

担载 CuO 基催化剂上 2,4-二氯酚的有效氧化降解

李京京¹, 刘兴海^{1,2}, 石雷^{1,*}, 孙琪¹, 周永刚², 徐健峰², 单作刚², 王福冬²

¹辽宁师范大学功能材料化学研究所, 辽宁大连 116029

²盘锦市疾病预防控制中心, 辽宁盘锦 124010

摘要: 研究了 2,4-二氯酚的催化氧化降解. 结果表明, CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂表现出较高的活性, 且碱土金属氧化物助剂的添加可进一步显著提高 2,4-二氯酚氯离子的释放率, 其中以 SrO 的促进作用最强, 该催化剂循环使用 3 次, 2,4-二氯酚转化率及氯离子的释放率均维持 100%. X 射线衍射和 NH₃ 程序升温脱附结果表明, 催化剂上 CuO 粒子分散度高并且酸中心数少有利于 2,4-二氯酚的氧化降解. 提出了 2,4-二氯酚催化氧化降解可能的反应途径.

关键词: 氧化铜; 氧化铝; 负载型催化剂; 碱土金属氧化物; 2,4-二氯酚; 氧化降解

中图分类号: O643/X7 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-03-25. 接受日期: 2011-05-05.

*通讯联系人. 电话: (0411)82158329; 电子信箱: shilei515@dl.cn

基金来源: 辽宁省教育厅基金 (2009A421).

Efficient Oxidative Degradation of 2,4-Dichlorophenol over Supported CuO-Based Catalysts

LI Jingjing¹, LIU Xinghai^{1,2}, SHI Lei^{1,*}, SUN Qi¹, ZHOU Yonggang², XU Jianfeng², SHAN Zuogang², WANG Fudong²

¹Institute of Chemistry for Functionalized Materials, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

²Panjin Center for Disease Control and Prevention, Panjin 124010, Liaoning, China

Abstract: The catalytic oxidative degradation of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) was studied. The results indicated that CuO/ γ -Al₂O₃ exhibited high activity for the reaction. Adding alkaline-earth metal oxides into CuO/ γ -Al₂O₃ improved the liberation rate of chloride ion from 2,4-DCP remarkably and SrO was the most efficient. The 2,4-DCP conversion and the liberation rate of chloride ion reached 100% when the CuO/ γ -Al₂O₃-SrO catalyst was used 3 times. The results of X-ray diffraction and the temperature-programmed-desorption of ammonia indicated that the catalyst with good dispersion of CuO particles and a less amount of acid sites was favorable for the efficient oxidative degradation of 2,4-DCP. A probable pathway of the oxidative degradation for 2,4-DCP over the copper-based catalyst was suggested.

Key words: copper oxide; aluminium oxide; supported catalyst; alkaline-earth metal oxides; 2,4-dichlorophenol; oxidative degradation

Received 25 March 2011. Accepted 5 May 2011.

*Corresponding author. Tel: +86-411-82158329; E-mail: shilei515@dl.cn

This work was supported by the Education Department of Liaoning Province (2009A421).

氯酚是一类重要的有机化合物, 广泛用作木材、涂料、植物纤维等的防腐剂、消毒剂和一些工业合成的中间产物^[1-4], 但它毒性大且难降解^[5], 具有环境持久性、生物累积性、长距离迁移能力和生物危害性, 能导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫功能失调、神经和发育紊乱以及致癌、致畸、致突变^[6]. 氯

酚中氯取代基增多, 其毒性增大; 而当氯取代基数目相同时, 氯位于对位毒性更大^[7]. 1977 年, 美国环境保护局明确规定 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚等为优先控制的污染物^[8-10]. 2001 年, 欧洲议会通过 2455/2001/EC 决议, 将氯酚类化合物列为优先控制的有毒污染物^[11,12]. 氯酚的有效降解已是目

前对环境保护具有战略意义的重要课题。

2,4-二氯酚因具有芳环结构和氯代原子而稳定性较高。近几十年,国内外对2,4-二氯酚的处理技术不断发展。其中,传统的生物处理技术成本较低^[13],但耐冲击负荷能力小,且停留水中时间长^[14,15]。物理法,如活性炭吸附法,仅仅将氯酚从一相转移到另一相中,并未破坏有毒分子^[16,17]。相对而言,化学法具有较好的发展前景,其中催化氧化法因降解效果好而备受关注。Chaliha等^[18]发现,在Mn(II)-MCM-41催化剂上,反应5 h,2,4-二氯酚转化率达88%,而Yang等^[19]以PMS-Co/TiO₂为催化剂,反应2 h,2,4-二氯酚转化率达93%。

本文将担载CuO并添加有碱土金属氧化物助剂的催化剂用于2,4-二氯酚的氧化降解反应中,采用X射线衍射和NH₃程序升温脱附考察了催化剂结构与其性能的关系,并探讨了2,4-二氯酚催化氧化降解可能的反应路径。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

金属氧化物催化剂由相应的硝酸盐在马弗炉中于500 °C焙烧4 h得到。

采用等体积浸渍法制备负载型CuO催化剂。将一定量40~60目的SiO₂, γ-Al₂O₃或SiO₂-Al₂O₃载体浸入一定浓度的硝酸铜溶液中,室温浸渍15 h。水浴干燥后,在120 °C干燥4 h,500 °C焙烧4 h,即得所需催化剂。

将一定量40~60目的γ-Al₂O₃浸到一定浓度的碱土金属硝酸盐溶液中,于室温浸渍15 h。经水浴上干燥后,在120 °C的烘箱中干燥4 h,于马弗炉中不同温度焙烧4 h(Mg: 500 °C; Ca: 600 °C; Sr及Ba: 800 °C),即得γ-Al₂O₃-MO(M=Mg, Ca, Sr, Ba)样品。再浸入一定浓度的硝酸铜溶液中,其余步骤同上,即得CuO/γ-Al₂O₃-MO催化剂。

1.2 催化剂的评价

将50 ml 100 mg/L的2,4-二氯酚溶液、一定量催化剂和0.5 ml 30% H₂O₂溶液依次加入玻璃反应瓶中,于30 °C磁力搅拌进行反应。一定时间后,将反应液进行离心处理,取其溶液在配有紫外检测器和C₁₈(150 mm×4.6 mm)反相柱的日本岛津LC-20AB型高效液相色谱仪上分析。流动相V(甲醇):V(水)=50:50

(甲醇和水溶液中均含1%的乙酸);流速1.0 ml/min,柱温室温,检测波长275 nm。采用外标法定量。

采用氯离子选择性电极测定溶液中氯离子浓度。分别配制1×10⁻¹, 1×10⁻², 1×10⁻³及1×10⁻⁴ mol/L的NaCl标准溶液并测其相应的电位值,用电位值对浓度做标准曲线。测得反应液电位值后,依标准曲线求得Cl⁻浓度,根据下面公式得到2,4-二氯酚的氯离子释放率:

$$\text{2,4-二氯酚的氯离子释放率} = \frac{\text{反应后溶液中氯离子的浓度}}{2 \times \text{起始反应液中2,4-二氯酚的浓度}} \times 100\%$$

1.3 催化剂的表征

XRD测试在德国Bruker AXS公司的D8 Advance型粉末X射线衍射仪上进行。Cu K_α辐射,扫描速率0.5°/min,扫描范围2θ=30°~80°,管电压40 kV,管电流40 mA。

NH₃-TPD实验在内径6 mm、长350 mm的石英反应器中进行。将150 mg样品于500 °C用35 ml/min的高纯He吹扫60 min,去掉表面吸附的物质后,降至100 °C,通入NH₃吸附至饱和,再用He吹扫60 min,去掉物理吸附的NH₃,然后以10 °C/min升至700 °C,并停留90 min。TCD检测脱附氨的量。

2 结果与讨论

2.1 不同金属氧化物催化剂上2,4-二氯酚的氧化降解

2,4-二氯酚降解反应,需同时考察其转化率和氯离子的释放率。表1为各金属氧化物催化剂上2,4-二氯酚降解反应结果。可以看到,无催化剂时,于30 °C反应6 h,2,4-二氯酚转化率为34%,但氯离子的释放率只有2%。当以Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, V₂O₅, MoO₃, WO₃或MnO₂等金属氧化物为催化剂时,尽管活性没有明显的提高,但氯离子的释放率有所增加。当以CuO为催化剂时,2,4-二氯酚转化率达100%,氯离子的释放率增至48%。可见,CuO是2,4-二氯酚降解的有效催化剂。

2.2 担载氧化铜催化剂上2,4-二氯酚的氧化降解

表2为在SiO₂, γ-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃及其担载CuO催化剂上2,4-二氯酚的氧化降解结果。可以看出,担载型氧化铜催化剂上2,4-二氯酚转化率和氯离子的释放率比其相应载体高很多,其中以CuO/

表 1 不同金属氧化物催化剂上 2,4-二氯酚的氧化降解

Table 1 The oxidative degradation of 2,4-DCP (dichlorophenol) over different metal oxide catalysts

Catalyst	Conversion of 2,4-DCP (%)	Liberation rate of chloride ion from 2,4-DCP (%)
No catalyst	34	2
Fe ₂ O ₃	10	7
Co ₃ O ₄	24	5
NiO	20	4
V ₂ O ₅	31	27
MoO ₃	30	9
WO ₃	38	17
MnO ₂	30	13
CuO	100	48

Reaction conditions: catalyst 0.048 g, 30 °C. The results were taken after 6 h.

表 2 负载氧化铜催化剂上 2,4-二氯酚的氧化降解

Table 2 The oxidative degradation of 2,4-DCP over the supported CuO catalysts

Catalyst	Conversion of 2,4-DCP (%)	Liberation rate of chloride ion from 2,4-DCP (%)
SiO ₂	12	1
γ-Al ₂ O ₃	23	9
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	17	4
CuO/SiO ₂	36	28
CuO/γ-Al ₂ O ₃	100	59
CuO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	71	44

Reaction conditions: catalyst 0.5 g, CuO loading 0.9 mmol/g, 30 °C. The results were taken after 2 h.

γ-Al₂O₃ 催化剂性能最佳. 反应 2 h, 2,4-二氯酚转化率为 100%, 氯离子的释放率达 59%.

图 1 为不同载体负载 CuO 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, CuO/SiO₂ 催化剂在 $2\theta = 35.6^\circ, 38.6^\circ, 44.5^\circ$ 及 48.9° 处出现 CuO 晶体衍射峰, 而在 CuO/γ-Al₂O₃ 或 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 上的 CuO 晶体衍射峰并不明显. 这表明, SiO₂ 上 CuO 粒子较大; 而在 γ-Al₂O₃ 或 SiO₂-Al₂O₃ 表面上, CuO 分散度较高, 其粒径小于 10 nm. 结合表 2 可知, CuO 分散度较低 CuO/SiO₂ 不利于 2,4-二氯酚的氧化降解.

图 2 为负载型 CuO 催化剂的 NH₃-TPD 谱. 可以看出, 各催化剂上均存在三个 NH₃ 脱附峰, 且各脱附峰面积大小顺序为: CuO/SiO₂-Al₂O₃ > CuO/γ-Al₂O₃ > CuO/SiO₂. 由此可见, CuO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上酸中心数最多. 由于 2,4-二氯酚在 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 上氧化降解得到的氯离子释放率比在 CuO/γ-Al₂O₃ 上少, 因此可以推断, 催化剂酸中心数多不利于 2,4-二氯酚的降解. 这是因为较多的酸中心不利于具有酸性的

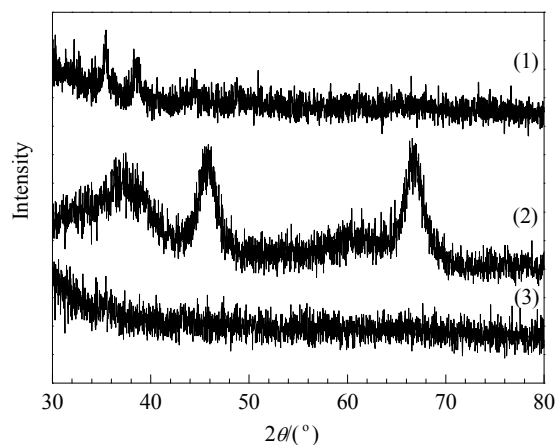
图 1 CuO/SiO₂, CuO/γ-Al₂O₃ 和 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of CuO/SiO₂ (1), CuO/γ-Al₂O₃ (2), and CuO/SiO₂-Al₂O₃ (3) catalysts.

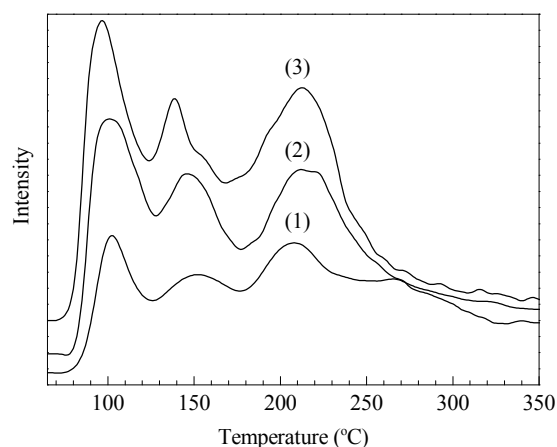
图 2 CuO/SiO₂, CuO/γ-Al₂O₃ 和 CuO/SiO₂-Al₂O₃ 的 NH₃-TPD 谱

Fig. 2. NH₃-TPD profiles of CuO/SiO₂ (1), CuO/γ-Al₂O₃ (2), and CuO/SiO₂-Al₂O₃ (3) catalysts.

2,4-二氯酚在催化剂表面上的吸附和反应.

表 3 为 CuO 负载量对 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂上 2,4-二氯酚氧化降解的影响. 可以看出, 随着 CuO 负载量的增加, 2,4-二氯酚转化率和氯离子的释放率先上升后下降. 当 CuO 负载量为 0.9 mmol/g 时, 2,4-二氯酚完全转化, 且氯离子的释放率最高, 达 59%.

2.3 碱土金属氧化物助剂对 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂上 2,4-二氯酚氧化降解的影响

由于较多的催化剂酸中心不利于反应物在其表面上的吸附和反应, 因此本文考察了四种碱土金属氧化物助剂对 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂上 2,4-二氯酚降解反应的影响, 结果见表 4. 可以看出, 碱土金属氧化物助剂的加入使得反应中氯离子的释放率大幅提

表 3 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂上氧化铜担载量对 2,4-二氯酚氧化降解的影响

Table 3 The effect of CuO loading on the oxidative degradation of 2,4-DCP over CuO/ γ -Al₂O₃

CuO loading (mmol/g)	Conversion of 2,4-DCP (%)	Liberation rate of chloride ion from 2,4-DCP (%)
0.3	97	49
0.6	100	53
0.9	100	59
1.2	98	47
1.5	80	47
1.8	75	43

Reaction conditions: catalyst 0.5 g, 30 °C. The results were taken after 2 h.

高,且 2,4-二氯酚转化率保持 100%. 其中以 SrO 的促进作用最强,当 SrO 助剂含量为 0.3 mmol/g 时,于 30 °C 反应 2 h, 2,4-二氯酚转化率和氯离子的释放率均达 100%.

表 4 碱土金属氧化物助剂对 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性和选择性的影响

Table 4 The effect of alkaline-earth metal oxide promoters on the activity and selectivity of CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst

Promoter	Conversion of 2,4-DCP (%)	Liberation rate of chloride ion from 2,4-DCP (%)
—	100	59
MgO	100	96
CaO	100	86
SrO	100	100
BaO	100	95

Reaction conditions: CuO loading 0.9 mmol/g, alkaline-earth metal oxide amount 0.3 mmol/g, catalyst 0.5 g, 30 °C. The results were taken after 2 h.

图 3 为 MgO, CaO, SrO 或 BaO 促进的 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 碱土金属氧化物的添加并未使催化剂上出现明显的 CuO 晶相衍射峰. 这表明助剂的添加对 CuO 分散度的影响很小, 其粒子仍小于 10 nm.

图 4 为各助剂促进的 CuO/ γ -Al₂O₃ 的 NH₃-TPD 谱. 可以看出, 碱土金属氧化物的加入使得 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂酸中心数明显下降. 其中, CuO/ γ -Al₂O₃-SrO 下降最多, CuO/ γ -Al₂O₃-MgO 和 CuO/ γ -Al₂O₃-BaO 次之, CuO/ γ -Al₂O₃-CaO 下降最少. 结合表 4 可知, 催化剂酸中心数少有利于 2,4-二氯酚的氧化降解.

表 5 为各助剂促进的 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂的稳

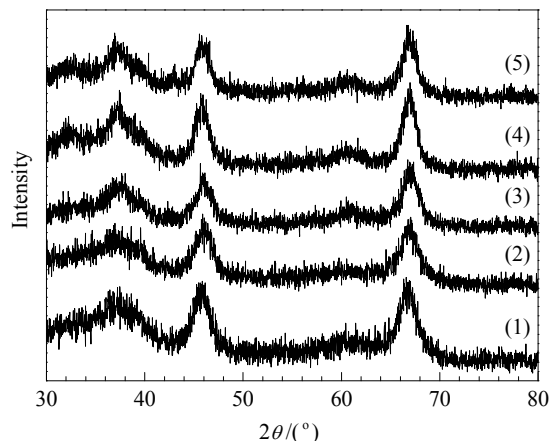


图 3 CuO/ γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃-MgO, CuO/ γ -Al₂O₃-CaO, CuO/ γ -Al₂O₃-SrO 和 CuO/ γ -Al₂O₃-BaO 样品的 XRD 谱
Fig. 3. XRD patterns of CuO/ γ -Al₂O₃ (1), CuO/ γ -Al₂O₃-MgO (2), CuO/ γ -Al₂O₃-CaO (3), CuO/ γ -Al₂O₃-SrO (4), and CuO/ γ -Al₂O₃-BaO (5) catalysts.

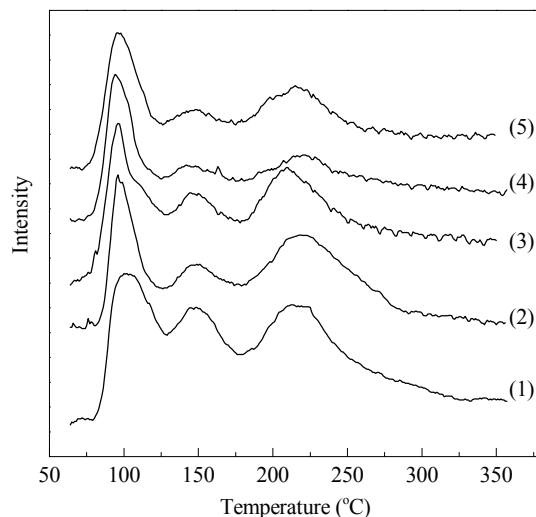


图 4 CuO/ γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃-MgO, CuO/ γ -Al₂O₃-CaO, CuO/ γ -Al₂O₃-SrO 和 CuO/ γ -Al₂O₃-BaO 的 NH₃-TPD 谱
Fig. 4. NH₃-TPD profiles of CuO/ γ -Al₂O₃ (1), CuO/ γ -Al₂O₃-MgO (2), CuO/ γ -Al₂O₃-CaO (3), CuO/ γ -Al₂O₃-SrO (4), and CuO/ γ -Al₂O₃-BaO (5) catalysts.

定性. 反应结束后催化剂经离心、过滤和干燥后, 直接用于下一次反应. 由表 5 可见, 除了 CuO/ γ -Al₂O₃-CaO 催化剂稳定性较差外, 其它样品使用三次后, 其活性和选择性都没有下降, 其中 CuO/ γ -Al₂O₃-SrO 催化剂上 2,4-二氯酚转化率和氯离子的释放率均保持 100%.

2.4 2,4-二氯酚催化氧化降解机理的探讨

不同的反应条件下 2,4-二氯酚的降解机理有所不同^[20,21]. 为了弄清 2,4-二氯酚在铜基催化剂上的

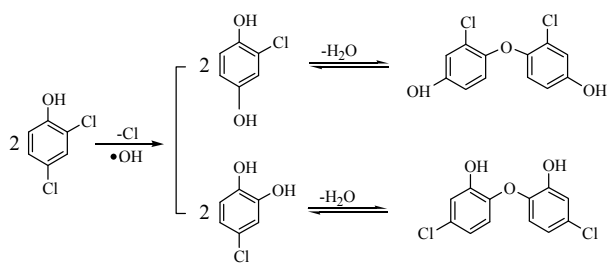
表 5 铜基催化剂使用寿命的考察

Table 5 Test of life time for the copper-based catalysts

Catalyst	Used times	Conversion of 2,4-DCP (%)	Liberation rate of chloride ion from 2,4-DCP (%)
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	1	100	59
	2	100	59
	3	100	59
CuO/ γ -Al ₂ O ₃ -MgO	1	100	96
	2	100	96
	3	100	96
CuO/ γ -Al ₂ O ₃ -CaO	1	100	86
	2	100	75
	3	100	72
CuO/ γ -Al ₂ O ₃ -SrO	1	100	100
	2	100	100
	3	100	100
CuO/ γ -Al ₂ O ₃ -BaO	1	100	95
	2	100	95
	3	100	95

Reaction conditions: CuO loading 0.9 mmol/g, alkaline-earth metal oxide amount 0.3 mmol/g, catalyst 0.5 g, 30 °C. The results were taken after 2 h.

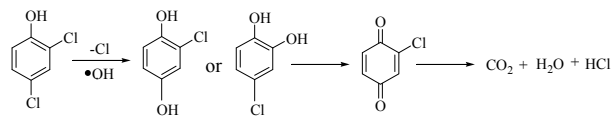
氧化降解过程, 我们对 CuO/ γ -Al₂O₃-SrO 上 2,4-二氯酚反应 30 min 和 2 h 的溶液进行了 GC-MS 分析. 结果发现, 在反应 30 min 的样品中检测到有机化合物: 二(2-氯-4-羟基)苯醚和二(2-羟基-4-氯)苯醚, 而反应 2 h 的样品则没有检测到任何有机产物. 据此可推断反应过程中有 2-氯-对苯二酚和 4-氯-邻苯二酚两种同分异构体生成 (见图式 1), 2,4-二氯酚反应 2 h 后已经完全降解生成了 CO₂, H₂O 和 HCl.



图式 1 铜基催化剂上 2,4-二氯酚的氧化反应路径

Scheme 1. The oxidative reaction of 2,4-DCP over copper-based catalyst.

综上提出了铜基催化剂上 2,4-二氯酚完全氧化降解反应途径 (见图式 2): H₂O₂ 分解得到的·OH 自由基^[22]进攻 2,4-二氯酚分子, 取代一个 Cl 后生成氯代二苯酚, 再转化为氯代苯醌, 最终被氧化生成 CO₂, H₂O 和 HCl^[21].



图式 2 铜基催化剂上 2,4-二氯酚完全氧化降解途径

Scheme 2. Pathway of the completely oxidative degradation for 2,4-DCP over copper-based catalyst.

3 结论

MgO, CaO, SrO 或 BaO 的添加能显著提高 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 2,4-二氯酚降解反应性能, 其中以 SrO 的促进效果最佳. 当 CuO 和 SrO 担载量分别为 0.9 mmol/g 和 0.3 mmol/g 时, 于 30 °C 反应 2 h, 2,4-二氯酚转化率和氯离子的释放率均达 100%, 并且该催化剂使用三次后, 其活性和选择性均无下降. 结果表明, 当催化剂中 CuO 分散度高且酸中心数较少时, 有利于 2,4-二氯酚的氧化降解. 根据 GC-MS 分析, 提出了铜基催化剂上 2,4-二氯酚氧化降解可能的途径, 即先生成氯代二苯酚及氯代苯醌, 最终被氧化生成 CO₂, H₂O 和 HCl.

参 考 文 献

- Lai T L, Wang W F, Shu Y Y, Liu Y T, Wang C B. *J Mol Catal A*, 2007, **273**: 303
- Poulopoulos S G, Korologos C A, Boulamanti A, Philippopoulos C J. *Water Res*, 2007, **41**: 1263
- Moonsiri M, Rangsunvigit P, Chavadej S, Gulari E. *Chem Eng J*, 2004, **97**: 241
- Sahinkaya E, Dilek F B. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2009, **72**: 781
- Zhou T, Li Y Z, Ji J, Wong F S, Lu X H. *Sep Purif Technol*, 2008, **62**: 551
- Li Y, Li X, Li Y Q, Qi J Y, Bian J, Yuan Y X. *Environ Pollut*, 2009, **157**: 1879
- Agboola B, Ozoemena K I, Nyokong T. *J Mol Catal A*, 2005, **227**: 209
- Raja P, Bozzi A, Jardim W F, Mascolo G, Renganathan R, Kiwi J. *Appl Catal B*, 2005, **59**: 249
- Kuo W S, Wu L N. *Sol Energy*, 2010, **84**: 59
- Rao N N, Dubey A K, Mohanty S, Khare P, Jain R, Kaul S N. *J Hazard Mater*, 2003, **101**: 301
- Pera-Titus M, García-Molina V, Baños M A, Giménez J, Esplugas S. *Appl Catal B*, 2004, **47**: 219
- Li N, Descorme C, Besson M. *Appl Catal B*, 2007, **71**: 262
- Eker S, Kargi F. *Bioresour Technol*, 2008, **99**: 2319
- Qin J Y, Zhang Q L, Chuang K T. *Appl Catal B*, 2001, **29**: 115
- García-Molina V, Kallas J, Esplugas S. *Chem Eng J*, 2007, **126**: 59
- Shaarani F W, Hameed B H. *Desalination*, 2010, **255**: 159

- 17 Wang L, Zhang J, Zhao R, Zhang C L, Li C, Li Y. *Desalination*, 2011, **266**: 175
- 18 Chaliha S, Bhattacharyya K G. *Chem Eng J*, 2008, **139**: 575
- 19 Yang Q J, Choi H, Chen Y J, Dionysiou D D. *Appl Catal B*, 2008, **77**: 300
- 20 Wang H, Wang J L. *Appl Catal B*, 2009, **89**: 111
- 21 Chaliha S, Bhattacharyya K G. *Catal Today*, 2009, **141**: 225
- 22 Drijvers D, Van Langenhove H, Beckers M. *Water Res*, 1999, **33**: 1187