

用于低温干法催化氧化所吸附苯酚的 CuO-CeO₂/AC 吸附-催化剂

雷智平^{1,2}, 刘振宇¹, 李秉正^{1,2}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 对 CuO-CeO₂/AC(活性炭载氧化铜和氧化铈)吸附-催化剂低温干法催化氧化所吸附苯酚的行为进行了研究。结果表明, CeO₂ 的引入促进了 CuO/AC 对吸附苯酚的低温催化氧化活性, 苯酚初始催化氧化温度降低约 30℃; 连续吸附-催化氧化循环过程中的苯酚吸附量平均提高 6%左右, 苯酚脱附量平均减少 77%。铈掺杂的促进作用可能在于提高了表面化学吸附态的氧含量, 进而减少了催化氧化过程中在吸附-催化剂表面形成的残留物量。

关键词: 干法催化氧化; 炭基催化剂; 炭基吸附剂; 苯酚

中图分类号: TQ032

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2007)04-0807-05

1 前言

干法催化氧化所吸附的难降解有机污染物是颇有工业应用前景的处理低浓度或微量有毒有害有机污染物废水的技术^[1-5], 它由吸附和氧化循环过程组成。当废水连续通过固定床反应器时, 废水中的有机物吸附在吸附-催化剂上, 直至其吸附能力降至不能有效脱除污染物时, 停止进水, 将反应器中的残余水排掉, 鼓入热的氧化性气体(如空气), 在一定条件下将吸附的有机物催化氧化为 CO₂ 和 H₂O, 处理过的吸附-催化剂再用于下一轮的吸附过程。该技术将吸附同催化氧化相结合, 具有下列优点^[2,5]: (1) 有机物常温吸附脱除, 无需加热整个水体, 能耗低; (2) 有机物在位催化氧化, 吸附-催化剂循环使用, 避免异地氧化带来的频繁装卸; (3) 有机物气-固相氧化, 污染物浓度高, 氧气浓度高, 氧化速率高, 无需加压; (4) 避免高温湿法氧化中的金属活性组分流失。上述优点有助于提高该技术的经济性。

吸附-催化剂是此技术的核心, 需具备的关键性质是: (1) 可在较低温度下催化氧化其所吸附的有机物, 并具有高的自身烧蚀温度, 即具有宽的可操作范围; (2) 在连续吸附-催化氧化循环过程中对有机废物具有高的吸附容量。前期以苯酚为模型污染物的研究结果^[5]表明, 活性炭(Activated Carbon, AC)自身不能催化氧化所吸附的苯酚, 而 CuO/AC 可在常温下吸附苯酚, 在 190~320℃催化氧化所吸附的苯酚; 在 260℃, 5% O₂/He 气流中氧化 1 h 的条件下经过 12 个连续的吸附-催化氧化循环, 苯酚吸附量仍有 70 mg/g, 优于文献报道水平。分析发现苯酚在氧化过程中产生的残留物是导致吸附-催化剂吸附性能和/或催化氧化活性下降的主要原因, 进一步提高其催化氧化活性、减少残留物、提高吸附容量

是发展的重点。许多文献^[6-11]表明, 在通常情况下复合催化剂比单组分催化剂活性更高, 而且铜与铈或锌组合的催化剂在湿式催化氧化含酚废水方面机械和化学性能稳定、催化效果好, 尤其是 CuO 与 CeO₂ 表现出明显的协同效应, 使催化剂的活性与稳定性都得到明显提高。原因在于 CeO₂ 的加入提高了催化剂中晶格氧的活动与传输能力, 使 CuO 暴露出足够多的活性中心^[11]。故本工作以许多化工过程产生的废水中具有极强毒性且难以生物降解的苯酚作为模型污染物, 在与 CuO/AC 比较的基础上研究了炭载二元金属吸附-催化剂低温催化氧化苯酚的活性、稳定性。

2 实验

2.1 吸附-催化剂和含酚样品的制备

实验所用活性炭来自山西新华化工厂的商业产品, 比表面积为 960 m²/g, 微孔孔容为 0.24 mL/g, 中孔孔容为 0.28 mL/g。在使用前研磨至 40~60 目(0.3~0.45 mm)。将活性炭用一定浓度的硝酸铜或硝酸铜和其他硝酸盐(硝酸铈或硝酸锌)溶液共浸渍, 再分别于 50 和 110℃烘干 6 h, 然后在 Ar 气氛下于一定温度焙烧 2 h。用作对比的 CuO/AC 中 Cu 的担载量为 5%和 6%(ω), 分别标记为 CuO(5)/AC 和 CuO(6)/AC。CuO-CeO₂/AC 或 CuO-ZnO/AC 吸附-催化剂中 Cu 的担载量为 5%(ω), Ce 或 Zn 的担载量为 1%(ω), 分别标记为 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 或 CuO(5)-ZnO(1)/AC。

吸附-催化剂对苯酚的吸附在恒温振荡器中于 30℃下进行, 间歇吸附, 苯酚初始浓度为 500 mg/L(在吸附-催化剂筛选中)或 1500 mg/L(在吸附-催化氧化循环过程中), 吸附-催化剂用量 0.5 g, 苯酚溶液用量 50 mL, 吸附时间 3 d, 然后过滤和干燥, 得到吸附有苯酚

收稿日期: 2006-09-12, 修回日期: 2006-12-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20276078)

作者简介: 雷智平(1972-), 男, 陕西省宝鸡市人, 博士研究生, 化学工艺专业; 刘振宇, 通讯联系人, Tel: 0351-4053091, E-mail: zyl@sxicc.ac.cn.

的样品. 苯酚溶液浓度用 752 型紫外-可见分光光度计(上海分析仪器厂)在 $\lambda=270\text{ nm}$ 下检测, 吸附量通过吸附前后含酚溶液浓度的变化计算.

2.2 TG 实验

吸附-催化剂对所吸附的苯酚的氧化活性和自身烧蚀行为的测试在 TG/MS 系统上进行, 热重(TG)分析采用法国 Setaran 公司的 TGA92 型热重分析仪, 质谱(MS)分析采用 Balzers QMG422 型四极质谱仪. 15~25 mg 样品在 10% O_2/Ar (12 mL/min)气氛中, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温加热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$. 吸附-催化剂上苯酚的吸附量均为 5%(在苯酚浓度为 500 mg/L 吸附条件下制得).

2.3 催化氧化实验及催化剂表征

催化氧化实验在小型固定床反应器上进行. 石英反应管内径 8 mm, 样品用量 0.5 g. 反应气为 5% O_2/Ar , 流量 70 mL/min. 为了减少耗碳和节能, 反应温度控制在比吸附-催化剂的微分热重(DTG)峰温低 $10\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 1 h. 氧化气体产物通过 Balzers QMG422 型四级质谱仪检测, 反应器同 MS 连接管的温度保持在 $200\text{ }^\circ\text{C}$.

程序升温氧化(TPO)和程序升温脱附(TPD)实验在另一小型固定床反应器上进行. 石英反应管内径 2 mm, 样品用量 30 mg. 反应温度以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 反应气氛为 5% O_2/Ar (TPO)或 Ar (TPD), 流量为 12 mL/min. 逸出气体通过 MS 检测, 反应器同 MS 连接管的温度保持在 $200\text{ }^\circ\text{C}$. 因为随着循环次数的增加, 吸附-催化剂的重量不断变化, 故用过吸附-催化剂的 TPD 数据都归一化到催化氧化后的重量.

XPS 在 PHI-5300/ESCA 上测得, Al-K α 射线, 分析室真空度为 $2.9\times 10^{-7}\text{ Pa}$.

2.4 气体产物的分析

反应器排出的气体通过甲醇溶液吸收, 吸收液中苯酚的量通过 HPLC 分析得出. HPLC 分析条件为: Zorbax ODS (5 μm , 4.6 mm \times 250 mm)反相柱, 甲醇/水=85/15, 流速为 0.8 mL/min, 紫外检测器在 $\lambda=270\text{ nm}$ 处分析.

3 结果与讨论

3.1 二元吸附-催化剂的筛选

通过 TG/DTG-MS 所确定的特征温度来评价二元吸附-催化剂, 方法见文献[5]. 苯酚起始氧化温度 T_p 为含酚样品的 DTG 曲线开始偏离空白样品(不含酚)的 DTG 曲线时的温度. 在对应的 MS 曲线上, 在此温度含酚样品的 CO_2 逸出峰开始偏离空白样品的 CO_2 逸出峰, 表明吸附的苯酚开始被氧化. 吸附-催化剂自身的烧蚀温度 T_c 可通过空白样品 TG 曲线上稳态不失重和稳态失重的斜率的交点来确定. 当温度高于此温度时样品的失重迅速增大, 并伴随着大量 CO_2 的逸出, 这说明活性炭自身发生了烧蚀. T_p 和 T_c 之间的温度差愈大, 表示催化氧化可操作的温度段愈大. DTG 峰温 T_{DTG} 表示所吸附的苯酚在此温度氧化速度最大, 可通过 DTG 曲线和对应的 CO_2 逸出曲线确定. 在一定程度上(苯酚吸附量相同、催化氧化条件相同), T_{DTG} 表示吸附-催化剂催化氧化所吸附苯酚的活性, T_{DTG} 愈低, 该吸附-催化剂应用的可能性就较大, 因为低温操作能耗低并且可能减少活性炭的损耗.

表 1 汇总了吸附 5%苯酚的 CuO(5)/AC, CuO(5)-CeO₂(1)/AC 和 CuO(5)-ZnO(1)/AC 在程序升温氧化过程中的 TG/DTG-MS 结果, 可以看出在整个程序升温氧化过程中都未观察到苯酚和苯的逸出, 铈或锌的加入导致特征温度均有所降低, 但 T_p 和 T_{DTG} 降低的幅度较大, 因此铈或锌的加入扩大了催化氧化的操作温度段. CuO(5)/AC, CuO(5)-CeO₂(1)/AC 和 CuO(5)-ZnO(1)/AC 含酚样品在 $T_p\sim T_{\text{DTG}}$ 区间的失重量同对应的空白样在此区间的失重量相比分别多 1.3%, 1.96%和 1.63%, 这表明分别有 26%, 38.6%和 32.6%的苯酚被催化氧化. 由此可见铈的引入显著地促进了 CuO/AC 对吸附苯酚的低温催化氧化活性.

表 1 不同金属氧化物/AC 吸附-催化剂含酚样品程序升温氧化的 TG/DTG-MS 结果

Table 1 TG/DTG-MS results of various metal oxides/AC adsorption catalysts in temperature-programmed oxidation (TPO)

Catalyst	TG/DTG result				MS result	
	T_p ($^\circ\text{C}$)	T_{DTG} ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_c-T_p ($^\circ\text{C}$)	C_6H_6 (m/e 78)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (m/e 94)
CuO(5)/AC	190	280	320	130	No peak	No peak
CuO(5)-CeO ₂ (1)/AC	160	260	310	150	No peak	No peak
CuO(5)-ZnO(1)/AC	175	270	315	140	No peak	No peak

Note: T_p is the initial oxidation temperature of the adsorbed phenol, T_c the initial oxidation temperature of the AC skeleton, and T_{DTG} the DTG peak temperature of phenol oxidation.

3.2 循环过程吸附性能和催化氧化活性

为了考察 CuO-CeO₂/AC 在多次吸附-恒温催化氧化循环中的活性, 对多次循环过程中的吸附性能和逸出产物进行了考察. 吸附条件如前所述, 氧化温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$,

氧化时间 1 h. 图 1 显示了 CuO(5)/AC, CuO(6)/AC 和 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 在连续吸附-催化氧化过程中的吸附性能变化情况. 从图中可以观察到吸附性能均随着循环次数的增加而降低, 但在 2~5 次循环过程中

CuO(5)-CeO₂(1)/AC 苯酚吸附量都大于 CuO(5)/AC 和 CuO(6)/AC[与 CuO(5)/AC 相比, 2~5 次循环中苯酚吸附量平均提高 6%左右], 这表明 CeO₂ 的加入提高了循环过程中 CuO/AC 的苯酚吸附性能, 这可能是由于 CuO-CeO₂/AC 高的催化氧化活性, 使较多的苯酚被催化氧化所致, 而苯酚吸附量差别不是非常大表明主要是 AC 对苯酚的吸附起作用。

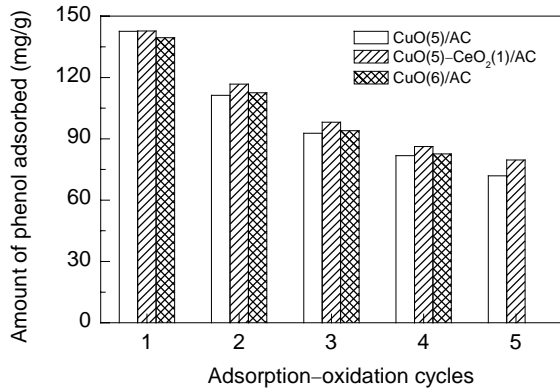


图 1 CuO-CeO₂/AC 和 CuO/AC 苯酚吸附量随吸附-催化氧化循环次数的变化

Fig.1 Amounts of phenol adsorbed on CuO-CeO₂/AC and CuO/AC in 5 adsorption-oxidation cycles (with an isothermal oxidation at 250 °C)

图 2(a)~2(c)显示 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 和 CuO(5)/AC 在第 1, 3 和 5 次催化氧化过程中释放 CO₂、苯酚和苯的 MS 数据, 并以 CuO(6)/AC 第 3 次催化氧化过程中的产物(虚线)作对比. 从图 2(a)可以看出, 对于 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 和 CuO(5)/AC, 第 1 次释放的 CO₂ 的量显著地大于第 3 次和第 5 次的量, 可能表示新鲜样有很多不稳定官能团在催化氧化过程中产生 CO₂, 在随后的过程中这些官能团不再产生. 同时可观察到首次催化氧化产物是 CO₂, 没有苯酚和苯逸出, 但随着循环次数的增加, CO₂ 的逸出量逐渐减小且逸出温度推后, 而苯酚和苯的逸出量逐渐增大[图 2(b), 2(c)]. 同时在催化氧化过程中伴随苯酚的逸出还发现有小分子有机物逸出, 其逸出规律与苯酚相同, 且随着循环次数的增加逸出量逐渐增加, 这些小分子有机物的质量数范围主要为 50~66 之间, 但尚难进一步确定其分子式. 以上结果表明, 随着循环次数的增加, 吸附-催化剂的活性有些降低. 值得指出的是, CuO(5)-CeO₂(1)/AC 在催化氧化过程中 CO₂ 的逸出量显著大于 CuO(5)/AC, 而苯酚、苯和小分子的逸出量与 CuO(5)/AC 相比则很小, 这表明 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 对苯酚有较高的催化氧化活性。

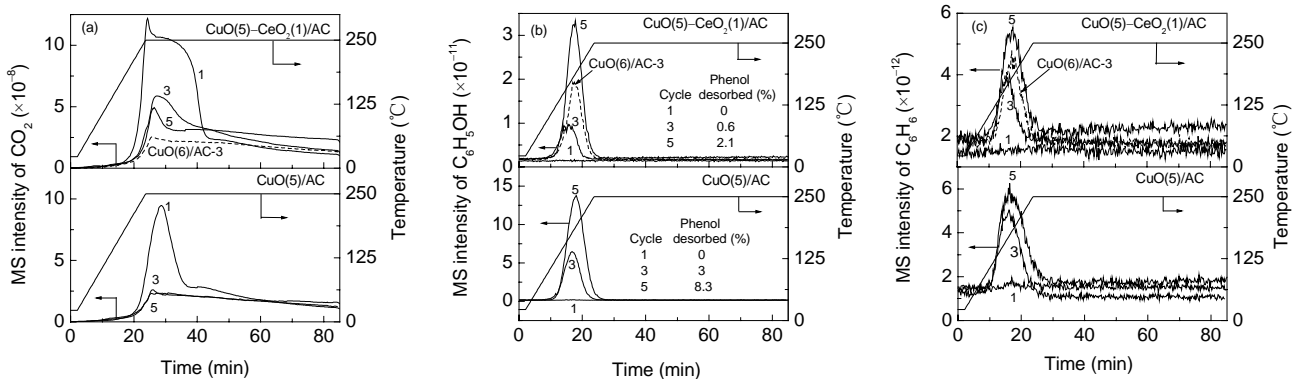


图 2 CuO-CeO₂/AC 和 CuO/AC 在第 1, 3 和 5 次氧化过程中的气体产物

Fig.2 Evolution curves of CO₂ (a), C₆H₅OH (b) and C₆H₆ (c) for the samples in oxidation cycles 1, 3 and 5

为了量化苯酚的脱附量, 对第 3 次氧化过程中 CuO(5)/AC 逸出的苯酚进行了甲醇吸收和高效液相色谱定量分析, 并通过苯酚的 MS 峰面积估算了其他氧化过程中的苯酚脱附量. 图 2(b)显示 CuO(5)/AC 催化氧化过程中苯酚脱附量较大, CeO₂ 的引入显著降低了氧化过程中苯酚的脱附量[与 CuO(5)/AC 相比, 第 3 次和第 5 次的苯酚逸出量分别降低 80%和 73%]. 另外, CuO(6)/AC[图 2(a), 虚线]在第 3 次催化氧化过程中释放的 CO₂ 量显著小于 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 第 3 次的 CO₂ 量, 而 CuO(6)/AC 的苯酚和苯的逸出量[图 2(b)和 2(c), 虚线]大于 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 第 3 次的逸出量. 以上结

果表明, CeO₂ 的加入显著提高了 CuO/AC 在循环过程中的吸附性能和催化氧化活性。

3.3 CuO-CeO₂/AC 的 XPS 分析结果

XPS 用来表征 CuO-CeO₂/AC 表面活性组分的氧化价态, 结果见图 3. 从图可见, Cu 2p_{3/2} 的结合能为 933.6 eV, 且在附近出现 CuO 特有的卫星伴峰, 941~946, 953.3 和 963 eV 归属于 CuO 的 2p_{1/2} 峰和其卫星峰, 因此可认为催化剂中的 Cu 主要以 CuO 的形式存在^[12,13]. Ce 3d 显示明显的 3 个峰分别位于 879~890, 895~910 和 916 eV, Ce 3d_{5/2} 在 883.5 eV 为 Ce⁴⁺ 的特征结合能, 这表明 Ce 在催化剂中以 +3 和 +4 价共存, 但以 +4 价为主^[14,15]. 值

得指出的是,以上结果不是真实氧化条件下的原位检测结果.

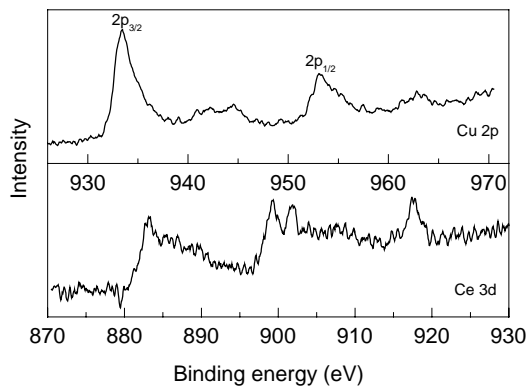


图3 CuO-CeO₂/AC 吸附-催化剂的 Cu 2p 和 Ce 3d 能谱图
Fig.3 XPS spectra of Cu 2p and Ce 3d of the CuO-CeO₂/AC adsorption catalyst

3.4 暂态实验结果

为了研究铈的引入对催化氧化过程中 CuO/AC 活性的促进作用,通过 O₂ 的暂态反应研究了 CeO₂ 促进 CuO(5)/AC 催化氧化所吸苯酚的原因,结果见图 4. 在氧气存在情况下(<200 °C), CuO(5)-CeO₂(1)/AC(实线)未显示苯酚和苯的逸出,而 CuO(5)/AC(虚线)在此区间有少量苯酚逸出,表明 CeO₂ 的引入抑制了低温段苯酚的脱附. 在切断氧气后,则可明显地观察到 CuO(5)/AC 有苯酚和苯的逸出,与之相比, CuO(5)-CeO₂(1)/AC 苯酚和苯的脱附量则非常小,而 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 的 CO₂ 逸出量仅在 200~230 °C 区间明显比 CuO(5)/AC 逸出的 CO₂ 量大,这表明 CeO₂ 中的氧抑制了苯酚的逸出,可能与苯酚反应形成了别的物质. 铈的氧化态可在 3 价和 4 价之间发生变化而起到储氧作用,同时铈的加入可以增加吸附态氧的含量^[16,17],故铈中吸附态的氧和晶格氧抑制了苯酚的脱附并可能促进了 CuO/AC 催化氧化苯酚的活性.

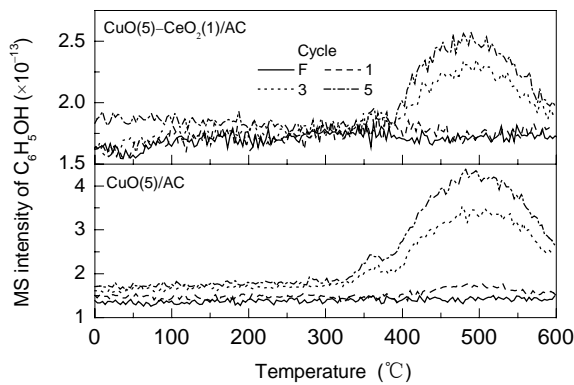


图5 新鲜和第 1, 3, 5 次吸附-催化氧化(250 °C)循环后 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 和 CuO(5)/AC 在 TPD 过程中苯和苯酚逸出行为
Fig.5 C₆H₅OH and C₆H₆ profiles in TPD of fresh (F) and used adsorption catalysts after adsorption-oxidation cycles 1, 3 and 5

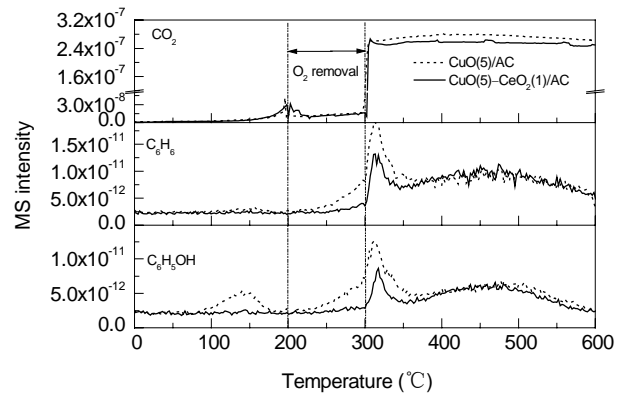


图4 吸附有 14% 苯酚的 CuO-CeO₂/AC 和 CuO(5)/AC 在程序升温过程中对氧的暂态响应
Fig.4 MS profiles during TPO of phenol loaded (14%) CuO-CeO₂/AC and CuO(5)/AC with intermittent O₂ removal

3.5 表面残留物分析

吸附-催化剂上吸附的苯酚在催化氧化过程中大部分转化为 CO₂, 部分脱附逸出, 部分残余在吸附-催化剂表面, 而正是这些残余物影响了后续的吸附性能和催化氧化活性. CuO(5)-CeO₂(1)/AC 在循环过程中吸附性能优于 CuO(5)/AC, 且氧化过程中 CO₂ 逸出量大于 CuO(5)/AC、脱附的苯酚量显著小于 CuO(5)/AC, 这表明 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 表面残留物的量可能小于 CuO(5)/AC 的残留物量. 因此, 对在 250 °C 氧化 1 h 后(图 1, 2 的条件)的样品进行 TPD 分析来比较用过的 CuO(5)/AC 和 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 表面残留物的逸出情况. 图 5 显示了第 1, 3 和 5 次循环结束后吸附-催化剂在 TPD 过程中苯酚和苯的逸出情况. 所有吸附-催化剂在 TPD 过程中均有苯酚和苯逸出, 且逸出量随循环次数的增加而增加. 逸出的苯酚来自表面残留的苯酚和/或残留物分解生成的苯酚, 逸出的苯可能来自残留物的分解. 这些吸附-催化剂表面残留物的存在可能堵塞孔道, 改变吸附-催化剂表面性质, 影响后续循环过程中的吸附

性能和催化氧化活性. 与用过 CuO(5)/AC 的 TPD 过程中逸出物的量相比, 用过的 CuO(5)-CeO₂(1)/AC 在 TPD 过程中逸出物的量较小, 表明 CeO₂ 的加入显著地减少了催化氧化过程中吸附-催化剂表面残留物量, 因此它的吸附性能和催化氧化活性下降的幅度小.

4 结论

铈的引入显著地促进了 CuO/AC 对吸附苯酚的低温催化氧化活性, 主要表现为苯酚初始催化氧化温度降低约 30 °C; 连续吸附-催化氧化循环过程中的苯酚吸附量平均提高 6% 左右, 苯酚脱附量平均减少 77%; 显著地减少了氧化过程中吸附-催化剂表面形成的残留物量. 铈的促进作用可能在于其增加了吸附-催化剂表面化学吸附态的氧含量.

参考文献:

- [1] 沈幕仲, 王明, 张临阳. 活性炭的低温催化氧化再生方法 [J]. 环境科学, 1988, 9(6): 39-44.
- [2] Matatov-Meytal Y I, Sheintuch M. Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration [J]. Ind. Chem. Eng. Res., 1997, 36(10): 4374-4380.
- [3] Centi G, Gotti M, Perathoner S. Rinse Water Purification Using Solid Regenerable Catalytic Adsorbents [J]. Catal. Today, 2000, 55(1/2): 51-60.
- [4] Sheintuch M, Matatov-Meytal Y I. Comparison of Catalytic Processes with Other Regeneration Methods of Activated Carbon [J]. Catal. Today, 1999, 53(1): 73-80.
- [5] Zhao J, Liu Z, Sun D. TPO-TPD Study of an Activated Carbon-supported Copper Catalyst-Sorbent Used for Catalytic Dry Oxidation of Phenol [J]. J. Catal., 2004, 227(2): 297-303.
- [6] Chen I, Lin S, Wang C. Preparing and Characterizing an Optimal Supported Ceria Catalyst for the Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol [J]. Appl. Catal., B, 2004, 50(1): 49-58.
- [7] Arena F, Giovenco R, Torre T. Activity and Resistance to Leaching of Cu-based Catalysts in the Wet Oxidation of Phenol [J]. Appl. Catal., B, 2003, 45(1): 51-62.
- [8] Lin S, Chang D, Wang C. Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol by Various CeO₂ Catalysts [J]. Water Res., 2002, 36(12): 3009-3014.
- [9] Hočevar S, Krašovec U, Orel B. CWO of Phenol on Two Differently Prepared CuO-CeO₂ Catalysts [J]. Appl. Catal., B, 2000, 28(2): 113-125.
- [10] Oliviero L, Barbier J J, Duprez D. Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol and Acrylic Acid over Ru/C and Ru-CeO₂/C Catalysts [J]. Appl. Catal., B, 2000, 25(4): 267-275.
- [11] Leitenburg C, Goi D, Primavera A. Wet Oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Doped Ceria [J]. Appl. Catal. B, 1996, 11(2): 29-35.
- [12] Borgohain K, Singh J, Rao M. Quantum Size Effects in CuO Nanoparticles [J]. Phys. Rev. B, 2000, 61(15/16): 11093-11096.
- [13] Zhou J, Xia Q, Shen S. Catalytic Oxidation of Pyridine on the Supported Copper Catalysts in the Presence of Excess Oxygen [J]. J. Catal., 2004, 225 (1): 128-137.
- [14] Mullins D, Overbury S, Huntley D. Electron Spectroscopy of Single Crystal and Polycrystalline Cerium Oxide Surfaces [J]. Surf. Sci., 1998, 409(2): 307-319.
- [15] Larachi F, Pierre J, Adnot A. Ce 3d XPS Study of Composite Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} Wet Oxidation Catalysts [J]. Appl. Surf. Sci., 2002, 195(1/4): 236-250.
- [16] Zhang Y, Anderson S, Muhammed S. Nanophase Catalytic Oxides: I. Synthesis of Doped Cerium Oxides as Oxygen Storage Promoters [J]. Appl. Catal., B, 1995, 6(4): 325-337.
- [17] Yang S, Feng Y, Wang J. Effect of CeO₂ Addition on the Structure and Activity of RuO₂/γ-Al₂O₃ Catalyst [J]. Appl. Surf. Sci., 2005, 246(1/3): 222-228.

CuO-CeO₂/AC Adsorption Catalyst for Catalytic Dry Oxidation of Adsorbed Phenol at Low Temperatures

LEI Zhi-ping^{1,2}, LIU Zhen-yu¹, LI Bing-zheng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, Shanxi 030001, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: An activated carbon (AC) supported copper and cerium oxide adsorption catalyst (CuO-CeO₂/AC) was studied for catalytic dry oxidation of adsorbed phenol at low temperatures. The results show that the addition of CeO₂ to CuO/AC significantly promotes its catalytic activity for phenol oxidation. The initial oxidation temperature of the adsorbed phenol is lowered by 30 °C, the phenol adsorption capacity is increased by about 6%, the desorption of phenol in oxidation is reduced by about 77% and the residues formed in the oxidation are reduced. The effect of CeO₂ on the process would be attributed to its oxygen that can be used for oxidation of phenol.

Key words: catalytic dry oxidation; carbon-supported catalyst; carbon-based sorbent; phenol