

文章编号:1671-6833(2009)02-0019-04

羟基磷酸铜催化降解对硝基苯酚的研究

詹予忠,王 法,李海龙,周 翔,陈宜俊

(郑州大学 化工学院,河南 郑州 450001)

摘 要:水热法制备了羟基磷酸铜催化剂,并在过氧化氢存在下,研究了用羟基磷酸铜为催化剂催化降解对硝基苯酚.试验了催化剂用量、过氧化氢用量、pH值、温度、初始浓度等条件对降解过程的影响.结果表明,羟基磷酸铜具有优良的催化降解对硝基苯酚的性能,少量加入羟基磷酸铜催化剂即可大大加快对硝基苯酚的降解速度;催化剂用量越大,过氧化氢用量越大,降解速度越快;升高pH值则降解速度变慢,优化的pH是2~3;温度升高可加快降解速度.

关键词:羟基磷酸铜;对硝基苯酚;过氧化氢;羟基自由基;催化降解

中图分类号:X 703.1 **文献标识码:**A

0 引言

羟基磷酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$)是一种新型羟化催化剂,催化羟化苯、苯酚和萘酚等具有较高活性.由于羟基磷酸铜是无孔的低比表面晶体,对苯酚的羟化,单位摩尔反应速率(TOF)比最常用的羟化催化剂钛硅分子筛TS-1高一百多倍^[1-2].而且羟基磷酸铜的合成过程简单,成本较低.研究表明,过氧化氢与羟基磷酸铜的活性中心生成五元环,并进一步离解为羟基自由基是其高活性的原因^[3].然而,高浓度羟基自由基很容易使芳烃类物质过度氧化生成焦油,限制了其应用^[4-5].

对硝基苯酚是化工、染料、医药等行业废水中常见的有机污染物,有致癌作用,在环境中停留时间长,难以生物降解.光催化氧化法^[6-8]是目前研究较多的对硝基苯酚的降解方法,主要用纳米二氧化钛为光催化剂,紫外光照射光催化剂产生羟基自由基,使对硝基苯酚矿化.但该方法实际应用时限制较多,在能耗、处理量、反应器设计等方面还存在诸多问题.本文采用羟基磷酸铜为催化剂,利用该催化剂易于催化过氧化氢产生羟基自由基的特点,首次将其用于对硝基苯酚的催化降解,研究反应条件对降解性能的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,AR,天津市福晨化学试剂厂;氯化铜 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,AR,北京红星化工厂;正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$,AR,天津市科密欧化学试剂开发中心;过氧化氢 H_2O_2 (30%),AR,洛阳昊华化学试剂有限公司;对硝基苯酚 $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$,HP,上海华硕精细化学品有限公司分装.实验用水为去离子水.

Y-2000 X射线衍射仪,丹东奥龙射线仪器有限公司;JSM-5600LV型高分辨扫描电镜,日本电子株式会社;756PC紫外-可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;78-1电磁加热搅拌器,中国南汇电讯器材厂;CH1015超级恒温水浴,上海恒平科学仪器有限公司;夹套恒温玻璃反应器,自制.

1.2 羟基磷酸铜的合成

羟基磷酸铜采用水热法合成,配比为 $n(\text{CuCl}_2):n((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4):n(\text{H}_2\text{O})=1:2:2$.将定量磷酸氢二铵和定量氯化铜分别用定量去离子水溶解,在不断搅拌下将两溶液混合均匀后,加入占体系总质量0.1%的正硅酸乙酯,再搅拌1 h.最后倒入装有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,密闭,在423 K静止晶化48 h.将反应釜取出,冷却至室

收稿日期:2008-11-10;修订日期:2008-12-27

基金项目:河南省科技厅自然科学基金项目(72300420200)

作者简介:詹予忠(1965-),男,河南罗山人,郑州大学教授,博士,主要从事应用表面与胶体化学研究,E-mail:zhanyz@zzu.edu.cn.

温,将产物过滤、洗涤,干燥后备用.合成羟基磷酸铜的扫描电镜照片如图 1 所示,XRD 如图 2 所示.

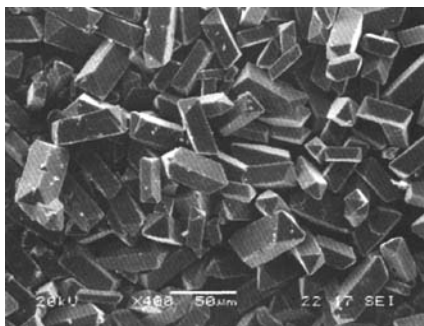


图 1 羟基磷酸铜的扫描电镜图

Fig. 1 SEM image of hydroxyphosphate

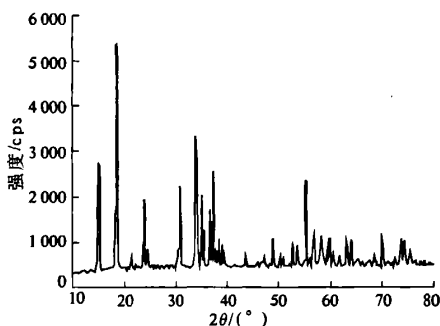


图 2 羟基磷酸铜的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of hydroxyphosphate

1.3 对硝基苯酚降解实验

配制一定浓度的对硝基苯酚溶液,用稀盐酸或稀氢氧化钠溶液调节 pH 值.将定量的催化剂加入到夹套反应器中,再加入一定浓度的对硝基苯酚溶液 100 mL,开启电磁搅拌,夹套通恒温水.待溶液升温至恒定温度后,加入定量过氧化氢溶液,开始计时.定时取出少量澄清溶液用紫外-可见分光光度计扫描光谱.根据最大吸收波长 318 nm 处的吸光度按下式计算对硝基苯酚的降解率:

$$\text{降解率} = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中: A_0 和 A 分别是对硝基苯酚溶液降解前后在 318 nm 处的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 羟基磷酸铜用量对降解率的影响

图 3 反映了随催化剂羟基磷酸铜用量的增加对硝基苯酚降解速度加快.在没有催化剂存在时,对硝基苯酚在过氧化氢作用下也有部分降解,但降解速度很慢.反应 20 min 几乎没有降解,反应 80 min 降解率仅约 10%.当 100 mL 对硝基苯酚

溶液中仅加入 6 mg 催化剂时,对硝基苯酚的降解速度大大加快,反应 40 min 即达到降解率约 97%,这也是实验的最高降解率,达到此值后降解率基本保持不变.催化剂量增加到 12 mg,降解速度进一步加快,约 30 min 降解率即达到最大值.催化剂量达 24 mg 以上时,仅反应约 20 min 降解率即接近最大值.

过氧化氢在羟基磷酸铜表面形成五元环,然后离解为羟基自由基.形成羟基自由基的量与催化剂的活性位有关,后者正比于催化剂的表面积.羟基磷酸铜是没有孔结构的晶体,晶粒较大,因此比表面很小.增加催化剂的量就大大增加了活性位,使对硝基苯酚的降解速度大大加快.

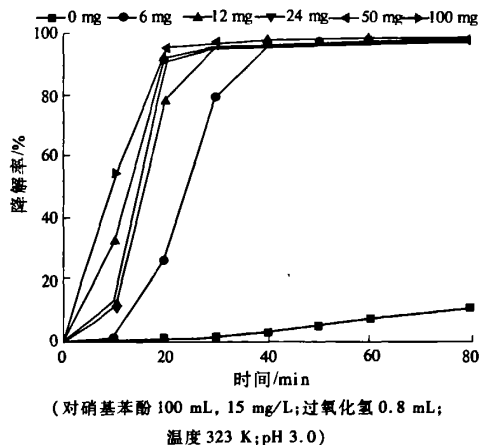


图 3 羟基磷酸铜催化剂的用量对降解的影响

Fig. 3 Effect of hydroxyphosphate catalyst dose on the degradation

2.2 溶液 pH 值对降解率的影响

溶液 pH 值强烈影响对硝基苯酚的催化降解,酸度较高时降解速度较快,如图 4 所示.如在 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 时,反应 15 min 降解率即接近最大值.随着 pH 升高,降解速度变慢,在 $\text{pH} = 4$ 时反应 20 min 降解率不足 20%,反应 1 h 降解率才接近最大值.进一步降低酸度,则反应速度更慢.当 $\text{pH} = 7$ 时,反应 80 min 降解率不足 40%.

2.3 溶液温度对降解率的影响

在溶液温度 293 K 时,对硝基苯酚的降解速度非常缓慢,温度升高,对硝基苯酚的降解速度大大加快,如图 5 所示.因此,在实际应用中废水需要适当加温,以加快降解速度.

2.4 过氧化氢用量对降解率的影响

增加过氧化氢用量显然提高了对硝基苯酚降解的初始速度,如图 6 所示.但当用量高于 0.1 mL 时,30 min 的降解效果基本没有差异,因此,过多

地增加过氧化氢并没有明显优势,反而造成处理成本提高。

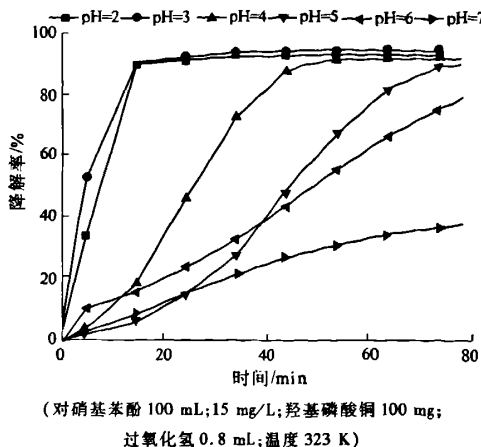


图4 pH值对降解的影响

Fig. 4 Effect of solution pH on the degradation

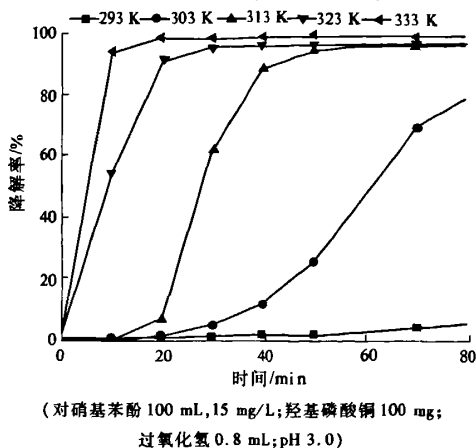


图5 温度对降解的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the degradation

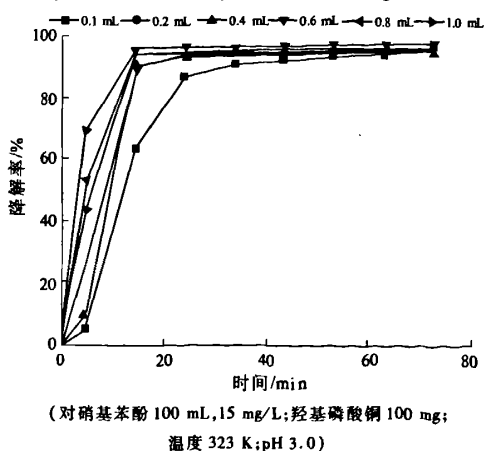


图6 过氧化氢用量对降解的影响

Fig. 6 Effect of hydrogen peroxide dose on the degradation

2.5 溶液初始浓度对降解率的影响

对硝基苯酚初始浓度提高显然会降低初始降解率,如图7所示。但是,即使对高达120 mg/L的对硝基苯酚溶液,30 min的降解率已达约80%,80 min降解率则达到最高。这表明羟基磷酸铜催化降解较高浓度的对硝基苯酚仍然十分有效。

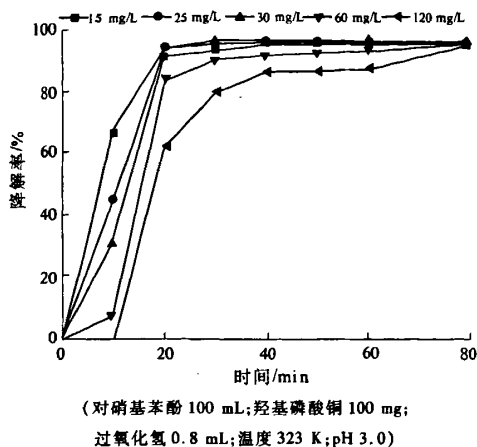


图7 初始浓度对降解的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on the degradation

3 结论

(1) 羟基磷酸铜具有优良的催化降解对硝基苯酚的性能,少量加入羟基磷酸铜催化剂即可大大加快对硝基苯酚的降解速度。催化剂用量越大,降解速度越快。过氧化氢用量越大,降解速度越快。

(2) pH = 2 ~ 3 时降解速度最快,升高 pH 值则降解速度变慢,温度升高可加快降解速度。

(3) 对于高浓度对硝基苯酚仍然具有优良的降解能力。

参考文献:

- [1] XIAO F S, SUN J M, YU R B. Synthesis and structure of copper hydroxyphosphate and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H_2O_2 [J]. J Catal, 2001, 199: 273 - 281.
- [2] XIAO F S, SUN J M, MENG X J, et al. A novel catalyst of copper hydroxyphosphate with high activity in wet oxidation of aromatics [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 207: 267 - 271.
- [3] 孟祥举, 肖丰收. 温和条件下新型铜基磷酸盐在氧化反应中的高催化活性 [J]. 物理化学学报, 2004, 20(专刊): 939 - 945.

- [4] 肖丰收, 孟祥举, 林凯峰, 等. 利用偶合反应实现对芳烃的无焦油的洁净催化氧化的方法: 中国, 00130719[P]. 2000-10-11.
- [5] 胡 斌. 邻甲酚绿色催化羟化研究[D]. 郑州: 郑州大学化工学院, 2007.
- [6] ARANA J, ROGRIGUEZ L V M, DONA R J M, et al. The effect of aliphatic carboxylic acids on the photocatalytic degradation of p - nitrophenol[J]. Catalysis Today, 2007, 129(1-2): 185-193.
- [7] TAMER E, MAGDY A A, OSSAMA E T, et al. Solar - based detoxification of phenol and p - nitrophenol by sequential TiO₂ photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment [J]. Water Research, 2007, 41(8): 1697-1704.
- [8] LIU X H, XU Y S, ZHONG Z J, et al. Preparation of Zn/TiO₂ powder and its photocatalytic performance for oxidation of P - nitrophenol[J]. Nuclear Science and Techniques, 2007, 18(1): 59-64.

Catalytic Degradation of P - nitrophenol with Hydrogen Peroxide over Copper Hydrophosphate

ZHAN Yu - zhong, WANG Fa, LI Hai - long, ZHOU Xiang, CHEN Yi - liang

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The catalyst of copper hydrophosphate was prepared hydrothermally. The catalytic degradation of p - nitrophenol with hydrogen peroxide over the catalyst synthesized was investigated. The effects of reaction conditions such as catalyst and hydrogen peroxide dose, solution pH, temperature, initial concentration of p - nitrophenol on the degradation were experimented. The results show that the copper hydrophosphate behaves the excellent properties for the catalytic degradation of p - nitrophenol. The addition of small amount catalyst increases the degradation rate significantly. The degradation rate increases with increasing the catalyst and hydrogen peroxide dose, and decreases with the increase of pH value of the solution. The optimal pH is 2 ~ 3. Increasing the reaction temperature also increases the degradation rate.

Key words: copper hydrophosphate; p - nitrophenol; hydrogen peroxide; hydroxyl radical; catalytic degradation

(上接第 13 页)

Study on a New Synthesis Progress and Thermodynamic Properties of Hexanedioic Acid

ZHOU Cai - rong, NAN Hui - fang, SHI Xiao - hua

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A new catalyst PW - SBA - 15 by post - synthesis is prepared, a "one - pot" green synthesis of adipic acid from cyclohexene and hydrogen peroxide ($w = 30\%$) is made. N₂ adsorption - desorption isotherms of the PW - SBA - 15 were investigated. The self - made adipic acid's IR spectrum was measured. A series of the thermodynamic properties of adipic acid were investigated, the standard combustion enthalpy of adipic acid was determined by XRY - 1C calorimeter, which is $-2801.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at the standard condition, and the standard formation enthalpy of adipic acid is calculated to be $-989.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The melting point and the melting enthalpy were determined by DTG - 60 for hexanedioic acid. The basic data were furnished for the engineering design and industry production on adipic acid.

Key words: SBA - 15; phosphotungstic acid; hexanedioic acid; cyclohexene; combustion enthalpy