

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.08.2016010603

陶善倩, 吴可, 万玉秋, 等. Pd/TiO₂ 催化剂对三氯生的催化加氢脱氯研究[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1619-1626

TAO Shanqian, WU Ke, WAN Yuqiu, et al. Catalytic hydrodechlorination of triclosan over Pd/TiO₂ [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(8): 1619-1626

Pd/TiO₂ 催化剂对三氯生的催化加氢脱氯研究*

陶善倩 吴 可 万玉秋** 郑寿荣

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210046)

摘 要 采用沉淀-沉积法制备不同载体的 Pd 负载型催化剂, 采用透射电镜 (TEM)、X-射线衍射 (XRD) 和电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 对材料进行表征; 并以所得材料为催化剂对三氯生 (TCS) 的催化加氢脱氯反应进行了研究. 结果表明, Pd/TiO₂ 型催化剂在 TCS 加氢脱氯反应中具有较好的效果, 反应活性随着 Pd 负载量的提高而增强. 当反应物初始浓度为 0.016 mmol·L⁻¹, pH 值为 10, 催化剂 0.36% Pd/TiO₂ 用量为 20 mg 时, TCS 在 70 min 可以完成脱氯过程. 碱性条件下, pH 的升高不利于反应的进行. 当催化剂用量在 15—25 mg 时, 催化剂质量标化的反应初活性没有明显变化, 表明催化反应过程不受传质阻力的影响. 当反应物初始浓度在 0.009—0.02 mmol·L⁻¹ 时, 反应初活性随浓度的提高显著增加, 但进一步增加反应物的浓度时初活性没有明显提高, 因此, TCS 在 Pd/TiO₂ 催化剂上的脱氯行为符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 表明 TCS 的加氢脱氯受表面吸附所控制. 催化反应的过程中生成多种脱氯中间产物, 反应的最终产物为 2-羟基二苯醚.

关键词 Pd/TiO₂, 三氯生, 加氢脱氯, 沉淀-沉积法.

Catalytic hydrodechlorination of triclosan over Pd/TiO₂

TAO Shanqian WU Ke WAN Yuqiu** ZHENG Shourong

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210046, China)

Abstract: Supported palladium catalysts were prepared by the deposition-precipitation method, and were characterized by TEM, XRD and ICP-AES. The liquid phase catalytic hydrodechlorination of triclosan (TCS) over the catalysts was investigated. Pd/TiO₂ catalysts showed good catalytic performance in hydrodechlorination process, and the catalytic activity increased with Pd loading. At initial TCS concentration of 0.016 mmol·L⁻¹, pH 10 and catalyst dosage of 50 mg, complete hydrodechlorination of TCS was achieved within 70 min. Under alkaline conditions, increasing pH hindered the reaction. The initial activity normalized by catalysts mass was found to be nearly identical when the amount of catalyst used varied within 15—25 mg, indicative of the absence of mass transport limitations. Finally, the initial activity was markedly enhanced with the initial concentration of TCS when the concentration was in the range of 0.009—0.02 mmol·L⁻¹. While it remained constant with higher initial concentration, reflecting that the catalytic hydrodechlorination of TCS over Pd/TiO₂ followed the Langmuir-Hinshelwood model, and the catalytic hydrodechlorination was controlled by TCS adsorption. During the catalytic hydrodechlorination process of TCS, many intermediate products were formed, and the final product was 2-phenoxyphenol.

2016 年 1 月 6 日收稿 (Received: January 6, 2016).

* 国家科技部 973 项目 (2014CB441103) 和国家自然科学基金 (21277066) 资助.

Supported by the National Key Basic Research Program of China (2014CB441103) and Natural Science Foundation of China (21277066).

** 通讯联系人, Tel: 13851613141, E-mail: wyuqiu@163.com

Corresponding author, Tel: 13851613141, E-mail: wyuqiu@163.com

Keywords: Pd/TiO₂, triclosan, hydrodechlorination, deposition-precipitation.

三氯生(2,4,4'-三氯-2'-羟基-二苯醚,TCS)是由人工合成的氯化芳香化合物,作为广谱抗菌剂广泛存在于个人护理产品(牙膏、抗菌肥皂、部分护肤品)、日用消费类产品(纤维织品、塑料厨具、运动鞋袜)、医疗用品(牙科类耗材、医用防腐剂、杀菌剂)等中^[1]. 应光国等^[2]在流域水平,对我国珠江、长江、东江、黄河、海河和辽河的多个断面水体和沉积物中 TCS 进行了系统监测.研究表明,三氯生在我国河流的水体和沉积物中都有较高的检出率,水体中最大浓度达到数百 ng·L⁻¹,沉积物中最大浓度达到数千 ng·g⁻¹.

TCS 和二噁英的化学结构相似,均为多氯代苯氧基苯酚,在美国环保局重新评估的草案中的研究,二噁英污染源可能来自于三氯生^[3]. 同时,一部分 TCS 在焚烧或阳光下紫外线照射过程中会转化为二噁英^[4-5].此外,TCS 可被自由氯离子氧化,生成有毒化合物,如氯仿、四氯化物、五氯化物、2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚等^[6].

目前 TCS 的处理方法主要包括:化学降解法、生物降解法及吸附法. Son 等^[7]研究发现,在 UV-C(波长在 200—280nm 的紫外光)条件下运用 Fenton 反应可实现对三氯生的降解,降解效果较好但中间产物·OH的选择性极低,且其易与反应体系中共存的有机污染物生成有毒副产物. Kim 等^[8]研究发现,鞘氨醇单胞菌 PH-07 可促使三氯生发生醚键断裂反应,且产物毒性相对三氯生有所降低. Behera 等^[9]在有关三氯生于活性炭表面吸附特性的研究中发现,吸附过程为非线性吸附,且三氯生的吸附受 pH 影响较大;碱性条件下,由于受三氯生电离作用的影响,导致活性炭对其吸附容量明显下降.

催化加氢脱氯(Hydrodechlorination,HDC)法是化学还原法中的一种,是指通过催化剂向反应体系中提供活性氢,且活性氢可取代氯酚中的氯原子,从而实现加氢脱氯^[10-11]. 该方法可使氯酚经过催化加氢还原生成无害或者具有经济价值的化合物,从而达到去除污染物或资源再利用的目的.

本文通过制备不同载体的 Pd 负载型催化剂,对 TCS 进行了催化加氢脱氯研究,研究了不同载体、Pd 负载量、pH 值以及初始浓度等条件对催化剂活性的影响;并推测出 TCS 的催化加氢脱氯路径.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 催化剂制备与表征

用沉淀-沉积法制备负载量(质量分数计)为 0.36% Pd/TiO₂、0.36% Pd/Al₂O₃、0.36% Pd/SiO₂、0.23%Pd/TiO₂、0.49%Pd/TiO₂. 具体方法为:称取一定量载体加入 PdCl₂溶液中,搅拌条件下滴加 Na₂CO₃ 水溶液(1 mol·L⁻¹),直至溶液 pH=10.5.室温下继续搅拌 1 h,将所得到的混合物用去离子水洗至中性,105℃下烘 6 h.烘干后的材料在马弗炉中 300℃焙烧 4 h,冷却后在 300℃下通入 H₂还原 2 h(升温速率 5℃·min⁻¹,H₂流速 30 mL·min⁻¹),即得到所需催化剂. 所有材料均过 400 目筛,使其粒径<37 μm.

催化剂的透射电镜表征通过日本 JEOL 公司 JEM-200CX 电子透射显微镜完成;X-射线衍射(XRD)分析使用日本理学 RigaKu 公司 D/max-RA 型 X 射线衍射仪(CuKα1,λ=0.154 nm,扫描速度 6°·min⁻¹),操作条件:40 kV、30 mA,扫描范围:10°—80°.催化剂中 Pd 的含量通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES,美国 Jarrell-Ash 公司,J-A1100)测定.

1.2 TCS 催化加氢脱氯反应研究

向 250 mL 四口瓶中加入一定量 TCS 储备液,加去离子水稀释至所需浓度(0.0088—0.025 mmol·L⁻¹)(四口瓶中反应液总体积约为 150 mL),用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节反应液 pH 值为 10—12. 在剧烈搅拌的同时通入 N₂ 15 min(流速 50 mL·min⁻¹).然后加入一定量的催化剂(10—25 mg),继续通入 N₂ 15 min,随后转换成 H₂(流量 250 mL·min⁻¹).通入 H₂的同时开始计时,反应开始后在不同的时间间隔取样,并用 0.45 μm 滤膜过滤.

滤液中物质的含量采用高效液相色谱(HPLC)定量检测(Aglient1200,DAD 检测器),C18 反相色谱柱(ZORBAX SB-C18,4.6 mm×150 mm,Agilent),检测波长 281 nm,流动相乙腈:水=70:30(体积比),流速 1 mL·min⁻¹,进样量 40 μL;滤液经正己烷萃取后采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)定性检测

(Trace 1310-TSQ 8000), 色谱柱型号为 TR-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm, Thermo Fisher), 载气为高纯 He, 流速为 1 mL·min⁻¹).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 催化剂的表征

0.36%Pd/TiO₂ 催化剂的 TEM 图如图 1 所示, 本文所使用的催化剂制备方法能够成功地将 Pd 负载到载体上(图 1 中颜色较深的颗粒即为活性组分 Pd). 从 TEM 照片中可以看出, Pd 颗粒的形状大小不一, 呈现不规则的形状. 催化剂中 Pd 颗粒的体积-面积平均粒径(平均粒径)通过下式进行计算^[12]:

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

(1)

式中, d_s 为催化剂表面 Pd 的平均粒径, nm; n_i 为粒径大小为 d_i 的颗粒数; d_i 为 Pd 颗粒的直径, nm. 计算得到的催化剂表面 Pd 颗粒的平均粒径见表 1, 根据 TEM 图作出 Pd 颗粒的粒径分布图如图 2. 从结果来看, Pd 颗粒的粒径范围为 3—10 nm, 平均粒径为 4.7 nm.

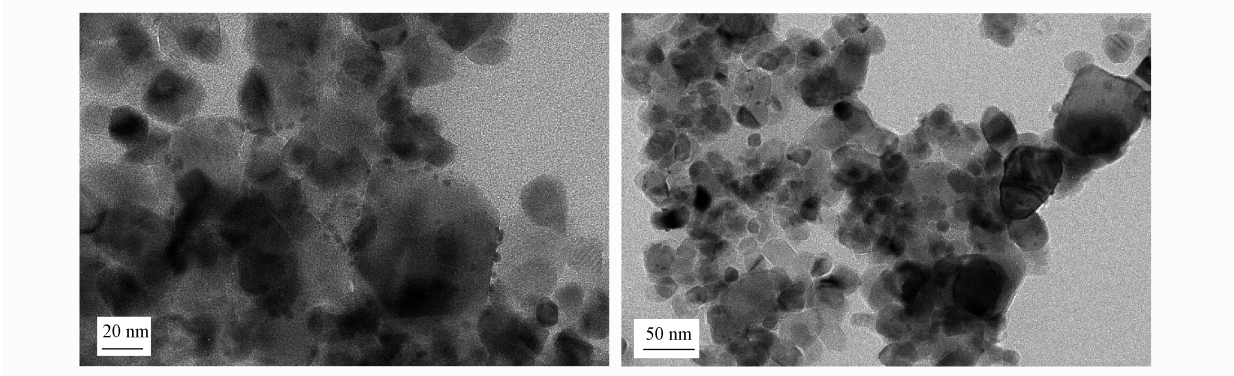


图 1 0.36%Pd /TiO₂ 的 TEM 图
Fig.1 TEM images of 0.36%Pd /TiO₂

催化剂的 XRD 图见图 3, 图中出现的晶相衍射峰主要为 TiO₂ 的衍射峰, 可以看出 P25 型 TiO₂ 主要由锐钛矿(2θ 为 25.28°、48.18°、62.86°)和金红石(2θ 为 27.44°、36.2°、54.24°、55.22°、70.42°)构成^[13-15]. 图中未出现 Pd 的晶相衍射峰(2θ=40.9°), 可能原因: Pd 的负载量较低, 仅为 0.36%, 且 Pd 在载体表面的分散均匀, 粒径较小, 小于 XRD 方法的检测限^[13], 未出现 Pd 晶相衍射峰.

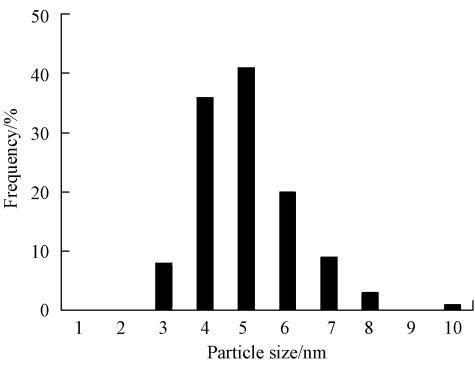


图 2 Pd 粒径分布图
Fig.2 Histograms of Pd particle size distribution

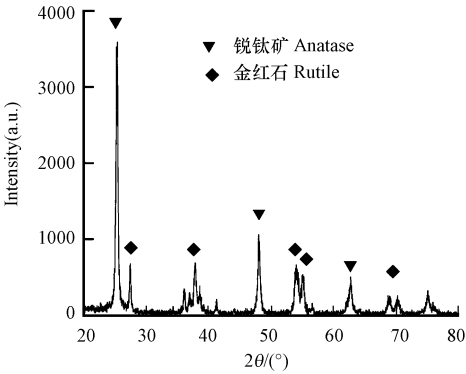


图 3 广角 XRD 衍射图
Fig.3 XRD patterns of Pd /TiO₂

催化剂的基本性质见表 1. 由表 1 可知,本文选取的制备方法可知,Pb 的实际负载量与理论值相差不大.

表 1 催化剂基本性质
Table 1 Properties of catalysts

催化剂 Catalyst	Pd 理论负载量 Pd theory content (wt.%)	Pd 实际负载量 Pd actual content (wt.%)	Pd 平均粒径 Pd particle sizes/nm
0.23%Pd/ TiO ₂	0.25	0.23	—
0.36%Pd/ TiO ₂	0.4	0.36	4.7
0.49%Pd/ TiO ₂	0.5	0.49	—

注: Pd 实际负载量为电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定结果; Pd 平均粒径通过透射电镜(TEM)结果计算.
Notes: Pd actual content is determined by ICP-AES; Pd particle size is calculated from TEM.

2.2 反应条件对 TCS 催化加氢脱氯的影响

2.2.1 不同载体催化剂对加氢脱氯反应的影响

调节反应液 pH=10, TCS 初始浓度约为 0.016 mmol·L⁻¹, 分别以 0.36%Pd/TiO₂、0.36% Pd/Al₂O₃、0.36% Pd/SiO₂为催化剂进行加氢脱氯实验(催化剂用量为 20 mg). 结果如图 4 所示, 由实验结果可知, 当 0.36%Pd/TiO₂ 催化剂用量为 20 mg 时, TCS 在 70 min 可以完全脱氯. 0.36%Pd/TiO₂ 对 TCS 的催化加氢脱氯反应速率明显高于 0.36%Pd/Al₂O₃, 0.36%Pd/SiO₂ 基本没有催化活性.

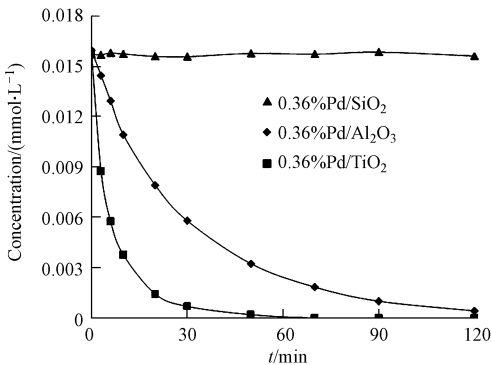


图 4 不同载体催化剂对 TCS 的加氢脱氯反应
Fig.4 Hydrodechlorination of TCS over catalysts with different supports

2.2.2 Pd 负载量对加氢脱氯反应的影响

在 TCS 初始浓度为 0.016 mmol·L⁻¹, pH=10, 催化剂用量为 20 mg 的条件下, 使用不同 Pd 负载量的催化剂进行催化加氢脱氯反应, 结果如图 5 所示. 由实验结果可知, 随着 Pd 负载量的增加, 反应速率得到提高.

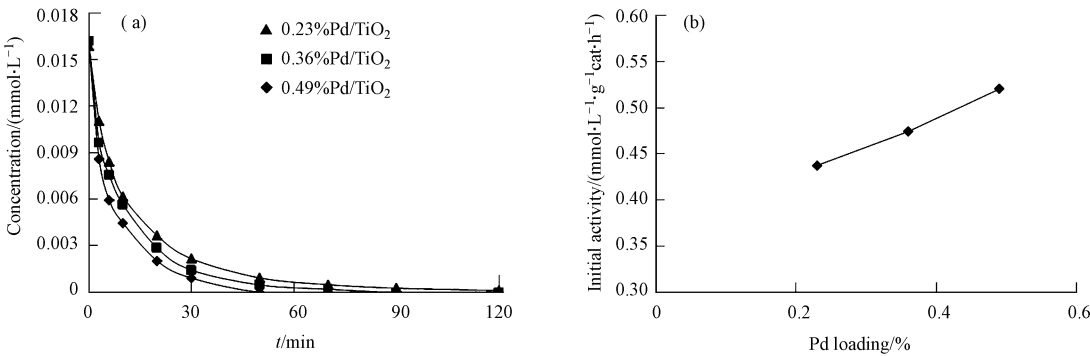


图 5 不同 Pd 负载量催化剂对 TCS 的加氢脱氯反应(a) 及初活性变化(b)
Fig.5 (a) Hydrodechlorination of TCS and (b) variation of initial activity over catalysts with different Pd loadings

2.2.3 催化剂投加量对加氢脱氯反应的影响

在 TCS 初始浓度为 0.016 mmol·L⁻¹, pH=10 的条件下改变 0.36% Pd/TiO₂ 催化剂的用量进行加氢脱氯反应, 反应结果如图 6 所示. 由实验结果可知, 随着催化剂投加量的增加, 反应速率得到提高. TCS 初始消耗速率是以 TCS 的转化率在 25% 以下, 按准一级动力学拟合得到的反应速率常数. 将反应速率常数除以催化剂使用量后得到的 TCS 初始消耗速率见图 6(b), 以催化剂质量归一化后的 TCS 的初始消耗速率不随催化剂加入量而改变, 表明在现有的实验条件下, 催化反应不受催化剂传质阻力的影响^[16-18].

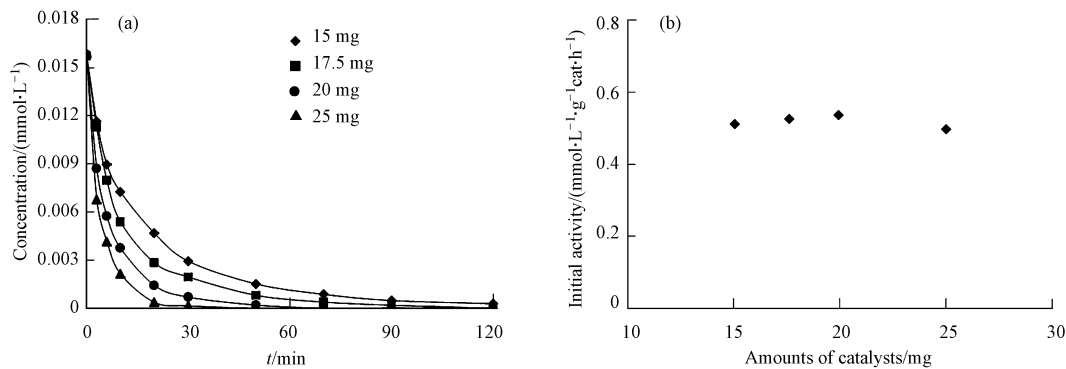


图 6 不同催化剂投加量下 TCS 的加氢脱氯反应(a) 及初活性变化(b)

Fig.6 Hydrodechlorination of TCS (a) and variation of initial activity (b) under various amounts of catalysts

2.2.4 反应物初始浓度对加氢脱氯反应的影响

非均相催化反应的前提是反应物在催化剂表面发生吸附, 因此反应物初始浓度对催化过程会产生明显的影响. 当催化剂用量为 20 mg, pH=10 时, 改变 TCS 的初始浓度, 进行催化加氢脱氯反应, 结果如图 7(a) 所示. 图 7(b) 为 TCS 不同初始浓度下催化剂的反应初活性, 随着 TCS 初始浓度的增加, 反应初活性先增大, 之后基本保持不变, 这与 Langmuir-Hinshelwood 模型预测的结果一致^[19].

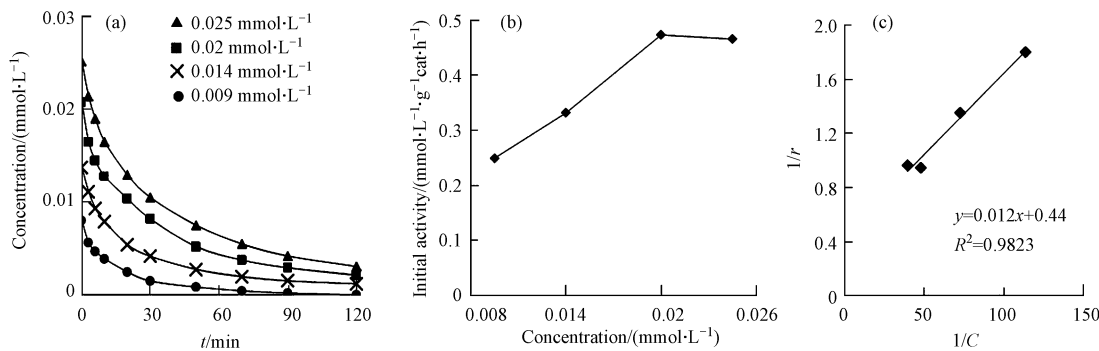


图 7 反应物初始浓度对 TCS 加氢脱氯反应的影响

(a: 不同初始浓度下 TCS 的脱氯曲线; b: 初始浓度对反应初活性的影响; c: 1/r 与 1/C 的线性关系)

Fig.7 Influence of initial TCS concentration on the hydrodechlorination of TCS

(a: curve of hydrodechlorination of TCS under different initial concentrations;

b: influence of initial concentration on initial activity; c: linear plot of 1/r versus 1/C)

考虑到实验所采用的高 H₂ 流量 (250 mL·min⁻¹)、高搅拌速度以及在反应体系中 H₂ 的浓度远高于按反应的化学计量比所需的量, 反应前后溶液中溶解氢的浓度可以认为基本不变, 因此 Langmuir-Hinshelwood 模型可以简化为:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta_s = k \frac{KC}{1 + KC}$$

(2)

式中, r 为初始反应速率, C 为催化剂表面 TCS 的浓度, k 为反应速率常数, K 为 TCS 在催化剂表面的吸附平衡常数, θ_s 为 TCS 在催化剂表面的覆盖率. 式(2) 可以改写为:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kKC} + \frac{1}{k}$$

(3)

可知 $1/r$ 与 $1/C$ 之间存在线性关系。 $1/r$ 与 $1/C$ 的关系如图 7(c) 所示, $1/r$ 与 $1/C$ 之间有良好的线性关系 ($R^2=0.9823$), 表明此催化剂对 TCS 的加氢脱氯反应由反应物在催化剂表面的吸附所控制。

2.2.5 pH 对加氢脱氯反应的影响

在 TCS 初始浓度为 $0.016\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 20 mg 时, 使用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液调节 pH 进行加氢脱氯反应, 结果如图 8 所示。在碱性条件下, 随着 pH 的增加, 催化剂的初活性降低。通常商品 TiO_2 的等电点为 $6.0\text{--}7.0$ ^[20-22], 在碱性条件下, 催化剂表面带有负电荷。随着溶液 pH 值的增加, 催化剂表面的负电荷逐渐增多, TCS 阴离子与催化剂表面的静电排斥作用增强, 使得催化剂对 TCS 的转化率逐渐降低。

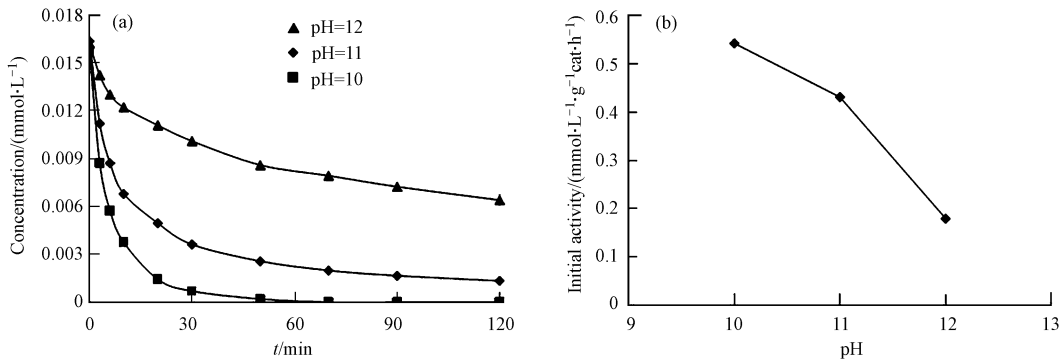


图 8 不同 pH 条件下 TCS 的加氢脱氯反应 (a) 及初活性变化 (b)
Fig.8 Hydrodechlorination of TCS (a) and variation of initial activity (b) under different pH conditions

2.3 TCS 加氢脱氯反应动力学研究

2.3.1 TCS 加氢脱氯中间产物及终产物的研究

在 TCS 初始浓度为 $0.016\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂用量为 20 mg 时, $\text{pH}=10$ 时, 在不同时间取样, 采用高效液相色谱 (HPLC) 分析不同时间段的样品, 结果见图 9。其中, 对比标准物质配制的标样, 确定 A 为 2-羟基二苯醚, E 为 TCS。通过气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对 B、C、D 进一步的分析。取 6 min 的反应液用正己烷萃取后进行分析, 结果见图 10。

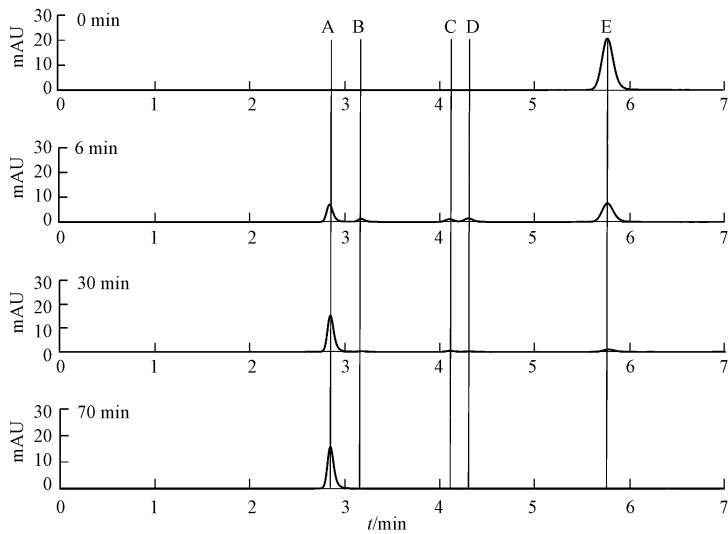


图 9 TCS 及其加氢脱氯产物/中间产物的 HPLC 分析
Fig.9 HPLC chromatographs of TCS and its products/intermediate products during the catalytic hydrogenation reaction

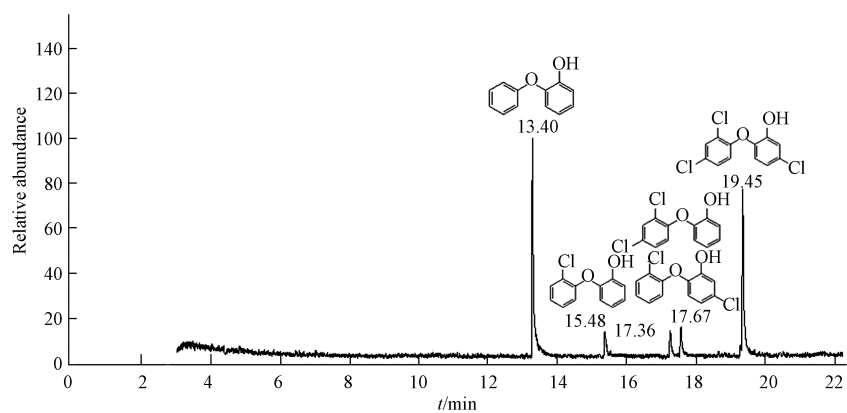
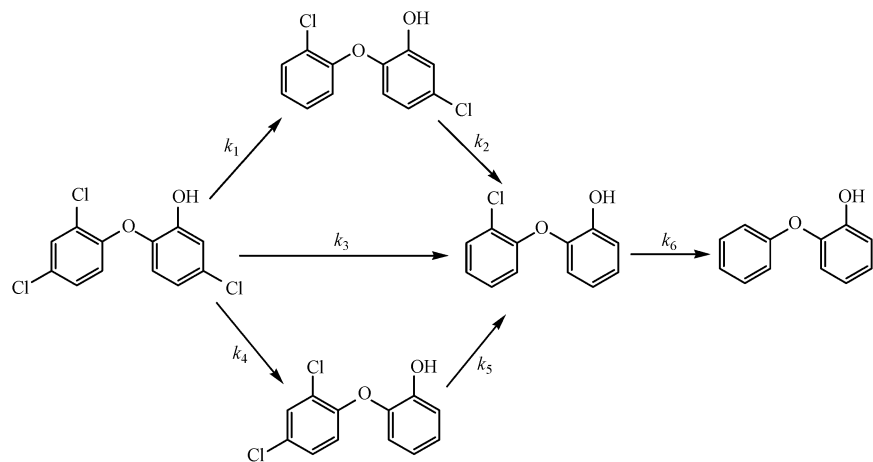


图 10 TCS 及其加氢脱氯产物/中间产物的 GC-MS 分析

Fig.10 GC-MS chromatographs of TCS and its products/intermediate products during the catalytic hydrogenation reaction

根据 GC-MS 结果显示,B 的分子量是 221,为 TCS 脱去两个氯的产物;C、D 的分子量是 255,为 TCS 脱去一个氯的产物.根据 TCS 的结构特性,推断 B 为:2-氯-2'-羟基二苯醚,C、D 为:2,4'-二氯-2'-羟基二苯醚、2,4-二氯-2'-羟基二苯醚.因此推断 TCS 的催化加氢脱氯的反应路径如下:



3 结论 (Conclusion)

- (1) 用沉淀-沉积法制备 Pd/TiO₂对 TCS 的催化加氢脱氯反应速率明显高于 Pd/Al₂O₃,Pd/SiO₂基本没有催化活性;催化剂的反应活性随着 Pd 负载量的提高而增强.
- (2) 碱性条件下,pH 的升高不利于反应的进行. 当催化剂用量在 15—25 mg 时,反应初活性没有明显变化,因此催化反应过程不受传质阻力的影响.
- (3) 当反应物初始浓度在 0.009—0.02 mmol·L⁻¹时反应初活性随浓度的提高显著增加,但进一步增加反应物的浓度时初活性没有明显提高,因此,TCS 在 Pd/TiO₂ 催化剂上的脱氯行为符合 Langmuir-Hinshelwood 模型,表明 TCS 的加氢脱氯受表面吸附所控制.

参考文献 (References)

[1] PERENCEVICH E N, WONG M T, HARRIS A D.National and regional assessment of the antibacterial soap market: A step toward determining the impact of prevalent antibacterial soaps [J]. American Journal of Infection Control, 2001, 29(5): 281-283.

[2] ZHAO J L, ZHANG Q Q, CHEN F, et al. Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring and modeling tools: Implications for controlling of urban domestic sewage discharge [J]. Water Research, 2013, 47(1): 395-405.

[3] United States Environmental Protection Agency. Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds [R]. Washington D C: Office of Water, Office of Science and Technology, 1994.

- [4] MENOUTIS J, PARISI A I. Testing for dioxin and furan contamination in triclosan [J]. *Cosmetics and Toiletries*, 2002, 117(10): 75-78.
- [5] LATCH D E, PACKER J L, ARNOLD W A, et al. Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solution [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 158(1): 63-66.
- [6] RULE K L, EBBETT V R, VIKESLAND P J. Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(9): 3176 - 3185.
- [7] SON H S, KHIM J, ZOH K D. Degradation of triclosan in the combined reaction of Fe^{2+} and UV-C: Comparison with the Fenton and photolytic reactions [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2010, 29(4): 415-420.
- [8] KIM Y M, MURUGESAN K, SCHMIDT S, et al. Triclosan susceptibility and cometabolism A comparison for three aerobic pollutant-degrading bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2206-2212.
- [9] BEHERA S K, OH S Y, PARK H S. Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 684-691.
- [10] VLADIMIR I KOVALCHUK, JULIE L D'ITRI. Catalytic chemistry of chloro and chlorofluorocarbon dehalogenation: From macroscopic observation to molecular level understanding [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 271: 13-25.
- [11] XIAC H, LIU Y, ZHOU S W, et al. The Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solutions under mild conditions: A promising approach to practical use in wastewater [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2009, 169: 1029-1033.
- [12] YUAN G, KEANE M A. Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over Pd / Al_2O_3 and Pd / C [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 225(2): 510-522.
- [13] PANAGIOTOPOULOU P, KONDARIDES D I. Effect of morphological characteristics of TiO_2 -supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 225(2): 327-336.
- [14] WANG M, GUO D J, LI H L. High activity of novel Pd / TiO_2 nanotube catalysts for methanol electro-oxidation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(6): 1996-2000.
- [15] WOJCIESZAK R, GENET M J, ELOY P, et al. Determination of the size of supported Pd nanoparticles by X-ray photoelectron spectroscopy. Comparison with X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and H_2 chemisorption methods [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(39): 16677-16684.
- [16] YUAN G, KEANE M A. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon supported palladium: A evaluation of transport limitations [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(2): 257-267.
- [17] 刘冬, 周娟, 万玉秋, 等. 碳纳米管负载 Pd 基催化剂对水中 2,4-二氯酚的催化加氢脱氯 [J]. *环境化学*, 2013, 32(3): 351-357.
- LIU D, ZHOU J, WAN Y Q. Catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over carbon nanotube supported Pd catalysts [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(3): 351-357 (in Chinese).
- [18] ILINITCH O M, CUPERUS F P, NOSOVA L V, et al. Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: Operational principles and catalytic performance [J]. *Catalysis Today*, 2000, 56: 137-145.
- [19] YUAN G, KEANE M A. Aqueous-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd / Al_2O_3 : Reaction under controlled pH [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(3): 705-715.
- [20] GUMY D, GIRADO S A, RENGIFO J, et al. Effect of suspended TiO_2 physicochemical characteristics on benzene derivatives photocatalytic degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 78(1-2): 19-29.
- [21] KOSMULSKI M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2009, 337(2): 439-448.
- [22] MOGYORÓSI K, BALÁZA N, SRANKÓ D F, et al. The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO_2 photocatalysts in phenol decomposition. Part 3: The importance of surface quality [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(3-4): 577-585.