

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023030501

邴吉帅, 陈丽. $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化水中布洛芬[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 3658-3665.

BING Jishuai, CHEN Li. Catalytic ozonation of ibuprofen by $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in water[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (11): 3658-3665.

$\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化水中布洛芬*

邴吉帅^{1,2,3}** 陈丽²

(1. 连云港市环境科技服务中心, 连云港, 222005; 2. 江苏省海洋资源开发研究院, 连云港, 222002;
3. 清华大学环境学院, 北京, 100084)

摘要 以葡萄糖为模板, 采用蒸发诱导自组装法合成了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 介孔催化剂, 以钛酸四正丁酯 (TBOT) 为原料制备 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并将其用于催化臭氧氧化水中布洛芬 (IBU). X 射线衍射、扫描电子显微镜、氮气吸附-脱附和吡啶红外光谱表征结果表明, TiO_2 均匀负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面, 保持 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有序的介孔结构, 具有较大的比表面积和更多的 Lewis 酸性位. 不同催化剂活性评价结果表明, TiO_2 的负载显著提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化水中布洛芬的活性, 反应 60 min, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TOC 去除率达到 80%, 而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 及单独臭氧氧化过程中 TOC 去除率则分别达到 62%、32% 及 26%. 电子顺磁共振和原位激光显微拉曼光谱实验结果表明, Lewis 酸性位为臭氧高效分解的活性位, 活性原子氧和过氧物种是 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化反应的活性氧物种, 有利于有机物的矿化, 从而表现出最高的催化活性. 重复利用实验结果表明, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较长的使用寿命.

关键词 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 催化臭氧氧化, 活性原子氧, 布洛芬.

Catalytic ozonation of ibuprofen by $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in water

BING Jishuai^{1,2,3}** CHEN Li²

(1. Lianyungang Environmental Science and Technology Service Center, Lianyungang, 222005, China; 2. Marine Resources Development Institute of Jiangsu, Lianyungang, 222002, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesoporous catalyst was synthesized by evaporation-induced self-assembly method using glucose as template. $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was prepared from tetrabutyl titanate (TBOT) as raw material, and was used to catalytic ozonation of ibuprofen (IBU) in water. The results of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption and pyridine infrared spectroscopy showed that titanium dioxide was uniformly loaded on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, maintaining the ordered mesoporous structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, with larger specific surface area and more Lewis acidic sites. The evaluation results of different catalyst activities showed that TiO_2 support significantly improved the activity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalytic ozonation of ibuprofen in water, and the TOC removal rate of $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst reached 80% after 60 min reaction. The TOC removal rates of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 and ozonation alone reached 62%, 32% and 26%, respectively. The results of electron paramagnetic resonance (EPR) and in-situ laser micro-Raman spectroscopy showed that Lewis acid sites were the active site for effective decomposition of ozone, while active atomic oxygen and peroxy species were the active oxygen species of $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalytic ozonation reaction, which

2023年3月5日收稿(Received: March 5, 2023).

* 江苏省博士后基金(ZKK201904)资助.

Supported by the Jiangsu Postdoctoral Fund Project (ZKK201904).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: jshbing@126.com

was conducive to the mineralization of organic matter and showed the highest catalytic activity. The reuse experiment results showed that the TiO₂/γ-Al₂O₃ catalyst had a long service life.

Keywords TiO₂/γ-Al₂O₃, catalytic ozonation, active atomic oxygen, ibuprofen.

国内外的饮用水中均检测出医药品污染物,其浓度通常处于 ng·L⁻¹ 或更低水平. 风险评价研究显示,饮用水中微量的医药品污染物对于健康的成年人影响较小,但是敏感性人群特别是孕妇及新生儿暴露于环境中的风险需要加以考虑^[1]. 布洛芬(ibu)属于抗炎药物,据估计全球年产量达数千吨,其在地表水和废水中检测到的浓度范围为 ng·L⁻¹ 至低 μg·L⁻¹ 水平^[2];传统的水处理技术无法对持久性污染物 IBU 有效去除,研究发现 IBU 能对淡水环境中的无尾类动物的胚胎发育产生影响^[3]. 非均相催化臭氧氧化技术是一种能够在室温和常压下,将那些难以通过臭氧单独氧化的有机污染物高效分解的方法^[4-5]. 臭氧在催化剂表面有效分解产生羟基自由基等活性氧来降解水中有机污染物^[6-7]. 由于不同催化剂的属性差异较大,其促进臭氧有效分解的机理还不清楚,需要深入研究催化臭氧氧化水中有机污染物的作用机制^[8-9].

本文采用固体酸 γ-Al₂O₃ 和多价态的钛活性组份负载法制备了 TiO₂/γ-Al₂O₃ 介孔催化剂. 由于 TiO₂ 的 Lewis 酸性强于 Al₂O₃, 通过调节钛的负载量来控制 γ-Al₂O₃ 的酸量,从而更深入的研究 Lewis 酸性位对布洛芬去除的影响,并通过吡啶红外光谱、电子自旋共振和原位激光显微拉曼光谱等测试手段来探究催化反应机理.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 材料与试剂

布洛芬(ibu)从东京化成工业株式会社购买. 自由基捕捉剂 BMPO 从东仁化学科技(上海)有限公司购买. 实验用超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)是用 Milli-Q 超纯水仪制备的. 异丙醇铝(Al[OCH(CH₃)₂]₃)购买于 Sigma-Aldrich 公司. 葡萄糖、钛酸四正丁酯(TBOT)、盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)和氢氧化钠(NaOH)在国药集团化学试剂北京有限公司采购. 全部化学试剂均是分析纯. 溶液 pH 由 2 mol·L⁻¹ 盐酸或者氢氧化钠溶液进行调节.

1.2 催化剂的制备

γ-Al₂O₃ 制备^[10]. 称取 16.8 g 异丙醇铝和 14.4 g 葡萄糖溶于 216 mL 水中,在 35 °C 恒温条件下搅拌 6 h,用硝酸溶液(质量分数为 10%)将 pH 调到 5.5,继续搅拌 24 h,将其在 100 °C 下烘干,然后用马弗炉在 600 °C 下煅烧 6 h 得到 γ-Al₂O₃.

TiO₂/γ-Al₂O₃ 制备. 称取 6 g γ-Al₂O₃ 和适量 TBOT(Al/Ti = 75)溶于 200 mL 水中,在 35 °C 条件下搅拌 24 h 后在 100 °C 烘干,然后用马弗炉 600 °C 煅烧 6 h 得到 TiO₂/γ-Al₂O₃. 经前期实验优化,当 Al/Ti = 75 时, TiO₂/γ-Al₂O₃ 催化臭氧氧化水中布洛芬具有最佳催化活性.

1.3 催化剂的表征

催化剂晶相结构由 Scintag-XDS-2000 型 X 射线衍射仪(XRD)测试分析,用 Cu Kα(λ = 0.154 nm)辐射为激发源,操作电压为 40 kV,操作电流为 100 mA. 催化剂的比表面积、孔径和孔容采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP-2020 比表面积仪测定. 孔隙度是基于氮气吸附-解吸等温线及 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法获得的. 利用日本 Hitachi 公司 SU8020 FESEM 电子扫描电镜对催化剂形貌和结构进行了观察. 用马尔文 Nano-ZS90 型 Zeta 电位计测定了催化剂的表面零电荷点(pH_{pzc}). 利用 Nicolet 6700 红外光谱(Pyridine-FTIR)对吡啶吸附的催化剂酸性位进行了表征. 具体方法:压片后的催化剂放入红外的样品池中,将样品在常温真空处理 30 min,获得样品背景谱图,该仪器的分辨率为 4 cm⁻¹. 再分别于 20 °C, 150 °C 和 350 °C 解吸得到样品的吡啶红外谱图. 因红外谱图峰高正比于催化剂的酸量. 依此,可对催化剂的表面酸性作定性或半定量的分析^[11].

1.4 实验装置与分析方法

1.4.1 实验装置

催化臭氧氧化试验是在一个 1.2 L 鼓泡式玻璃反应器内进行的. 利用高纯度氧气作为气源,通过臭

氧发生器(购于北京同林科技有限公司)进行放电生成臭氧,流量计测量后送入玻璃反应器底部微孔砂心布气头,经过磁力搅拌器搅拌后臭氧可均匀的分布于水中.具体实验参数:在 20 °C 条件下,将 1 L 浓度为 10 mg·L⁻¹ 的布洛芬水溶液为模型化合物和前期优化确定的 1.5 g 催化剂加入到反应器中,利用盐酸或氢氧化钠调节 pH 到 7.0,然后通入臭氧浓度为 30 mg·L⁻¹ 的 O₃/O₂ 混合气体,气体的流速为 200 mL·min⁻¹.反应后残余的臭氧用碘化钾溶液吸收.每隔一段时间采样 1 次,所取样品立即加几滴 0.1 mol·L⁻¹ 硫代硫酸钠以终止溶液中残余臭氧,然后用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜滤出样品待测.

1.4.2 分析方法

水溶液中布洛芬的浓度采用高效液相色谱(1200 series; Agilent, Santa Clara, CA)测定,色谱柱为 Eclipse XDB-C18 column(5 μm, 4.6 mm×150 mm; Agilent).分析条件为:流动相为 60:40(V/V)乙腈:磷酸盐缓冲液(20 mmol·L⁻¹, pH = 2.5)溶液,柱温 40 °C,进样量 20 μL,流量为 1 mL·min⁻¹,紫外检测波长 220 nm.总有机碳分析(TOC)采用岛津 TOC-V_{CPH} 型总有机碳分析仪测定.利用电感耦合等离子体原子发射光谱分析(ICP-OES)分析溶液中金属离子浓度.气相臭氧浓度采用 IDEAL-2000 型臭氧浓度检测仪进行检测.用靛蓝法测定了水中溶解臭氧的浓度^[12].利用 BMPO 作为自由基捕捉剂,利用德国布鲁克公司 ESP300E 型电子顺磁共振波谱仪(EPR)对反应溶液中的羟基自由基及超氧自由基进行直接测定,微波频率为 9.79 GHz,功率为 5.05 mW.原位激光显微拉曼光谱分析利用 Lab RAM HR Evolution 型共聚焦激光显微拉曼光谱仪进行测定.激光激发波长 633 nm、分辨率为 1 cm⁻¹、持续时间为 100 s.样品制备方法:将 0.1 g 催化剂与 2 mL 超纯水或者饱和臭氧水摇匀后,快速滴入载玻片,调整视野开始扫描测定.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂表征

图 1 是 γ -Al₂O₃ 和 TiO₂/ γ -Al₂O₃ 的小角和广角 XRD 图谱.在小角范围, γ -Al₂O₃ 和 TiO₂/ γ -Al₂O₃ 在 1° 附近都显示出一个很强的衍射峰,说明这两种催化剂都具有介孔结构;在广角范围, Al₂O₃ 显示出典型的 γ 相(JCPD no. 00-046-1131)^[10, 13]. TiO₂/ γ -Al₂O₃ 样品除了出现 γ -Al₂O₃ 的特征峰,同时在 25.3° 出现强的 TiO₂ 的特征峰,说明 TiO₂ 负载于 γ -Al₂O₃ 表面.

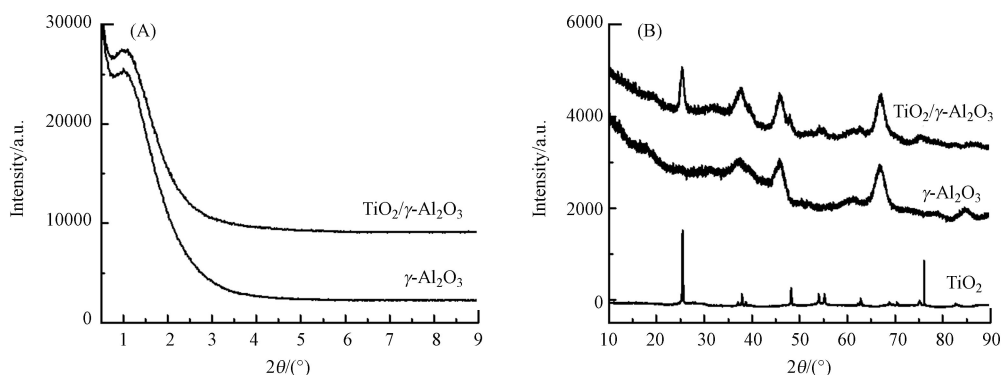


图 1 催化剂的小角(A)和广角(B)XRD 图

Fig.1 Small angle (A) and wide angle (B) XRD diagrams of catalysts

γ -Al₂O₃ 和 TiO₂/ γ -Al₂O₃ 的扫描电镜照片见图 2, γ -Al₂O₃ 显示出海绵结构,而对于 TiO₂/ γ -Al₂O₃ 大的 TiO₂ 颗粒出现在 γ -Al₂O₃ 表面,证实了 TiO₂ 负载于 γ -Al₂O₃ 表面.

图 3 是 γ -Al₂O₃ 和 TiO₂/ γ -Al₂O₃ 的氮气吸附脱附等温线和孔径、孔容分布图.所有样品都符合第 IV 类吸附等温线特征,说明这两种催化剂都有介孔结构,都表现出集中的孔径分布.另外从表 1 可以看出,与 γ -Al₂O₃ 相比, TiO₂/ γ -Al₂O₃ 的比表面积、孔径、孔容下降,这是由于 TiO₂ 负载于 γ -Al₂O₃ 表面.

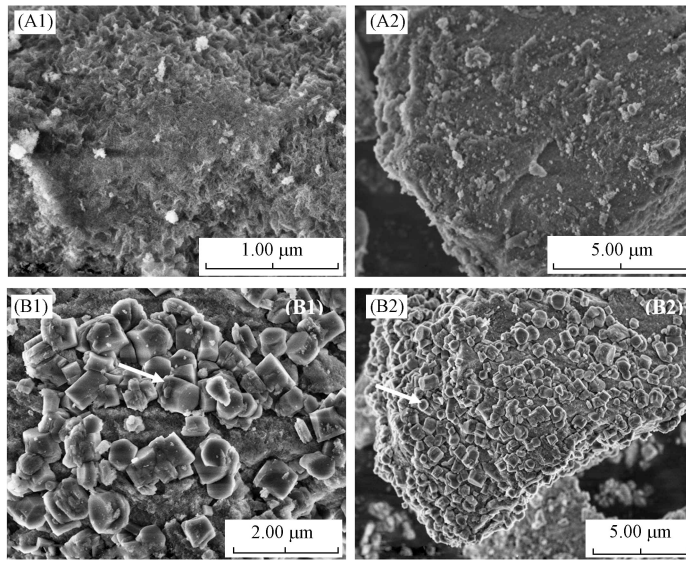


图 2 (A1、A2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和(B1、B2) $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的扫描电镜图

Fig.2 TEM images of (A1, A2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (B1, B2) $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples

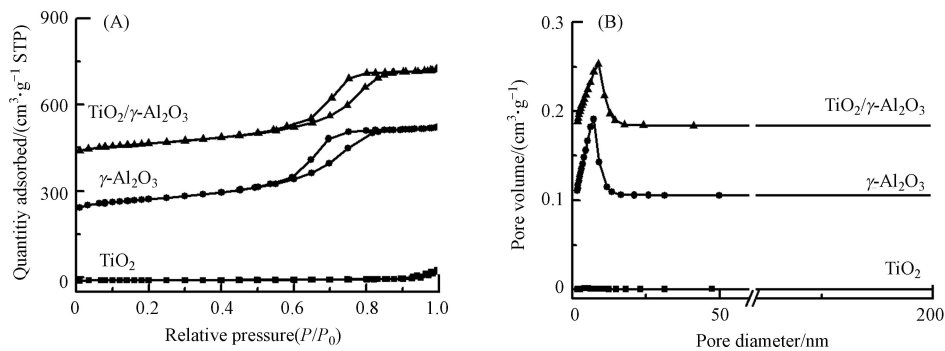


图 3 催化剂的氮气吸附脱附等温线(A)和孔径分布曲线(B)

Fig.3 Nitrogen adsorption and desorption isotherms (A) and pore size distribution curves (B) of catalysts

表 1 催化剂的比表面、孔径、孔容和孔壁

Table 1 Specific surface area, pore diameter, pore volume, and pore wall of catalysts

催化剂 Catalyst	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ S_{BET}	孔径/nm Pore diameter	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ Pore volume
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	252.81	0.50	6.13
$\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	221.97	0.47	5.86

利用吡啶-红外光谱技术,对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的酸性位进行了分析.图4为催化剂在20℃、150℃和350℃脱附的吡啶-红外光谱.在1200—1800 cm^{-1} 范围的吡啶-红外光谱代表吡啶环 $\nu(\text{C}-\text{N})$ 和 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 振动^[14].在20℃条件下脱附, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在1221、1308、1448、1492、1578、1595、1614 cm^{-1} 位置都有吸收, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 更强的吸收强度.吡啶-红外光谱在1221、1308、1448、1492、1614 cm^{-1} 处的吸收峰,代表吡啶被催化剂Lewis酸性位所吸附^[15].150℃解吸时,1595 cm^{-1} 处的吸收峰消失表明吡啶和催化剂表面之间的弱相互作用,代表吡啶在催化剂表面上吸附氢键的位置.350℃脱附过程中,1578 cm^{-1} 吸收峰逐渐消失,表明吡啶在中强的Lewis酸性位上发生了吸附.随脱附温度升高,吡啶的吸收峰迁移到较高频位,表明吡啶在强Lewis酸性位发生了吸附.基于不同温度条件下催化剂脱附曲线,进一步定量分析了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的Lewis酸量^[11].从表2可见, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比Lewis酸量略有增加.这些结果说明钛负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面能够增大 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的Lewis酸量.

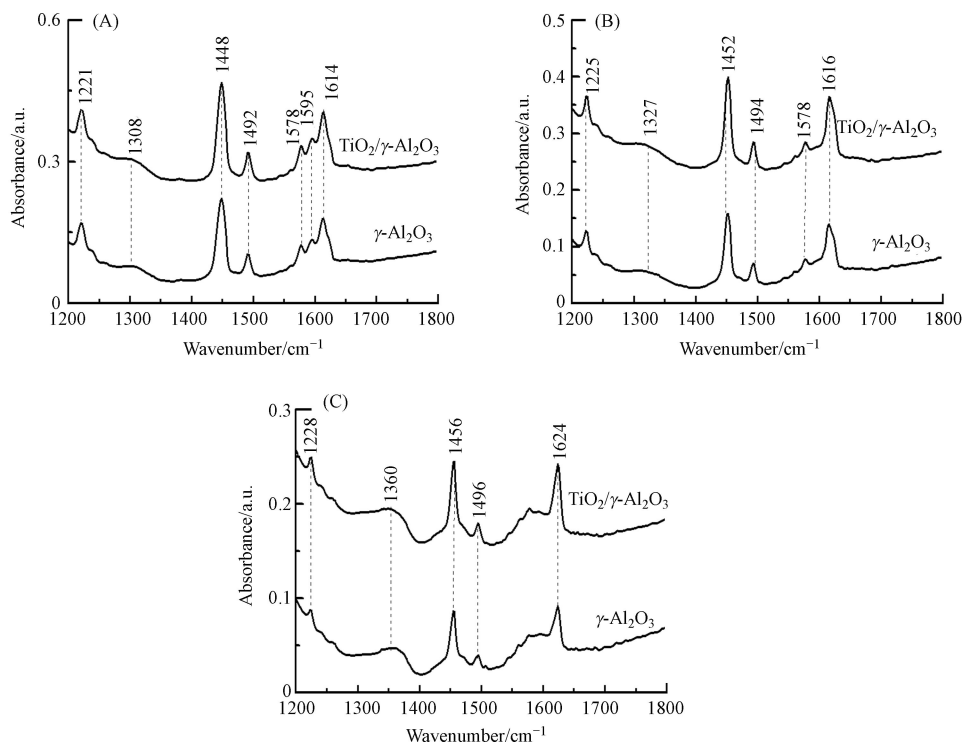


图 4 γ - Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在(A)20 °C, (B)150 °C, (C)350 °C 脱附的吡啶红外光谱

Fig.4 Pyridine-FTIR spectra of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ after degassing at 20 °C (A), 150 °C (B), 350 °C (C)

表 2 吡啶-红外光谱测定的不同催化剂的 Lewis 酸量

Table 2 Amount of Lewis acid sites of different catalysts determined by Pyridine-FTIR

催化剂 Catalyst	总酸量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$ Total acid	中强酸量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$ Medium acid	强酸量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$ Strong acid
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	540.1	197.4	61.1
$\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	653.8	222.9	85.4

2.2 催化剂催化活性评价

图 5 是不同工艺对布洛芬的催化性能. 由图 5 可知, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{O}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{O}_2$ 和 TiO_2/O_2 过程对布洛芬的吸附去除率分别为 6%、4% 和 2%; 催化臭氧氧化比单独臭氧氧化更有利于布洛芬降解; $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 工艺具有最高的催化活性. 反应 30 min 时, 不同工艺过程均将布洛芬完全降解, 催化臭氧氧化过程可极大提高布洛芬的矿化率. 反应 60 min, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对布洛芬的 TOC 去除率达到 80%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 及单独臭氧氧化过程中 TOC 去除率分别达 62%、32% 及 26%. 由于布洛芬在 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的吸附去除率只有 6%, 表明 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与臭氧之间具有良好的协同作用. 通过对比表 2 和图 5, 可以发现催化剂表面的 Lewis 酸量与其催化活性呈正相关, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 最大 Lewis 酸量使其具备最高的催化活性.

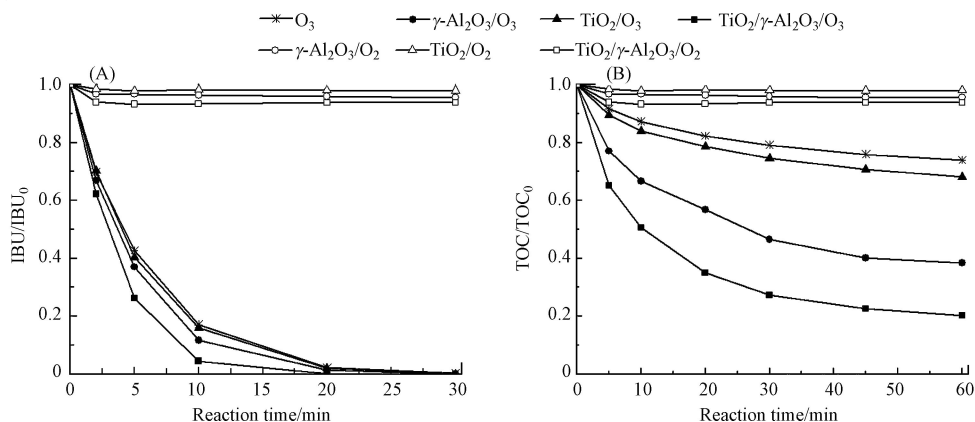


图 5 不同工艺对布洛芬(A)和 TOC(B)的去除率

Fig.5 Removal rate of ibuprofen (A) and TOC (B) by different processes

2.3 催化臭氧氧化机理

催化臭氧氧化过程, 催化剂的表面属性与活性位共同决定了臭氧的吸附与高效分解. 文献报道臭氧可以在 Lewis 酸性位替代羟基基团与水分子结合, 进行有效分解成活性氧物种^[16]. 利用电子顺磁共振光谱对反应体系产生的羟基自由基及超氧自由基进行了考察. 由图 6 可见, 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的臭氧悬浆, 羟基自由基和超氧自由基的信号比单独臭氧溶液的要低, 说明吸附于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的臭氧没有分解产生羟基自由基和超氧自由基.

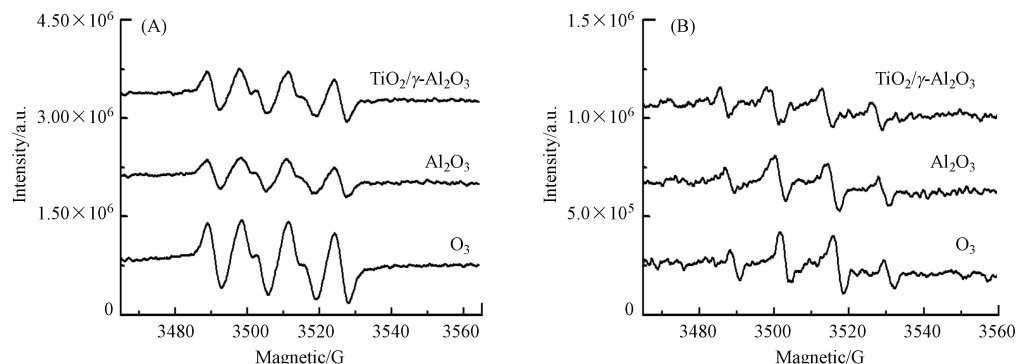


图 6 以 BMPO 为捕获剂的 EPR 波谱. BMPO- $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ (A), BMPO- OH (B)

Fig.6 BMPO spin-trapping EPR spectra recorded in methanol dispersion for BMPO- $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ (A) and aqueous dispersion for BMPO- OH (B) with ozone

原位激光显微拉曼光谱用于研究 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上形成的活性氧物种(图 7). $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的臭氧悬浆中, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的拉曼光谱在 945 cm^{-1} 有一个新的吸附峰, 表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上有活性原子氧生成($\equiv\text{Al}-\text{O}^\bullet$)^[16-17]; $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的臭氧悬浆在 892 cm^{-1} 和 954 cm^{-1} 均出现了一个新吸收峰, 表明 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上既生成了过氧化物($\equiv\text{Ti}^{4+}-\text{O}_2^\bullet$)又生成了活性原子氧($\equiv\text{Al}^{3+}-\text{O}^\bullet$). 通过与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的原位激光显微拉曼光谱进行比较, 发现 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的拉曼光谱中活性氧物种吸收峰的位置有所偏移. 这是由于钛负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面改变了钛原子和铝原子对表面吸附的活性氧原子和过氧基团的键强度引起的^[18-20]. 原位激光显微拉曼光谱证实了活性原子氧和过氧化物是 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化反应的活性氧物种. 综合以上研究结果可得: $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的 Lewis 酸性位为臭氧分解的活性位, 当臭氧在 $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面分解时, 会生成相对稳定的活性原子氧和过氧化物, 这有助于有机物的吸附矿化.

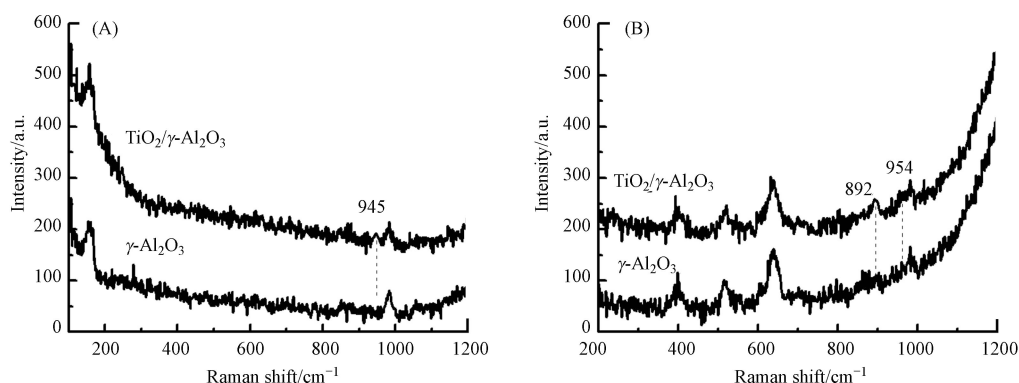


图 7 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂悬浆的拉曼光谱

(A) 催化剂和水, (B) 催化剂和臭氧水

Fig.7 Raman spectra of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aqueous dispersions without (A) and with (B) ozone

2.4 催化剂的活性与稳定性

图 8 是 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性与稳定性实验. 催化剂重复使用 6 次后, 布洛芬的降解速率几乎不变, TOC 的去除率重复 3 次后就基本稳定, 仅下降 6%, 并且反应后溶液中未检测到 Ti、Al 的溶出, 这说明 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有很好的活性与稳定性.

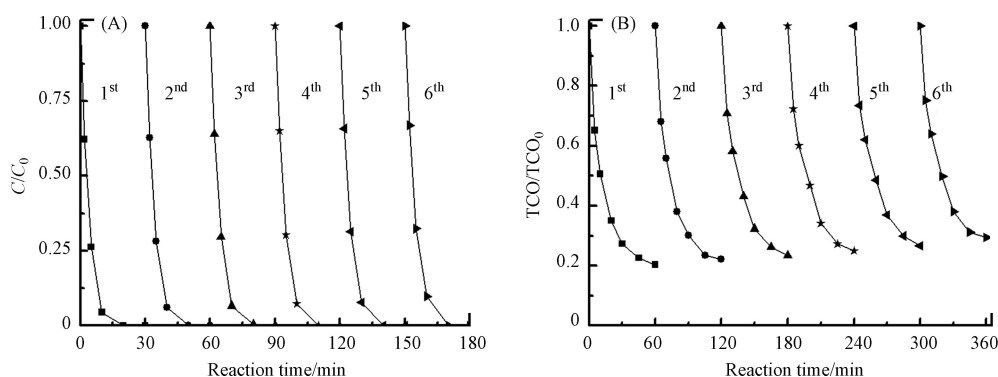


图 8 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化布洛芬(A)和 TOC(B)的活性与稳定性

Fig.8 Activity and stability of $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for ozonation of ibuprofen (A) and TOC (B)

3 结论(Conclusion)

成功制备了钛负载 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 介孔分子筛催化剂. XRD、SEM、氮气吸附脱附和吡啶红外光谱表征结果表明, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有大的比表面积, 更多的 Lewis 酸量, 二氧化钛高度分散于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面. $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化布洛芬结果表明, 该催化剂具有良好的催化活性与稳定性, 反应 60 min 时, TOC 的去除率为 80%. 单独臭氧氧化过程中 TOC 的去除率仅为 26%. 电子顺磁共振和原位激光显微拉曼光谱实验结果表明, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的 Lewis 酸性位是催化臭氧氧化反应的活性位, 臭氧分解产生活性原子氧和过氧物种有利于有机物的矿化, 从而表现出最高的催化活性. $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种有前景的臭氧化催化剂.

参考文献 (References)

- [1] WEBB S, TERNES T, GIBERT M, et al. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water [J]. *Toxicology Letters*, 2003, 142(3): 157-167.
- [2] NICA A V, OLARU E A, BRADU C, et al. Catalytic Ozonation of Ibuprofen in Aqueous Media over Polyaniline-Derived Nitrogen Containing Carbon Nanostructures [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(19): 3468.
- [3] VELDHOEN N, SKIRROW R C, BROWN L L Y, et al. Effects of acute exposure to the non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen on the developing North American Bullfrog (*Rana catesbeiana*) tadpole [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10439-10447.
- [4] LEGUBE B, KARPEL VEL LEITNER N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 61-72.
- [5] ISSAKA E, AMU-DARKO J N O, YAKUBU S, et al. Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants—A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 289: 133208.
- [6] NAWROCKI J, KASPRZYK-HORDERN B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1/2): 27-42.
- [7] WANG Y, DUAN X, XIE Y, et al. Nanocarbon-Based Catalytic Ozonation for Aqueous Oxidation: Engineering Defects for Active Sites and Tunable Reaction Pathways [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(22): 13383-13414.
- [8] NAWROCKI J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. discussion paper [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142/143: 465-471.
- [9] WANG Y J, YU G. Challenges and pitfalls in the investigation of the catalytic ozonation mechanism: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129157.
- [10] XU B J, XIAO T C, YAN Z F, et al. Synthesis of mesoporous alumina with highly thermal stability using glucose template in aqueous system [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 91(1/2/3): 293-295.
- [11] EMEIS C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 141(2): 347-354.
- [12] BADER H, HOIGNÉ J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Research*, 1981, 15(4): 449-456.
- [13] OSTOVAR S, MOUSSAVI G, MOHAMMADI S, et al. Developing a novel Ti-doped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogel with high photocatalytic chemical and microbial removal performance: Characterization and mechanistic insights [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142545.
- [14] ANDONOVA S M, ŞENTÜRK G S, KAYHAN E, et al. Nature of the Ti-Ba Interactions on the $\text{BaO}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NO_x Storage

- System [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(25): 11014-11026.
- [15] MORISHIGE K, KITAKA S, KATSURAGI S, et al. Thermal desorption and infrared studies of ammonia, amines and pyridines chemisorbed on chromic oxide [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1982, 78(10): 2947-2957.
- [16] BING J, HU C, NIE Y, et al. Mechanism of Catalytic Ozonation in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ Aqueous Suspension for Destruction of Ibuprofen [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1690-1697.
- [17] YU G, WANG Y, CAO H, et al. Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 5931-5946.
- [18] RADHAKRISHNAN R, OYAMA S T. Ozone decomposition over Manganese oxide supported on ZrO_2 and TiO_2 : A kinetic study using *in situ* laser Raman spectroscopy [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199(2): 282-290.
- [19] AND R R, OYAMA S, CHEN J G, et al. Electron transfer effects in ozone decomposition on supported Manganese oxide [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 4245-4253.
- [20] ZHANG T, LI W W, CROUÉ J P. Catalytic ozonation of oxalate with a cerium supported palladium oxide: An efficient degradation not relying on hydroxyl radical oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9339-9346.