时, 结合能又向低结合能方向移动, 说明催化剂表面的晶格氧、羟基氧和吸附氧的相对含量发生变化。为了研究 Ce 添加量对催化剂表面氧化学态的影响, 对三种不同状态氧的 O1s 峰进行了 Gaussian-Lorentzian 拟合处理, 其峰拟合处理后的三种不同氧状态的 XPS 数据见表 3。由表 3 可知, Ce 添加量为 0.16% 时, 催化剂表面没有监测到晶格氧, 而吸附氧的含量最多, 这可促进氧在催化剂表面的吸附, 从而形成强氧化物种 O₂⁻, 这有利于催化剂活性的提高^[18], 没有添加 Ce 的催化剂中吸附氧的含量最少。

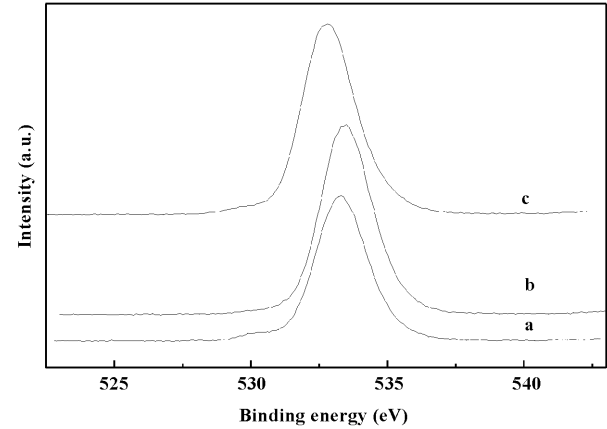


图 6 不同 Ce 添加量的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂表面 O1s 的 XPS 图

Fig. 6 XPS spectra of O1s on the surface of Cu-Ni-Ce/SiO₂ catalysts calcined with different Ce content (Ce 添加量 a. 0.0; b. 0.16%; c. 0.4%)

表 3 O1s XPS 分析结果
Table3 Summary of the results of XPS for O1s

Ce content (%)	Binding energy (eV)		
	Lattice oxygen	Hydroxy oxygen	Chemisorbed oxygen
0	530.1 (2.0%)	532.8 (85.7%)	534.5 (12.4%)
0.16	—	533.4 (80.2%)	535.1 (19.8%)
0.4	530.5 (3.9%)	533.2 (81.6%)	534.6 (14.5%)

2.4 Ce 掺杂量对 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂活性及稳定性的影响

图 7 为不同 Ce 添加量的 4% Cu-Ni-Ce/SiO₂ (700℃焙烧)的催化剂(催化剂用量 10g · L⁻¹、反应温度 110℃、双氧水用量为理论需用量、进水 pH 为 9.0、反应 60 min 条件下)对吡虫啉农药废水进行 CWPO 处理的结果,由图可知,适宜 Ce 添加量的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂对吡虫啉农药废水的催化活性与未添加 Ce 的 Cu-Ni/SiO₂ 催化剂相比有明显的改善,其中添加量 0.16% 的 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂的催化活性最好,COD 去除率达到 89.0%,而相同条件下未添加 Ce 的催化剂的 COD 去除率为 81.8%。Ce 添加量大于 0.16% 后,随着 Ce 添加量的增加,催化剂活性反而降低,过量添加,即 Ce 添加量大于 1% 后,催化剂的活性比没有添加 Ce 的活性还低。这是由于 CeO₂ 在催化剂表面含量的增加得太多,而总负载量不变,活性成分 CuO、NiO 在催化剂表面的相对含量降低造成的。说明适量添加 Ce 可以提高 Cu-Ni/SiO₂ 催化剂的活性,起到了显著的助催化的作用。这和文献报道的结果一致^[19]。表 1 还列出了使用不同 Ce 添加量的催化剂,CWPO 反应 60min 水中金属离子的溶出量。可见,Ce 的添加使金属离子的溶出量大大减少。因此,Ce 的适量添加可以提高催化剂的活性和稳定性,减少活性组分的溶出量,降低二次污染。

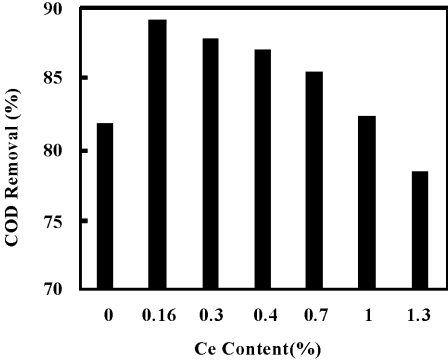


图 7 Ce 添加量对催化剂活性的影响

Fig. 7 Effect of the different Ce content on catalytic activity

3 结 论

Ce 添加量对 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂活性有重要影响. 适量掺杂 Ce 可抑制催化剂晶粒长大,使催化剂比表面积增加,催化剂活性提高,稳定性增加. 在 0.16% Ce 掺杂量催化剂晶粒细小,比表面积较大,Cu、Ni 固溶体量和催化剂表面化学吸附氧量增加,使 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂的活性较高. 同时固溶体 Cu_{0.2}Ni_{0.8}O 的形成,大大的提高了催化剂活性及稳定性,使活性组分溶出量减小. Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂 CWPO 处理吡虫啉农药废水,在催化剂用量 10g · L⁻¹、反应温度 110℃、双氧水用量为理论需用量、进水 pH 为 9.0、反应 60min 条件下,COD 去除率为 89.0%,活性组分溶出量较小,说明 Cu-Ni-Ce/SiO₂ 催化剂具有较高的活性和稳定性.

参考文献:

[1] Rodríguez E M, Álvarez P M, Rivas F J, et al. *Chemosphere* [J], 2004, **54**: 71 ~ 78
[2] Dantas T L P, Mendonca V P, José H J, et al. *Chem Eng J* [J], 2006, **118**: 77 ~ 82
[3] Kim S C, Park H H, Lee D K. *Catal Today* [J], 2003, **87**: 51 ~ 57
[4] Dobrynina N M, Batyagina M V, Noskova A S. *Top Catal* [J], 2005, **33**: 69 ~ 76
[5] Pintar A, Besson M, Gallezot P. *Appl Catal B* [J], 2001, **30**: 123 ~ 139
[6] Sotelo J L, Ovejero G, Martinez F, et al, *Appl Catal B: Environ* [J], 2004, **47**: 281 ~ 294
[7] Kim S C, Lee D K. *Catalysis Today* [J], 2004, **97**: 153 ~ 158
[8] Tan Ya-jun(谭亚军), Jiang Zhan-peng(蒋展鹏), Zhu Wan-peng(祝万鹏), et al. *Environ Sci (China)* (环境科学) [J], 2000, **21**(7): 82 ~ 85
[9] a. Mullins D R, Overbury S H, Huntley D R. *Surf. Sci.* [J], 1998, 409: 307 ~ 319
b. Long Ze-rong(龙泽荣), Hu Rui-sheng(胡瑞生), Gao Guan-jun(高官俊), et al. *J. Mol. Catal. (China)*

- (分子催化)[J], 2006, **20**(5): 464 ~ 466
- c. Wang Wei(王伟), Ji Sheng-fu(季生福), Yin Feng-xiang(银凤翔), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(6): 525 ~ 529
- d. Hu Tao(胡涛), Yang Jian(杨建), Zhao Jun(赵军), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 510 ~ 514
- [10] a. Shioh S L, Chang D J, Wang C H. *Water Res* [J], 2003, **37**: 793 ~ 800
- b. Yu Lin(余林), Sun Jian(孙建), Sun Ming(孙明), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(4): 344 ~ 350
- [11] a. Yang Shao-xia(杨少霞), Zhu Wan-peng(祝万鹏), Chen Zheng-xiong(陈正雄), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2006, **27**: 329 ~ 334
- b. Wang Wei(王伟), Wan Jian-bing(王建兵), Zhu Wan-peng(祝万鹏), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(5): 401 ~ 405
- [12] Hori C E, Permana H, Simon N K Y, *et al. Appl Catal B: Environ* [J], 1998, **16**: 105 ~ 117
- [13] Zhao Bin-xia(赵彬侠). Study of Wet Oxidation for Treatment of Pesticide Wastewater from Imidacloprid Production (湿式氧化处理吡虫啉农药生产废水的研究)[D]. Xi'an, Xi'an University of Architecture and Technology (西安, 西安建筑科技大学), 2007, 66
- [14] Wang Jin(王进), Zhao Bin-xia(赵彬侠), Bai Wei-li(白伟利), *et al. Chin J Environ Eng* (环境工程学报)[J], 2007, **1**: 40 ~ 44
- [15] Chen Tong(陈彤), Hu Chang-wei(胡常伟), Zhang Guo-min(张国民), *et al. Nat Gas Chem Ind* (天然气化工)[J], 2000, **25**: 30 ~ 33
- [16] Naghash A R, Etsell T H, Xu S. *Chem Mater* [J], 2006, **18**: 2 480 ~ 2 488
- [17] Jing L Q, Xu Z L, Sun X J, *et al. Appl Serf Sci* [J], 2001, **180**: 308 ~ 314
- [18] Lin S S, Chen C L, Chang D J, *et al. Water Res* [J], 2002, **36**: 3 009 ~ 3 014
- [19] Falcon M, Fajerweg K, Foussard J N, *et al. Environ Technol* [J], 1995, **16**: 501 ~ 514

Effect of Doped CeO₂ Loading on Catalytic Activity of Cu-Ni-Ce/SiO₂ Catalyst

ZHAO Bin-xia^{1,*}, LIU Lin-xue¹, ZHANG Yao-zhong¹, CAO Xin¹, ZHANG Xiao-li¹, JIN Qi-ting²

(1. College of Chemical Engineering Northwest University, Xi'an 710069, China;

2 College of Environment and Municipal Engineering Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Cu-Ni-Ce/SiO₂ catalysts were prepared at different doped CeO₂ loading by the impregnation method, and applied to the treatment of pesticide wastewater from imidacloprid production by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation(CWPO). The catalysts were characterized by means of BET, SEM, XRD, XPS. The relationships between the surface structure and catalytic activity and stability, and the effect of doped CeO₂ loading on catalytic activity and stability were researched. The results showed that for the Cu-Ni-Ce/SiO₂ catalysts, the increase in the specific surface area, the decrease in the particle size and the better dispersion of Cu and Ni were obtained with the suitable doped CeO₂ loading. The highest content of Cu-Ni oxide solid solution and the chemisorbed oxygen were present in the surface of Cu-Ni-Ce/SiO₂ catalyst at 0.16% doped CeO₂ loading. In CWPO of pesticide wastewater from imidacloprid production, the activity of catalyst was the highest when the catalyst was doped with 0.16% of CeO₂. By using the Cu-Ni-Ce/SiO₂ doped with 0.16% CeO₂ catalyst, about 89.0% COD_{Cr} removal was attained at catalyst loading of 10 g/L, temperature of 110 °C, dosage of hydrogen peroxide of theoretic amount and pH of 9 influent for 60 min. The concentration of leached Cu and Ni of catalyst was lower.

Key words: catalytic wet peroxide oxidation; pesticide wastewater; catalyst; CeO₂