载铜介孔碳 CMK-3 的制备及其对苯酚的吸附-催化氧化性能

胡龙兴 党松涛* 杨霞萍

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 通过一种简易的方法在介孔碳 CMK-3 的孔道内负载氧化铜粒子制备 Cu/CMK-3 复合物, 利用粉末 X 射线衍射、氮气吸附-脱附、透射电镜等手段对其进行表征. 结果表明, 氧化铜均匀地分散在 CMK-3 孔道中, CMK-3 在负载氧化铜后仍有较大的比表面积. 考察了载铜 CMK-3 对水中苯酚的吸附和低温干法催化氧化苯酚性能. 吸附和循环使用结果表明, Cu/CMK-3 对水中苯酚具有较大的吸附量和良好的催化氧化效率. 热重-质谱(TG-MS)联用测试结果表明, 吸附的苯酚在 180 °C 左右开始被催化氧化为 CO₂ 和水, 此时不会造成苯酚的脱附和介孔碳 CMK-3 的烧蚀.

关键词: 吸附; 介孔碳 CMK-3; 氧化铜; 干法催化氧化

中图分类号: O643

Incorporation of CuO into Mesoporous Carbon CMK-3 and Its Adsorption and Catalytic Oxidation of Phenol

HU Long-Xing DANG Song-Tao* YANG Xia-Ping

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China)

Abstract: Copper (II) oxide nanoparticles were incorporated into the pore system of mesoporous carbon CMK-3 by a facile method, forming the composite Cu/CMK-3. Cu/CMK-3 was characterized by powder X-ray diffraction, nitrogen physisorption, and transmission electron microscopy. Results showed that Cu/CMK-3 preserved the ordered mesoporous structure of CMK-3 and copper (II) oxide was dispersed within the CMK-3 channels as small nanoparticles. CMK-3 still had a large surface area after copper (II) oxide was incorporated. The adsorption and catalytic dry oxidation ability of Cu/CMK-3 for phenol was determined. The adsorption and recycle results indicate that Cu/CMK-3 adsorbs aqueous phenol well because of its large surface area. Most of the phenol adsorbed on CMK-3 was catalytically dry-oxidized at relatively low temperature. We demonstrate that Cu/CMK-3 can be used as a sorbent-catalyst for aqueous phenol. After seven cycles, Cu/CMK-3 retained a substantial fraction of its adsorption ability for phenol. A combined thermogravimetry-mass spectroscopy (TG-MS) instrument was used to investigate the catalytic activity and ignition behavior of Cu/CMK-3. Results show that CuO is the active component during the catalytic dry oxidation of phenol. The adsorbed phenol is catalytically dry-oxidized into carbon dioxide and water at the relatively low temperature of about 180 °C, where no phenol desorption or CMK-3 ignition occurred.

Key Words: Adsorption; Mesoporous carbon CMK-3; Copper (II) oxide; Catalytic dry oxidation

在废水处理中, 活性炭吸附法是一种简便实用的方法^[1-5]. 活性炭吸附饱和后, 通过适当方法使其再生以进行循环使用是一个重要课题. 普遍采用的热再生法通常要求温度在 1100 K 以上, 且会造成

5%–15% 的质量损失^[6]. 并且加热过程中脱附的污染物也需要后处理, 工艺比较复杂. 有研究者开发了一种干法催化氧化技术^[7-11], 通过在活性炭上负载在较低温度下对目标污染物有催化分解作用的金属或金

Received: July 17, 2009; Revised: November 23, 2009; Published on Web: December 29, 2009.

*Corresponding author. Email: yanlingjz@gmail.com; Tel: +86-21-66130397.

The project was supported by the Key Subject of Shanghai Municipality, China (S30109).

上海市重点学科三期(S30109)资助项目

属氧化物,制成金属/活性炭吸附-催化剂.首先利用活性炭对目标污染物的优良吸附性能达到净化废水的目的,再将水排出,利用催化剂催化氧化目标污染物,在温和的条件下将吸附浓缩的污染物降解,从而实现活性炭的再生.该技术具有简便和实用的特点,在处理水中有毒及难生物降解污染物方面有很大的应用潜力.但是,传统活性炭作为吸附剂及催化剂载体存在着某些不足,如传统的活性炭对水中污染物的吸附量较低,且达到吸附平衡的时间较长^[12];在催化氧化目标污染物的过程中会产生一定量的较稳定的残余物,这些残余物会将活性炭中的微孔(0.50–1.07 nm)堵塞,从而使吸附量随着使用次数的增加而有较大的下降^[13].

介孔碳材料是近年来飞速发展的一种新型碳材料^[14–17].其具有 2–50 nm 可调孔径、较高的比表面积和很大的孔容,在作为吸附材料及催化剂载体方面都具有传统的活性炭不可比拟的优势.在本工作中,通过一定的方式使 CuO 负载于介孔碳 CMK-3 的孔道内,通过对吸附苯酚后的吸附-催化剂进行热重-质谱(TG-MS)测试,考察吸附于吸附-催化剂上苯酚的起始催化氧化温度、催化氧化产物及介孔碳的烧蚀.通过吸附-催化剂的循环使用实验,考察载铜介孔碳 CMK-3 对苯酚的催化氧化效率及重复使用情况.

1 实验部分

1.1 实验试剂

表面活性剂 P123(分子式为 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)购自 Aldrich 公司,正硅酸乙酯(TEOS)购自 Alfa Aesar 公司,苯酚、盐酸、乙醇、蔗糖等购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯.

1.2 CMK-3 的合成

CMK-3 是以硅基介孔分子筛 SBA-15 为模板、以蔗糖为碳源合成的^[18].典型的合成过程为:将 1.25 g 蔗糖和 0.14 g 硫酸溶于 5 g 水中,再加入 1 g SBA-15 并充分搅拌均匀;将得到的混合物于烤箱中分别在 373 和 433 K 各烘 6 h 后,再加入含 0.8 g 蔗糖, 0.09 g 硫酸和 5 g 水的溶液,并在同一个烤箱中于 373 和 433 K 各处理 6 h;然后将此混合物在氮气气氛下于 1173 K 碳化,用质量分数为 5%的 HF 溶液洗涤去除氧化硅模板,过滤、乙醇洗涤并于 393 K 干燥后得到了有序介孔碳材料 CMK-3. SBA-15 的合成依据 Zhao 等^[19]所描述的方法进行.

1.3 吸附-催化剂的合成

催化剂的负载是用金属前驱体 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液浸渍 CMK-3,并在一定温度下于惰性气氛中焙烧实现的.典型的过程为:将 4 g 溶有 0.19 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液和 1 g CMK-3 充分混合,先于 80 °C 烘 15 h,再在惰性气氛中于 250 °C 下焙烧 2 h,就得到了吸附-催化剂载铜 CMK-3(记为 Cu/CMK-3).以 Cu 的质量分数计,此时 Cu/CMK-3 对催化剂的负载量为 5%(w).

1.4 样品的表征

XRD 分析采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2200 X 衍射仪, Cu $K_{\alpha 1}$ 射线($\lambda=0.154056$ nm),扫描范围小角 0.5° – 5° ,大角 10° – 80° ;氮气吸附-脱附实验使用美国 Micromeritics 公司的 Tristar 3000 型全自动氮吸附比表面积测试仪;透射电子显微镜(TEM)为日本 JEOL 公司的 JEM-2010F 高分辨透射电子显微镜.

1.5 苯酚的吸附及循环使用实验

将 100 mL 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液和 0.05 g Cu/CMK-3 放入具塞三角瓶中,在气浴恒温振荡器(SHZ-82 型,江苏亿通分析仪器厂)中于 30 °C 吸附 1 h.吸附后,将样品过滤,于 30 °C 干燥,密封保存(记为 ph-Cu/CMK-3).以 CMK-3 代替 Cu/CMK-3,采用同样的方式可得到吸附苯酚的 CMK-3 样品(记为 ph-CMK-3).苯酚溶液的浓度通过 4-氨基安替比林分光光度法测定,测定仪器为上海精密科学仪器有限公司生产的 722 型紫外-可见分光光度计.苯酚吸附量通过吸附前后苯酚溶液浓度的变化计算.

吸附-催化剂的循环使用实验.将吸附样品放于瓷舟中,在管式炉中于空气气氛下进行催化氧化.从室温升温至 250 °C 并持续 1 h,升温速率为 $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.由于粉末状的吸附-催化剂在进行吸附实验后回收时会有部分损失,在进行每次吸附-催化循环时,称量剩余 Cu/CMK-3 的质量,并保持其与苯酚溶液的比为 0.1 g: 200 mL.

1.6 TG-MS 实验

TG-MS 测试在德国耐驰公司生产的 STA 449C/4/G Jupiter-QMS 403C 热重-质谱联用仪器上进行.测试气氛为空气,从室温升温至 400 °C,升温速率为 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,样品质量为 25–30 mg.

1.7 吸附-催化剂对苯酚的催化氧化机理

根据过渡金属氧化物的催化氧化机理^[20]及 Quintanilla 等^[21]对含铁催化剂存在条件下苯酚氧化机理的探讨,结合本研究体系的特点,可以把吸附-

催化剂催化氧化苯酚的过程简化为 3 个步骤:

1. 吸附: $A(\text{分子氧})+R(\text{催化剂活性中心})\rightleftharpoons AR$

$B(\text{吸附苯酚分子})+R\rightleftharpoons BR$

2. 催化反应: $AR+BR\rightleftharpoons$

$PR(\text{催化剂表面上产物})+R$

3. 脱附解离: $PR\rightleftharpoons P(\text{主体产物})+R$

在催化剂活性组分氧化铜和氧化剂分子氧的作用下, 吸附苯酚首先被氧化为小分子有机物, 最终被氧化为 CO_2 和 H_2O [22-25].

2 结果和讨论

2.1 吸附-催化剂的性质

图 1 是 CMK-3 及 Cu/CMK-3 的小角 XRD 曲线. 由图可以看出, 在介孔碳 CMK-3 的 XRD 曲线中出现一个强烈的归属于(100)平面的衍射峰, 且分别归属于(110)和(200)平面的两个肩峰也较为明显, 表明其孔道具有很强的有序性. 负载 CuO 后, Cu/CMK-3 的 XRD 曲线中归属于(100)平面的衍射峰变宽且强度降低, 表明 CuO 粒子已进入 CMK-3 的孔道之中. 图 2 是两个样品的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图. 由图可以看出, 介孔碳材料 CMK-3 在载铜前后孔径分布都较窄, BJH 平均孔径分布为 3.4 nm. CMK-3 的比表面积和孔容分别为 $1196 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.98 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 微孔孔容仅约占 4%, 为 $0.04 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$; Cu/CMK-3 的比表面积和孔容分别为 $988 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.81 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 与 CMK-3 相比降低量均约为 17%. 这进一步证明了催化剂已进入了 CMK-3 的介孔孔道内.

图 3 为 Cu/CMK-3 的大角 XRD 谱图. 在图上可以识别出属于 CuO 物相的衍射峰. 属于 CuO 物相的衍射峰较宽, 且峰值较小, 说明 CuO 粒子的尺寸很小, 且具有良好的分散性. 从 Cu/CMK-3 的透

图 1 CMK-3 及 Cu/CMK-3 的小角 XRD 曲线
Fig.1 Small-angle XRD patterns of CMK-3 and Cu/CMK-3

图 2 CMK-3 (A)和 Cu/CMK-3 (B)样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布(插图)
Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and porosity distribution (insert) of CMK-3 (A) and Cu/CMK-3 (B)

射电镜图像(图 4)中可以看到非常有序的孔道结构, 这表明 CuO 的进入并没有破坏介孔碳 CMK-3 的结构有序性; 在 Cu/CMK-3 的表面较少看到大片的 CuO 颗粒聚集, 一方面说明 CuO 的分散性较好, 同时也表明 CMK-3 可以有更大的催化剂负载量.

2.2 吸附-催化剂对苯酚的吸附性能

图 5 是 CMK-3 与 Cu/CMK-3 对苯酚的吸附量随时间变化曲线. 苯酚的起始质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

图 3 Cu/CMK-3 的大角 XRD 衍射图
Fig.3 Large-angle powder XRD pattern of Cu/CMK-3

图4 Cu/CMK-3的透射电镜(TEM)图像

Fig.4 TEM image of Cu/CMK-3

体积为 100 mL, 催化-吸附剂的质量为 0.05 g, 吸附温度为 30 °C. 由图可见, 介孔碳 CMK-3 在载铜前后对苯酚具有相似的吸附曲线. 在刚开始的 30 min 中, 吸附量快速增加, 在较短的时间内(约 40 min)吸附就基本达到了平衡状态. 说明 CMK-3 对苯酚具有良好的吸附效果. 在后续的吸附实验及吸附-循环实验中, 为了使 Cu/CMK-3 对苯酚吸附充分, 设定吸附时间为 60 min. 达到吸附饱和时, CMK-3 及 Cu/CMK-3 对苯酚的吸附量分别为 68 和 65 mg·g⁻¹. 可见, 虽然 CMK-3 在负载 CuO 后孔容和比表面积均有所降低, 但 Cu/CMK-3 仍具有较高的比表面积, 对苯酚的吸附量也保持在较高的水平.

2.3 TG-MS 实验结果

图 6 是 Cu/CMK-3 及 ph-Cu/CMK-3 的 TG 结果. 可以看到, 两样品在 30–180 °C 有相似的失重行为, 失重速率较为恒定, 归属于样品上物理吸附水的脱附; 当温度大于 180 °C 时, ph-Cu/CMK-3 的失重速率超过 Cu/CMK-3 的失重速率, 这表明吸附的苯酚开始被催化氧化, 将此温度定义为苯酚的起始氧

图5 CMK-3 及 Cu/CMK-3 对苯酚的吸附量随时间的变化曲线

Fig.5 Adsorption capacity of CMK-3 and Cu/CMK-3 during phenol adsorption test

图6 样品的 TG/DTG 曲线

Fig.6 TG/DTG curves for the samples

T_p : initial oxidation temperature, T_c : initial ablation temperature

化温度(T_p). 温度高于 280 °C 时, 两样品的失重都迅速增加, 同时 CO₂ 开始生成(图 7), 表明介孔碳在此温度下开始烧蚀, 被氧化为 CO₂. 此温度即为介孔碳的起始烧蚀温度(T_c).

图 7 是 ph-Cu/CMK-3 及 ph-CMK-3 在 TG 实验中不同产物的质谱图, 由图可以看出, 在整个检测温度范围内, 都没有检测到苯酚脱附. H₂O 以相对稳定的速率从 ph-CMK-3 上脱附, 表明不存在 CuO 时, CMK-3 对所吸附的苯酚没有催化氧化能力. 当温度升高至 180 °C 时, 从 ph-Cu/CMK-3 脱附的 H₂O 的含量开始增加, 这再次印证了在 CuO 存在的条件下, 当温度达到约 180 °C 时, 吸附的苯酚开始被催化氧化, 生成 CO₂ 和 H₂O. 而温度高于 280 °C 时, 由于达到介孔碳的起始烧蚀温度 T_c , ph-Cu/CMK-3 上 CO₂ 的脱附迅速增加.

图7 ph-Cu/CMK-3 及 ph-CMK-3 在 TG 实验中不同脱附产物的质谱图

Fig.7 Mass spectra of different desorption products on ph-Cu/CMK-3 and ph-CMK-3 during TG experiment

图 8 吸附-催化氧化循环实验中 Cu/CMK-3 对苯酚吸附容量

Fig.8 Adsorption capacity for Cu/CMK-3 during phenol adsorption-oxidation cycle test

由以上讨论可知, 氧化铜是催化氧化苯酚的活性组分. 在空气条件下, 吸附于 Cu/CMK-3 上的苯酚的起始催化氧化温度 T_p 约为 180 °C, 介孔碳的起始烧蚀温度约为 280 °C. 在后续的循环实验中, 为了尽量避免介孔碳的烧蚀并达到良好的苯酚催化氧化效果, 设定催化氧化温度为 250 °C.

2.4 循环使用实验结果

图 8 是吸附-催化剂经过 7 次循环使用中对苯酚的饱和吸附量. 可以看出, 在实验条件下, 经过 7 次的吸附-催化循环实验, 载铜 CMK-3 对苯酚的饱和吸附量只有可见的微小下降. 由于在苯酚最终氧化为 CO_2 和 H_2O 之前, 会形成一系列中间产物, 其中一些稳定残余物会造成 CMK-3 微孔的堵塞及催化剂的失活, 从而导致 CMK-3 吸附量下降. 与载铜活性炭作为水中苯酚的吸附-催化剂^[20]相比, Cu/CMK-3 的重复使用效果更好, 在经过多次循环使用后其对水中苯酚仍旧有很大的吸附量. 这一方面是由于介孔碳 CMK-3 具有高达 3.4 nm 的均一孔径, 且微孔孔容仅占总孔容的 4%, 从而其孔隙不易被苯酚降解的残余物堵塞^[13]; 另一方面, 则可能是由于介孔碳 CMK-3 相互连通的孔道和较大的孔径加强了空气在其内部的传质, 从而有利于活性金属氧化物对苯酚的催化氧化.

3 结 论

以一定浓度金属前驱物溶液浸渍介孔碳 CMK-3, 并在惰性气体下焙烧, 制得了载铜介孔碳 CMK-3. 对该材料进行了表征, 并测试了其吸附及低温干法催化氧化苯酚的性能. 结果表明, 催化氧化苯酚的活性组分 CuO 分散于 CMK-3 的孔道中, 它的引入只造成 CMK-3 的吸附能力略有下降(约 4%). 吸附

的苯酚在较低的温度下(约 180 °C)开始被催化氧化, 产物为 CO_2 和 H_2O , 此时不会造成苯酚的脱附和介孔碳的烧蚀. Cu/CMK-3 在经过 7 次吸附和催化氧化循环之后, 吸附性能没有明显降低. 与传统的载铜活性炭相比, 载铜介孔碳可作为去除水中苯酚的更有效的吸附-催化剂, 具有更好的重复使用性.

References

- Bansode, R. R.; Losso, J. N.; Marshall, W. E.; Rao, R. M.; Portier, R. J. *Bioresour. Technol.*, **2003**, *89*: 115
- Babel, S.; Kurniawan, T. A. *J. Hazard. Mater.*, **2003**, *97*: 219
- Temminck, H.; Grolle, K. *Bioresour. Technol.*, **2005**, *96*: 1683
- Phan, N. H.; Rio, S.; Faur, C.; Coq, L. L.; Cloirec, P. L.; Nguyen, T. H. *Carbon*, **2006**, *44*: 2569
- Mestre, A. S.; Pires, J.; Nogueira, J. M. F.; Carvalho, A. P. *Carbon*, **2007**, *45*: 1979
- San Miguel, G.; Lambert, S. D.; Graham, N. J. D. *Water Res.*, **2001**, *35*: 2740
- Matatov-Meytal, Y. I.; Sheintuch, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*: 4374
- Centi, G.; Gotti, M.; Perathoner, S.; Pinna, F. *Catal. Today*, **2000**, *55*: 51
- Shter, G. E.; Shindler, Y.; Matatov-Meytal, Y.; Grader, G. S.; Sheintuch, M. *Carbon*, **2002**, *40*: 2547
- Zhao, J. H.; Liu, Z. Y. *Chin. J. Catal.*, **2005**, *26*: 143 [赵江红, 刘振宇. 催化学报, **2005**, *26*: 143]
- Li, B.; Liu, Z.; Lei, Z.; Huang, Z. *Korean J. Chem. Eng.*, **2009**, *26*: 913
- Guo, Z.; Yuan, Y. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2007**, *28*: 289 [郭卓, 袁悦, 高等学校化学学报, **2007**, *28*: 289]
- Lei, Z.; Liu, Z. *Fuel Process. Technol.*, **2007**, *88*: 607
- Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*: 677
- Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. *Adv. Mater.*, **2006**, *18*: 2073
- Liang, C.; Li, Z.; Dai, S. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2008**, *47*: 3696
- Wan, Y.; Shi, Y.; Zhao, D. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*: 932
- Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*: 10712
- Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*: 6024
- Mars, P.; van Krevelen, D. W. *Chem. Eng. Sci., Suppl.*, **1954**, *3*: 41
- Quintanilla, A.; Casas, J. A.; Mohedano, A. F.; Rodríguez, J. J. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, *67*: 206
- Devlin, H. R.; Harris, I. J. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1984**, *23*: 387
- Hamoudi, S.; Larachi, F.; Sayari, A. *J. Catal.*, **1998**, *177*: 247
- Hamoudi, S.; Belkacemi, K.; Larachi, F. *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, *54*: 3569
- Eftaxias, A.; Font, J.; Fortuny, A.; Giralt, J.; Fabregat, A.; Stüber, F. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**, *33*: 175
- Zhao, J.; Liu, Z.; Sun, D. *J. Catal.*, **2004**, *227*: 297