低温高效催化湿式氧化处理甲醛废水Pt/MnO₂催化剂

耿莉莉^{1,2}, 荣成礼¹, 林艾璇², 石海峰², 张萌², 张诺伟^{1*}, 陈秉辉^{1*}

1. 厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 厦门 361005;

2. 昌吉学院化学与应用化学系, 昌吉 831100

* 联系人, E-mail: zhnw@xmu.edu.cn; chenbh@xmu.edu.cn

2020-10-15 收稿, 2020-12-09 修回, 2021-01-14 接受, 2021-04-14 网络版发表

国家自然科学基金(21673187)和厦门大学校长基金(20720180021)资助

摘要 研究了MnO₂形貌对Pt/MnO₂催化剂催化湿式氧化(catalytic wet air oxidation, CWAO)处理甲醛废水性能的影响。结果表明, Pt/C-MnO₂(蚕茧状MnO₂负载Pt)催化剂具有优异的CWAO处理甲醛废水的催化性能。即使在50°C, Pt/C-MnO₂的甲醛矿化率高达88.1%, 连续反应4次后, 甲醛矿化率稳定在80%以上。Pt/R-MnO₂(棒状MnO₂负载Pt)和Pt/S-MnO₂(片状MnO₂负载Pt)催化剂活性较低, 且随着反应的进行而逐渐失活, 连续使用4次后, 甲醛矿化率分别由初始的82.2%和82.4%降低至最终的16.3%和35.6%。分散度测定结果表明, Pt/C-MnO₂催化剂的Pt具有更好的分散性。X射线光电子能谱和氧气程序升温脱附结果表明, Pt/C-MnO₂催化剂具有更丰富的表面氧物种。氢气程序升温还原结果表明, Pt/C-MnO₂催化剂具有更低的还原温度和更强的氧化能力。电感耦合等离子体发射光谱结果表明, Pt/C-MnO₂催化剂具有更好的抗流失性能。高的分散度、丰富的表面氧物种、强的氧化能力和良好的抗流失性能是Pt/C-MnO₂催化剂具有优良催化性能的主要原因。

关键词 催化湿式氧化, 甲醛废水, Pt/MnO₂催化剂, 形貌

甲醛是一种重要的化工原料和中间体, 被广泛应用于树脂、塑料、造纸、人造纤维、防腐、皮革、胶合板等行业, 但在其生产和工业利用过程中, 不可避免的会产生大量甲醛废水^[1]。甲醛已被世卫组织确定为致癌和致畸形的有毒物质, 对人体健康危害极大, 严重威胁人体的嗅觉、肝肺功能和免疫组织。甲醛废水还会抑制微生物的生长, 对生态环境造成相当程度的影响, 甚至导致微生物死亡, 对生态环境造成不可逆转的破坏^[2,3]。

甲醛废水的处理方法主要包括生物法、吹脱法、芬顿氧化法和催化湿式氧化法等。生物法因工艺成熟、运行成本低而被广泛应用于工业废水处理。然而, 甲醛具有生物毒性, 因而生物法只能用于处理低浓度

甲醛废水, 且效率低、出水效果不理想^[4]。吹脱法可将甲醛作为产品回收利用, 但受限于传质, 吹脱法仅能作为高浓度甲醛废水的预处理, 还需要联合其他处理方法^[5]。芬顿氧化技术可将甲醛矿化到CO₂和H₂O, 但该方法需要不断加入氧化剂(H₂O₂)和芬顿试剂, 存在操作费用高且铁污泥量大的缺点^[6]。催化湿式氧化(catalytic wet air oxidation, CWAO)技术是一种新兴的废水处理技术, 在一定温度和压力条件下, 以空气或氧气为氧化剂, 通过催化剂的催化作用, 将有机污染物完全氧化为CO₂和H₂O。CWAO具有占地小、效率高、无二次污染和适用范围广等优点, 特别适合处理甲醛这类的有毒废水, 尤其是中高浓度甲醛废水的无害化处理^[7]。

目前, CWAO技术用于甲醛废水无害化处理的研

引用格式: 耿莉莉, 荣成礼, 林艾璇, 等. 低温高效催化湿式氧化处理甲醛废水Pt/MnO₂催化剂. 科学通报, 2021, 66: 2898–2907

Geng L L, Rong C L, Lin A X, et al. Pt/MnO₂ catalyst for high-efficiency catalytic wet oxidation of formaldehyde wastewater at low temperature (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2898–2907, doi: [10.1360/TB-2020-1325](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1325)

究相对较少. Silva等人^[8]的研究表明, 在200℃的条件下, Mn/Ce催化剂可矿化99%以上的甲醛. Fam和Imae^[9]发现磷酸钙载Pt催化剂(phosphate-based Pt)能在室温条件下矿化95%以上的甲醛, 但是Pt的负载量高达60%. Li等人^[10]利用Cu/TiO₂催化剂CWAO处理甲醛废水, 在180℃、pH 5、0.5 MPa、催化剂量为6 g/L的反应条件下, 总有机碳(total organic carbon, TOC)的去除率可达85%. 氮修饰的Pt/AC(活性炭)催化剂可在125℃条件下高效CWAO处理甲醛废水, 连续反应170 h后, 甲醛的矿化率仍大于98%^[11]. 显然, 现有能够有效处理甲醛废水的催化剂工作条件苛刻或贵金属含量过高, 使得CWAO技术难以商业应用. 催化剂是CWAO技术无害化处理甲醛废水的核心问题.

MnO₂因多变的价态、丰富的晶型结构而被广泛应用于完全氧化反应^[12-16], 并在甲醛催化氧化方面表现出了良好的催化性能. Zhang等人^[17]比较了 α -、 β -、 γ -和 δ -MnO₂催化氧化处理气相甲醛的催化性能, 结果表明, δ -MnO₂催化剂具有最优催化性能. Wang等人^[18]发现, 具有丰富表面缺陷的层状MnO₂催化剂具有优异的氧化甲醛的催化性能. 为了进一步提升催化性能, 将Pt负载于MnO₂. Chen等人^[19]制备了1.55%的Pt/MnO₂催化剂并应用于气相甲醛的催化氧化脱除. 结果发现, 用Na₂CO₃制备的Pt/MnO₂催化剂能在50℃将甲醛完全去除. Yu等人^[20]的研究结果表明, 雀巢状MnO₂负载2%的Pt催化剂具有良好的催化氧化气相甲醛的性能, 在50℃的反应条件下, 能脱除90%以上的甲醛. 尽管有较多的研究将MnO₂或MnO₂负载贵金属的催化剂应用于甲醛的完全氧化, 但目前的多数工作集中于气相甲醛的催化氧化, 且有研究表明, 较多量水的添加会极大降低催化剂的催化性能^[21].

本研究制备了不同形貌的MnO₂, 并以所制备的MnO₂为载体, 进一步负载Pt, 制备出了贵金属含量低(Pt含量为0.1wt%(质量百分含量))、催化活性好(尤其是低温活性)、稳定性好的催化湿式氧化无害化处理甲醛废水的Pt/MnO₂催化剂, 解决了现有CWAO处理甲醛废水催化剂存在的工作条件苛刻或贵金属含量高的问题. 对催化剂作了较为系统的物化结构和性质表征, 并结合催化剂性能, 探讨了催化剂的构效关系.

1 实验

(i) 催化剂制备. 蚕茧状MnO₂: 将2.5 g MnSO₄·H₂O溶于200 mL去离子水, 搅拌10 min; 1.8 g KMnO₄溶于

100 mL去离子水并逐滴加入到MnSO₄溶液中. 用0.2 mol/L的KOH将该混合溶液的pH调至弱碱性. 常温搅拌24 h, 离心, 用去离子水和乙醇各洗3次, 在60℃干燥. 该载体命名为Cocoon-like-MnO₂, 记为C-MnO₂.

片状MnO₂: 将1.8 g MnSO₄·H₂O溶于200 mL去离子水中并搅拌10 min, 然后逐滴加入2 mL H₂SO₄, 再逐滴加入100 mL 0.1 mol/L的KMnO₄溶液, 60℃搅拌24 h. 最后, 将所得沉淀离心, 去离子水和乙醇各洗3次, 60℃干燥. 该载体名为sheet-like-MnO₂, 记为S-MnO₂.

棒状MnO₂: 将0.5 g KMnO₄溶解到40 mL去离子水, 搅拌10 min, 然后加入1 mL H₂SO₄, 再逐滴加入含有0.95 g MnSO₄·H₂O的25 mL水溶液, 最后转入100 mL水热釜中, 在120℃下保持24 h. 将所得沉淀离心, 去离子水和乙醇各洗3次, 在60℃干燥. 该载体命名为rod-like-MnO₂, 记为R-MnO₂.

Pt/MnO₂催化剂采用浸渍法制备. 将1 g上述制备好的3种MnO₂分别分散于100 mL去离子水中, 搅拌30 min, 加入所需的氯铂酸溶液(将Pt的含量固定为0.1%), 搅拌10 min. 用0.2 mol/L NaOH将溶液调至弱碱性并搅拌4 h. 用旋转蒸发仪将溶液蒸干, 最后于H₂气氛中在400℃焙烧4 h, 制得的催化剂分别记作Pt/C-MnO₂、Pt/S-MnO₂、Pt/R-MnO₂. 电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma, ICP)测定3个催化剂Pt的质量百分含量均为0.1%.

(ii) 催化剂表征. X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)用来确定催化剂的物相, Rigaku Ultima IV X射线衍射仪, Cu K α , $\lambda=0.15406$ nm, 电压为40 kV, 电流为30 mA, 扫描范围为 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$. N₂吸脱附实验(Micrometrics Tristar-3020物理吸附仪)用来对催化剂进行比表面和孔结构分析. 将样品压片后在250℃真空条件下预处理3 h, 然后在液氮温度下进行测试. 根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算催化剂的比表面积, Barret-Joyner-Halenda(BJH)法计算催化剂的孔径分布. X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI 5000C ESCA System)用来分析催化剂的元素组成和化学状态. 样品经过研磨后压片进行分析, 数据结果以C 1s为参考进行校正(284.6 eV). 氢气程序升温还原(hydrogen temperature programmed reduction, H₂-TPR)用来探究催化剂的金属价态、氧化还原难易程度以及各物质间相互作用. 催化剂粉末压片后, 在200℃氩气中预处理2 h, 待降至温度为50℃后, 用5% H₂/Ar混合气进行吹扫, 待基线平

稳后,以10°C/min的速率升温至800°C,反应器出口的气体经干燥后进入气相色谱中的热导池检测器进行检测分析.氧的程序升温脱附(oxygen temperature programmed desorption, O₂-TPD)表征在Micromeritics Auto Chem II 2920型全自动反应系统进行.将催化剂粉末压片,在He气下将温度升至200°C预处理3 h,待降至50°C后,将气体切换为10%的O₂/He气体,催化剂吸附气体30 min后,将气体切换为He气进行吹扫,待基线平稳后,以10°C/min的速率将温度升至900°C.反应器出口的氧气通过Pfeiffer Vacuum OmniStar™ GSD 320质谱仪进行检测分析.扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, ZEISS Sigma)用来观察催化剂的形貌.催化剂中的金属分散度采用氢氧滴定实验(Auto-Chem 2920, Micromeritics)进行测定. Pt的实际负载量和催化剂反应过程中元素的流失采用ICP-MS-4500型电感耦合等离子体质谱仪进行分析.

(iii) 催化剂活性评价. 采用高压反应釜进行甲醛废水的催化湿式氧化实验. 向反应釜中先加一定量的催化剂, 然后加入40 mL预先配好的甲醛模拟反应液(800 ppm, parts per million), 催化剂加入量为0.16 g. 向反应釜中充入0.5 MPa氮气, 缓慢排空, 连续上述操作4次, 确保釜内空气完全被氮气置换完全, 调转速至700 r/min, 设定反应温度及时间. 待升至实验所需的温度时, 缓慢排空氮气, 充入2 MPa氧气, 计时开始, 反应时间为2 h. 反应结束后, 立即将反应釜放入冰水浴中, 快速冷却至室温. 对反应后的溶液进行TOC分析. 将固体催化剂洗涤、过滤、干燥.

TOC转化率根据下式计算:

$$X_{\text{TOC}}(\%) = \frac{C_{\text{TOC}}^0 - C_{\text{TOC}}}{C_{\text{TOC}}^0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, C_{TOC}^0 为反应前溶液的总TOC, C_{TOC} 为反应后溶液的TOC.

利用高效液相色谱检测甲酸含量. 以C₁₈为色谱柱, 柱温35°C, 紫外检测器波长为215 nm. 流动相为甲醇和磷酸溶液, 体积比为6:4, 流速为1 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 不同氧化物载体催化湿式氧化甲醛废水的性能

本工作首先研究了CeO₂、TiO₂和R-MnO₂三种氧化物载体负载Pt后对CWAO处理甲醛废水催化性能的

图1 (网络版彩色)氧化物载体对催化湿式氧化反应性能的影响
Figure 1 (Color online) The effect of various oxide supports on catalytic performance for catalytic wet air oxidation

影响, 结果如图1所示. Pt/TiO₂催化剂的活性很低, 在30°C时其TOC转化率低于5%; 随着反应温度的升高, 催化剂性能逐渐提升, 但即使升高到100°C, 其TOC转化率仍不足35%. Pt/CeO₂催化剂具有较好的催化剂性能, 反应温度从30°C上升到100°C, TOC转化率由19.1%上升到83.0%. Pt/R-MnO₂催化剂具有优良的催化性能, 尤其是低温催化活性, 即使在30°C的低温, 也可以脱除36.1%的TOC(高于Pt/TiO₂催化剂在100°C时的TOC转化率). 50°C时, Pt/R-MnO₂的TOC转化率达82.2%(相当于Pt/CeO₂催化剂在100°C时的TOC转化率). 此后, 随着温度的进一步升高, 高的TOC转化率稳定保持不变.

2.2 不同形貌的MnO₂催化湿式氧化甲醛废水的性能

棒状MnO₂负载Pt后在甲醛废水氧化中显示出了较好的催化性能. 为了进一步了解MnO₂单独作为催化剂对甲醛废水的影响, 除棒状MnO₂外, 还分别制备了片状MnO₂(S-MnO₂)和蚕茧状MnO₂(C-MnO₂), 探讨了不同形貌的MnO₂催化湿式氧化甲醛废水的性能. 3种MnO₂的形貌和催化活性如图2所示.

R-MnO₂载体由大量相互交织的MnO₂纳米棒(夹杂少量颗粒)组成, 棒的直径相近, ~15 nm. 纳米棒外表光滑, 无明显缺陷(图2(a)). S-MnO₂主要由纳米片堆积而成, 夹杂有纳米颗粒, 纳米片厚度相近, 直径~40 nm(图2(b)). C-MnO₂具有蚕茧状结构, 直径为~400 nm, 表面有许多褶皱(图2(c)), 与文献[20]报道的结果相近.

图 2 (网络版彩色)不同形貌MnO₂的SEM图及其催化活性. (a) R-MnO₂; (b) S-MnO₂; (c) C-MnO₂; (d) MnO₂形貌对催化湿式氧化甲醛的影响
Figure 2 (Color online) SEM micrographs and catalytic activity of MnO₂ catalysts with different morphologies. (a) R-MnO₂; (b) S-MnO₂; (c) C-MnO₂; (d) the effect of morphologies of MnO₂ on catalytic wet oxidation of formaldehyde

将3种不同形貌的MnO₂应用于甲醛废水的催化湿式氧化无害化处理, 结果如图2(d)所示. MnO₂单独作催化剂时, 其催化性能很低, 当反应温度为30°C, 3种MnO₂的TOC转化率均低于5%. 提高反应温度可以提高MnO₂对甲醛的去除效果, 但即使将温度升高至100°C, 甲醛的去除效果仍不理想, S-MnO₂具有最高的TOC转化率, 但也仅有51.0%, 而C-MnO₂和R-MnO₂的TOC转化率分别为47.2%和39.3%. 2.1节的研究结果表明, 即使在50°C, Pt/R-MnO₂的TOC转化率也高达80%以上, 由此可见, Pt的添加可有效提升R-MnO₂对甲醛的去除效果. 因此, 我们继续研究Pt的添加对C-MnO₂和S-MnO₂去除甲醛效果的影响.

2.3 Pt/MnO₂催化湿式氧化甲醛废水的性能

从图3可以看出, MnO₂的形貌影响Pt/MnO₂催化剂的催化性能. Pt/R-MnO₂和Pt/S-MnO₂催化活性相近, Pt/C-MnO₂催化剂具有最优的催化性能, 尤其是低温性能. 即使在30°C, Pt/C-MnO₂也能够矿化50%以上的甲醛, 而Pt/R-MnO₂和Pt/S-MnO₂的矿化率则低于40%. 随着温度的升高, 3个Pt/MnO₂催化剂的TOC转化率迅速升高, 但Pt/C-MnO₂催化剂仍具有最高活性, 50和80°C

的TOC转化率分别为88.1%和92.0%. 对比MnO₂和Pt/MnO₂ CWAO处理甲醛的效果, 可以认为, 在30~50°C的低温区, Pt对甲醛的氧化起决定性作用. 但实际情况是非常复杂的, Pt和MnO₂对甲醛催化湿式氧化的具体作用还需要更为深入的研究.

此外, 从图3中还可以看出, 30°C的低温下, Pt/C-MnO₂的催化活性远高于Pt/R-MnO₂和Pt/S-MnO₂的催化活性. 但随着反应温度的逐渐升高, 不同Pt/MnO₂催化剂的性能差异逐渐减小. 一般而言, 催化剂表面活性氧物种的氧化能力是决定催化剂完全氧化性能的关键因素. 可能的原因即使是在30°C下, Pt/C-MnO₂催化剂表面的氧物种仍具有较强的氧化能力, 因而其在30°C的活性远高于Pt/R-MnO₂和Pt/S-MnO₂. 随着温度的升高, 催化剂表面氧物种的氧化活性增强, 而氧化活性的增强有利于甲醛的氧化(急剧升高的TOC转化率也表明了催化剂氧化活性的增加). 当温度升高至50和80°C, 催化剂表面氧物种的氧化活性足以氧化大部分的甲醛, 因而3个催化剂的反应活性差异逐渐减小.

目前甲醛的催化氧化研究多集中于气相, 关于水相中甲醛的催化氧化研究并不多. 将CWAO处理甲醛废水的代表性文献[8,22~24]的研究结果与本研究的催

图3 (网络版彩色)不同形貌Pt/MnO₂的催化活性
Figure 3 (Color online) Catalytic activity of Pt/MnO₂ with different morphologies

化效果(Pt/C-MnO₂)进行了对比, 结果如表1所示. 可以看出, 已报道CWAO处理甲醛废水的催化剂普遍存在反应温度高的问题, 而本研究所制备的Pt/C-MnO₂催化剂表现出了优异的低温CWAO处理甲醛废水的催化性能. 这表明Pt/C-MnO₂催化剂具有较大的应用潜力.

2.4 Pt/MnO₂催化剂稳定性测试

图4(a)是Pt/C-MnO₂、Pt/S-MnO₂和Pt/R-MnO₂三个催化剂的稳定性测试结果, 反应温度为50°C. 可以看到, MnO₂的形貌显著影响催化剂的稳定性. 3个催化剂均具有良好的初活性, 初始TOC转化率都大于80%, 其中, Pt/C-MnO₂催化剂的初始TOC转化率最高, 高达88.1%. 但三者的稳定性有很大区别. Pt/S-MnO₂和Pt/R-MnO₂稳定性很差, 随着反应的进行, 催化活性急剧下降. 连续反应4次后, TOC的转化率分别由初始的82.4%和82.2%分别降低至最终的35.6%和16.3%, 失活严重. 而Pt/C-MnO₂不仅具有最高的初活性, 还具有良好的稳定性, 经过连续的4次反应后, TOC转化率可稳定在80%以上.

2.5 Pt/MnO₂催化湿式氧化甲醛时的中间产物

甲醛在催化湿式氧化过程中, 最主要的中间产物是甲酸(或甲酸盐). 与甲醛相比, 甲酸(或甲酸盐)是一种较难被完全氧化的物质, 它直接影响到催化剂对甲醛的矿化率^[10]. 因此, 研究了50°C时Pt/MnO₂反应过程中, 溶液中甲酸(或甲酸盐)含量随反应时间的变化规律, 结果如图4(b)所示.

从图4(b)可以看出, 对于Pt/C-MnO₂、Pt/S-MnO₂和

表1 CWAO处理甲醛废水催化性能对比

Table 1 Catalytic performance comparison of CWAO catalysts for formaldehyde aqueous

催化剂	反应条件	TOC转化率(%)	文献
Pt/C-MnO ₂	50°C, 2 MPa O ₂	88	本工作
Pt/C-MnO ₂	80°C, 2 MPa O ₂	92	本工作
Cu/TiO ₂	180°C, 0.5 MPa O ₂	85	[22]
CuO-ZnO/Al ₂ O ₃	160°C, 1 MPa O ₂	80	[23]
Mn/Ce	200°C, 1.5 MPa O ₂	99	[8]
Pt-Bi-CeO ₂ /AC	120°C, 1.2 MPa 空气	< 85	[24]

图4 (网络版彩色)Pt/MnO₂催化剂催化湿式氧化稳定性测试(a)以及处理甲醛过程中中间产物的含量(b)

Figure 4 (Color online) Stability of Pt/MnO₂ catalysts for catalytic wet air oxidation (a) and intermediate products in the treatment of formaldehyde of Pt/MnO₂ catalysts (b)

Pt/R-MnO₂三个催化剂而言, 随着反应的进行, 甲酸(或甲酸盐)的质量浓度均呈现出先升高后降低的火山型变化趋势, 反应60 min时, 甲酸(或甲酸盐)的质量浓度均达到最大值. 这表明, 在催化湿式氧化反应体系中, 甲醛的氧化经历了甲醛→甲酸(甲酸盐)→二氧化碳的

连续反应过程,与报道的结果相一致。值得注意的是,与Pt/S-MnO₂和Pt/R-MnO₂催化剂相比,在各个反应时间点,Pt/C-MnO₂作为催化剂的体系中,甲酸的质量浓度始终最低。该结果表明Pt/C-MnO₂催化剂具有最好的氧化甲酸(或甲酸盐)的能力,同时也可能是Pt/C-MnO₂催化剂具有CWAO处理甲醛废水最优性能的主要原因之一。

2.6 催化剂表征

(i) Pt/MnO₂的XRD表征。图5(a)所示为Pt/R-MnO₂、Pt/S-MnO₂和Pt/C-MnO₂三个催化剂的XRD表征结果。3个催化剂的XRD曲线与其对应载体的曲线相同,因而没有给出载体的XRD结果。相同的XRD曲线表明活性组分的负载并没有破坏载体原有的物相结构。3个催化剂表现出非常相似的XRD曲线,均在 $2\theta=34.9^\circ$ 、 40.6° 、 58.7° 、 70.1° 和 73.8° 处出现的衍射峰,分别对应MnO₂的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面(PDF No. 07-0230),这表明3个催化剂具有相同的物相结构。与Pt/R-MnO₂和Pt/S-MnO₂相比,Pt/C-MnO₂的MnO₂衍射峰相对较弱,这表明Pt/C-MnO₂的MnO₂结晶度相对较低。3个催化剂均没有检测到任何有关Pt物种的衍射峰,可能的原因在于Pt含量低(仅0.1%),Pt晶粒太小,或者是以无定型存在。

(ii) BET和孔结构分析。利用氮气物理吸附-脱附方法测定了Pt/R-MnO₂、Pt/S-MnO₂和Pt/C-MnO₂三个催化剂的比表面积、孔径分布和孔容大小。从图5(b)可以看出,3个催化剂均呈现典型的IV型吸-脱附曲线。Pt/C-MnO₂、Pt/S-MnO₂和Pt/R-MnO₂的BET比表面积分别为226.9、101.5和52.7 m²/g,总孔体积分别为0.46、

0.34和0.28 cm³/g,平均孔径(BJH)分别为4.6、11.9和22.1 nm。XRD表征结果表明,Pt/C-MnO₂的MnO₂结晶度相对较低,因而,可能的原因是低的结晶度导致了Pt/C-MnO₂大的比表面积。Pt/S-MnO₂和Pt/R-MnO₂孔径较大的原因可能是由纳米棒或者是纳米片的堆积造成的。一般而言,比表面积越大,越利于活性组分的分散,进而利于催化性能的提升。大的比表面积可能是Pt/C-MnO₂催化剂具有最优催化性能的原因之一。

(iii) 金属分散度和粒径分析。活性金属颗粒的尺寸大小与催化剂的活性密切相关。由于催化剂本身负载的贵金属Pt的含量低,仅有0.1%,通过透射电子显微镜并不能有效统计Pt颗粒的大小分布情况。本研究采用氢氧滴定方法测定了Pt的分散度,并计算了相对应的颗粒尺寸。结果表明,Pt/C-MnO₂催化剂的分散度最大,为36.0%,对应的粒径最小,仅有3.0 nm;Pt/S-MnO₂催化剂的分散度次之,为21.2%,Pt的粒径大小为5.1 nm;Pt/R-MnO₂催化剂的分散度最低,为17.3%,粒径也最大,为6.3 nm。3个催化剂的粒径都大于2 nm,但XRD表征中并未检测到任何有关Pt的衍射峰。这表明3个催化剂的Pt均以无定型存在,或者是结晶度非常低。通常而言,活性金属的分散度越高,粒径越小,暴露的活性位点就会越多,进而使得催化剂具有更好的活性。高的分散度和小的粒径是Pt/C-MnO₂催化剂具有最优催化性能的另一重要原因之一。

(iv) 氧化还原特性表征。为了研究催化剂的氧化还原特性与催化性能的关系,对Pt/C-MnO₂、Pt/S-MnO₂和Pt/R-MnO₂三个催化剂作了H₂-TPR和O₂-TPD表征,结果如图6所示。从图6(a)中可以看出,3个催化剂

图5 (网络版彩色)Pt/MnO₂催化剂的XRD表征(a)和氮气吸脱附曲线(b)

Figure 5 (Color online) XRD patterns (a) and nitrogen adsorption-desorption isotherms (b) of Pt/MnO₂ catalysts

都出现了两个还原峰,但还原峰的温度均高于150°C.一般而言,铂氧物种(PtO_x)的还原温度低于150°C.这表明催化剂中的Pt主要以 Pt^0 存在,而观察到的两个还原峰对应的应该是 MnO_2 载体还原.通常情况下, MnO_2 的还原经历 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的过程^[25],因而,低温还原峰对应的是 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 的还原,高温还原峰对应的是 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的还原.值得注意的是, Pt/C-MnO_2 低温还原峰的峰面积更大,且还原温度远低于 Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 . Wu等人^[26]发现Pt能促进 MnO_2 还原并将 Pt/MnO_2 催化剂200°C左右的还原峰归属于与Pt紧密接触的锰氧物种还原.更低的还原温度和更大的峰面积表明, Pt/C-MnO_2 催化剂的Pt与 MnO_2 有更紧密的接触.还原温度越低,催化剂的氧化能力就越强.强的低温氧化能力是 Pt/C-MnO_2 催化剂具有高催化活性的另一重要原因.正如图3所示, Pt/C-MnO_2 在低温时(30°C)其催化性能明显优于 Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 .

图6(b)所示的是 Pt/C-MnO_2 、 Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 三个催化剂的 O_2 -TPD表征结果.可以看到, Pt/C-MnO_2 氧的脱附发生在两个温度区域,低温区位于100~300°C,高温区位于500~600°C.低温区的脱附峰

对应的是化学吸附或物理吸附的表面活性氧脱附,而出现在500~600°C之间的脱附峰是表层(或亚表层)晶格氧脱附.与 Pt/C-MnO_2 不同, Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 仅有高温脱附峰,低于300°C时,没有检测到氧的脱附,这表明 Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 表面(表层)的氧物种主要以晶格氧存在.表面吸附氧物种具有很高的完全氧化反应活性,较多的表面吸附氧物种导致 Pt/C-MnO_2 具有更强的氧化能力,这与 H_2 -TPR结果相一致.

(v) 表面价态分析. 为了进一步验证 H_2 -TPR和 O_2 -TPD的表征结果,对 Pt/C-MnO_2 、 Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 三个催化剂作了XPS表征. 图7(a)为O 1s的XPS谱图,3个催化剂均在 $E_b \approx 530.0$ 和531~532.5 eV处存在O 1s峰,前者归属于表面晶格氧物种,后者归属于表面吸附氧物种. 经过拟合计算,与 Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 催化剂相比, Pt/C-MnO_2 催化剂表面含有更多的表面吸附氧物种,高达73.4%,而 Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 催化剂的表面氧物种分别为47.9%和52.5%. O 1s的XPS结果证实了 H_2 -TPR和 O_2 -TPD结果.

图7(b)为 Pt/C-MnO_2 、 Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 三个催化剂的Mn 2p XPS谱图,在 $E_b = 640.6$ 、641.6和642.8 eV的Mn 2p_{3/2}峰分别归属于催化剂表面的 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 物种. 通过分峰拟合计算得到Mn各种价态所占的比例. 3个催化剂均含有 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 物种. Pt/C-MnO_2 具有最高的 Mn^{4+} 含量,达到37.2%, Pt/S-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 的 Mn^{4+} 含量分别为30.6%和25.1%. Pt/S-MnO_2 具有最高 Mn^{3+} 含量(49.6%), Pt/C-MnO_2 和 Pt/R-MnO_2 的 Mn^{3+} 的含量分别为42.8%和29.0%. Pt/R-MnO_2 则具有最高 Mn^{2+} 含量(45.9%), Pt/C-MnO_2 和 Pt/S-MnO_2 的 Mn^{2+} 的含量分别为20.0%和19.8%. 文献^[27]报道, Mn^{3+} 含量越高,催化剂表面就有越多的氧空位和表面活性氧物种. 但在本研究中, Pt/C-MnO_2 催化剂却具有最多的表面活性氧(H_2 -TPR和 O_2 -TPD),可能的原因是该催化剂的Pt与 MnO_2 有更紧密的接触,详细的原因还需进一步深入研究.

(vi) 催化剂的抗流失性能. 对于催化湿式氧化反应体系来说,催化剂活性组分的流失是造成失活的主要因素之一. 为了探究催化剂稳定性差别的原因,对新鲜和连续反应4次后的 Pt/C-MnO_2 、 Pt/S-MnO_2 、 Pt/R-MnO_2 催化剂作了ICP表征,测定了催化剂Pt的实际含量. 3个新鲜催化剂Pt的含量分别为0.09%、0.09%和0.11%,表明在催化剂的制备过程中,绝大部分Pt都被负载到了催化剂的表面. 连续反应4次后,3个催化剂Pt

图6 (网络版彩色)Pt/MnO₂催化剂的氧化还原性能表征. (a) H_2 -TPR; (b) O_2 -TPD

Figure 6 (Color online) Characterizations of the redox of Pt/MnO₂ catalysts. (a) H_2 -TPR; (b) O_2 -TPD

图7 (网络版彩色)Pt/MnO₂催化剂的XPS分析. (a) O 1s; (b) Mn 2p
Figure 7 (Color online) XPS analysis of Pt/MnO₂ catalysts. (a) O 1s; (b) Mn 2p

的含量都有了不同程度的降低,表明在反应过程中,活性金属Pt发生了流失现象.其中,Pt/S-MnO₂和Pt/R-MnO₂催化剂Pt含量分别由0.09%和0.11%降低至0.02%和0.03%,严重的流失导致了两个催化剂活性的急剧降低.尽管Pt/C-MnO₂催化剂Pt也发生了流失现象,但即使经过连续4次反应,Pt的含量仍有0.07%.与Pt/S-MnO₂和Pt/R-MnO₂相比,Pt/C-MnO₂催化剂具有更好的抗流失性能.较好的抗流失性能使得Pt/C-MnO₂催化剂具有良好的稳定性.

3 结论

本研究制备了蚕茧状(C-MnO₂)、棒状(R-MnO₂)和

片状(S-MnO₂)MnO₂负载Pt催化剂,并考察了其CWAQO无害化处理甲醛废水的催化性能.结果表明,在50℃的反应条件下,Pt/S-MnO₂和Pt/R-MnO₂催化剂具有高的催化活性,初始甲醛矿化率分别为82.2%和82.4%,但其稳定性欠佳,连续使用4次后,甲醛矿化率分别降低至16.3%和35.6%.而在相同反应条件下,Pt/C-MnO₂催化剂不仅具有高的催化活性,且具有优良的稳定性,其初始甲醛矿化率高达88.1%,即使连续反应4次后,甲醛矿化率仍稳定在80%以上.BET、H₂-TPR、O₂-TPD、XPS、ICP和金属分散度等表征结果表明,Pt/C-MnO₂催化剂优异的催化性能归结于其大的比表面积、高的Pt分散度、丰富的表面氧物种和良好的抗流失性能.

致谢 谨以此文献给厦门大学建校暨化学学科创立100周年.

参考文献

- Li L, Liu Y, Jin K, et al. Applied research on the resource recovery of formaldehyde in pesticide wastewater. *J Chem Eng Data*, 2014, 59: 3539–3544
- Li Z L, Lin X Y, Chen Y, et al. Screening and degradation characteristics of a formaldehyde degrading bacterium. *Chin J Environ Eng*, 2011, 5: 2547–2551
- Zheng Y S, Mo Q. Pretreatment of high concentration formaldehyde wastewater. *Chem Res*, 2009, 20: 104–106
- Qiao L L, Qiao R P, Qiao G, et al. Research progress on formaldehyde-containing wastewater treatment (in Chinese). *Coal Chem Ind*, 2016, 44: 32–35, 65 [乔丽丽, 乔瑞平, 乔杠, 等. 含甲醛废水处理技术的研究进展. *煤化工*, 2016, 44: 32–35, 65]
- Zhang L, Guo S Y, Yuan Z Q, et al. Discussions on engineering the design for pharmaceutical wastewater treatment of formaldehyde with high concentration. *Ind Water Treat*, 2005, 25: 66–68
- Chen C H, Xie B, Ren Y, et al. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent. *Environ Sci*, 2000, 21: 93–96

- 7 Song X, Xing B, Yang G, et al. Kinetics of catalytic wet oxidation of formaldehyde wastewater over modified Pt/C. *Chem Eng*, 2020, 48: 64–69
- 8 Silva A M T, Castelo-Branco I M, Quinta-Ferreira R M, et al. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chem Eng Sci*, 2003, 58: 963–970
- 9 Fam Y, Imae T. Catalytic oxidation of formaldehyde in water by calcium phosphate-based Pt composites. *RSC Adv*, 2015, 5: 15944–15953
- 10 Li Y, Zhang K J, Du Q, et al. Catalytic wet air oxidation of formaldehyde by Cu/TiO₂. *Technol Water Treat*, 2012, 38: 101–104
- 11 Xing B, Yang G, Chen H, et al. Catalytic wet oxidation of high concentration formaldehyde wastewater over Pt/nitrogen-doped activated carbon. *React Kinet Mech Cat*, 2019, 126: 547–560
- 12 Geng L, Chen B, Yang J, et al. Synergistic effect between Mn and Ce for active and stable catalytic wet air oxidation of phenol over MnCeO_x. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 604: 117774
- 13 Ma C, Wen Y, Rong C, et al. δ-MnO₂ with an ultrahigh Mn⁴⁺ fraction is highly active and stable for catalytic wet air oxidation of phenol under mild conditions. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 3200–3204
- 14 Shi F, Wang F, Dai H, et al. Rod-, flower-, and dumbbell-like MnO₂: Highly active catalysts for the combustion of toluene. *Appl Catal A-Gen*, 2012, 433–434: 206–213
- 15 Tan X, Wan Y, Huang Y, et al. Three-dimensional MnO₂ porous hollow microspheres for enhanced activity as ozonation catalysts in degradation of bisphenol A. *J Hazard Mater*, 2017, 321: 162–172
- 16 Kim S C, Shim W G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 98: 180–185
- 17 Zhang J, Li Y, Wang L, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 2305–2313
- 18 Wang J, Zhang G, Zhang P. Layered birnessite-type MnO₂ with surface pits for enhanced catalytic formaldehyde oxidation activity. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 5719–5725
- 19 Chen Y, He J, Tian H, et al. Enhanced formaldehyde oxidation on Pt/MnO₂ catalysts modified with alkali metal salts. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 428: 1–7
- 20 Yu X, He J, Wang D, et al. Facile controlled synthesis of Pt/MnO₂ nanostructured catalysts and their catalytic performance for oxidative decomposition of formaldehyde. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 851–860
- 21 Wang J, Zhang P, Li J, et al. Room-temperature oxidation of formaldehyde by layered manganese oxide: Effect of water. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 12372–12379
- 22 Li Y, Zhang K J, Du Qing, et al. Catalytic wet air oxidation of formaldehyde by Cu/TiO₂. *Technol Water Treat*, 2012, 38: 101–104
- 23 Silva A M T, Quinta-Ferreira R M, Levec J. Catalytic and noncatalytic wet oxidation of formaldehyde. A novel kinetic model. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 5099–5108
- 24 Wei R C, Chen H L, Zhang X M. Treatment of glyphosate wastewater containing high concentration formaldehyde by the catalytic wet air oxidation. *J Mol Catal*, 2013, 27: 323–332
- 25 Liang S, Teng F, Bulgan G, et al. Effect of phase structure of MnO₂ nanorod catalyst on the activity for CO oxidation. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 5307–5315
- 26 Wu X Q, Zong R L, Zhu Y F. Enhanced MnO₂ nanorods to CO and volatile organic compounds oxidative activity by platinum nanoparticles. *Acta Phys-Chim Sin*, 2012, 28: 437–444
- 27 Yang W, Zhu Y, You F, et al. Insights into the surface-defect dependence of molecular oxygen activation over birnessite-type MnO₂. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 233: 184–193

Summary for “低温高效催化湿式氧化处理甲醛废水Pt/MnO₂催化剂”

Pt/MnO₂ catalyst for high-efficiency catalytic wet oxidation of formaldehyde wastewater at low temperature

Lili Geng^{1,2}, Chengli Rong¹, Aixuan Lin², Haifeng Shi², Meng Zhang², Nuowei Zhang^{1*} & Binghui Chen^{1*}

¹ National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

² Department of Chemistry and Applied Chemistry, Changji University, Changji 831100, China

* Corresponding authors, E-mail: zhnw@xmu.edu.cn; chenbh@xmu.edu.cn

Formaldehyde wastewater, which is mainly from plastics, paper, resin and other industries, not only causes serious environmental problems, but also gives harmful effects to human health. With the increasing environmental concerns, the abatement of formaldehyde wastewater has become an urgent problem. Compared with the conventional technologies, such as the biological treatment, catalytic wet air oxidation (CWAO) has been shown to be an effective and environmentally-friendly way to remove the formaldehyde in water. CWAO technology uses air or oxygen as the oxidant, where the organic can be directly oxidized into CO₂ and H₂O or partially converted to the less toxic compounds by suitable catalysts at elevated temperature and pressure. The key issue of CWAO is to develop a promising catalyst that can work efficiently at low temperature. MnO₂ is widely applied in the complete oxidation reactions due to its variable valence and abundant crystal structures, but is rarely used in the treatment of formaldehyde wastewater.

In this article, Pt/R-MnO₂ (Pt supported on rod-like-MnO₂) with very low precious metal content (Pt, 0.1wt%) was prepared by impregnation method. For comparison, Pt/TiO₂ and Pt/CeO₂ catalysts were also prepared. The three catalysts with different supports were investigated in the CWAO of formaldehyde wastewater. Pt/TiO₂ showed the lowest activity and the TOC conversion is less than 35% even at the temperature of 100°C. Pt/CeO₂ exhibited better catalyst performance. As the reaction temperature increased from 30 to 100°C, the TOC conversion rose from 19.1% to 83.0%. Pt/R-MnO₂ displayed the most excellent catalytic performance compared with Pt/TiO₂ and Pt/CeO₂. At the reaction temperatures of 50 and 80°C, the TOC conversions of Pt/R-MnO₂ are 82.2% and 89.0%, respectively.

MnO₂ possesses abundant morphologies, which may affect its catalytic performance. The effect of MnO₂ morphologies on the catalytic performance of Pt/MnO₂ in formaldehyde wastewater was investigated and the cocoon-like- and sheet-like-MnO₂ were also prepared. It was found that Pt/C-MnO₂ catalyst (Pt supported on cocoon-like-MnO₂) exhibited the best catalytic performance among the prepared Pt/MnO₂ catalysts. At the temperature of 50°C, Pt/C-MnO₂ can achieve TOC conversion of 88.1%. TOC conversion can be retained at a level higher than 80% even after four consecutive runs. Pt/S-MnO₂ (Pt supported on sheet-like-MnO₂) and Pt/R-MnO₂ (Pt supported on rod-like-MnO₂) showed lower activity and quicker deactivation with the reaction proceeding. After four consecutive runs, TOC conversion is decreased from 82.4% and 82.2% to 35.6% and 16.3% for Pt/S-MnO₂ and Pt/R-MnO₂, respectively. The Pt/C-MnO₂ showed the most excellent activity and stability for CWAO of aqueous formaldehyde at low temperature.

Various characterizations were used to analyze the catalysts of Pt/C-MnO₂, Pt/R-MnO₂ and Pt/S-MnO₂. The measurement of dispersion indicated that Pt/C-MnO₂ catalyst has better dispersion, which is up to 36.0%, higher than 21.2% for Pt/S-MnO₂ and 17.3% for Pt/R-MnO₂. The results of XPS and O₂-TPD showed that Pt/C-MnO₂ contains more reactive oxygen species. H₂-TPR revealed that Pt/C-MnO₂ can be reduced at lower temperature and thus possesses better oxidizing ability. ICP analysis implied that Pt/C-MnO₂ has a better ability to inhibit the leaching of Pt. The Pt content of Pt/S-MnO₂ and Pt/R-MnO₂ is severely lost after four reactions, which caused a sharp decrease in the activity of the two catalysts. Better dispersion, more reactive oxygen species, higher oxidizing ability and better anti-leaching capability contribute to the excellent performance of Pt/C-MnO₂ in CWAO of aqueous formaldehyde reaction.

catalytic wet air oxidation, formaldehyde wastewater, Pt/MnO₂ catalyst, morphology

doi: [10.1360/TB-2020-1325](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1325)