

有机物多相光催化降解反应中催化剂固定化技术研究^{*}

王怡中 胡 春

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085 E-mail: yzwang @ mail.ycees.ac.cn)

摘要 以 TiCl_4 和异丙醇为原料, 通过化学反应将钛组分以键合方式引入载体多孔硅胶颗粒的表面, 经高温处理提高活性. 制备出的催化剂对甲基橙溶液的脱色反应具有很好的光催化活性, 与相同量的粉末 TiO_2 作用相比, 活性升高. 经分析测定催化剂颗粒上有 31.05% 的钛成分且表面仍保持硅胶颗粒的骨架结构, 具有大比表面和高分散性的优点. 利用该方法即可以制备大颗粒载体型 TiO_2 催化剂, 也可能进一步解决用于实际太阳光废水处理装置中的大面积透光材料表面氧化钛的固定化问题.

关键词 多相光催化氧化, 催化剂固定化, 二氧化钛, 多孔硅胶颗粒.

Preparation of Fixed Catalyst of TiO_2 for Photocatalytic Degradation of Organics

Wang Yizhong Hu Chun

(Research Center for Eco-Environ. Sci., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085 E-mail: yzwang @ mail.ycees.ac.cn)

Abstract The fixed bed catalyst of TiO_2 bonded conjugated with porous silica gel was prepared by surface reaction of $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_n\text{Cl}_{4-n}$ and silica gel in acetone solution, where $n=1-2$, followed by hydrolysis and calcination. The activity of the catalysts were defined by the photocatalytic decolorization of methyl orange solution under the insolation of 500 W mercury lamp. The amount of TiO_2 component of the best catalyst detected was 31.05% and its reactivity is higher than the powder TiO_2 in same weight of efficient component. The fixed bed catalyst is still remain the bone construction of silica gel with the advantages of big surface area and dispersion. It is useful method to prepare the fixed bed catalyst in solar photocatalytic oxidation waste water treatment system.

Keywords preparation methods, photocatalytic oxidation, TiO_2 , silica gel.

多相光催化氧化法, 对多种有毒性的生物难降解污染物显示了突出的优势^[1-5]. 已有研究表明, 纳米材料的 TiO_2 具有很好的光催化活性^[6]. 目前国内外学者已尝试的固定化技术, 大多采用浸涂法, 将 TiO_2 或含钛化合物湿法浸涂在砂砾、玻璃管壁、玻璃纤维等固体物上, 经干燥焙烧后固化^[7,8]. 这种制备方法的弊端在于只强调了活性氧化钛的形成过程而忽略了活性组分与载体之间的结合强度, 因而形成的涂层不够牢固, 且比表面小, 催化活性明显低于浆料状态. 本文以多孔硅胶颗粒为载体, 力求通过化学反应将钛组分以键合方式引入载体表面, 再经高温处理提高活性^[9]. 其活性位的分散

度、键合方式、键合强弱可以通过化学反应调节.

1 试验部分

1.1 催化剂制备

(1) 氯化醇钛盐的合成 以分析纯的 TiCl_4 和异丙醇为原料, 在室温下生成氯化醇钛盐的丙酮溶液, 反应式为: $\text{TiCl}_4 + n\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_n\text{Cl}_{4-n} + \text{HCl}$ ($n=1$ 或 2), 因四氯化钛

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 59578015, 中国科学院重点资助项目 (Project of Supported by CAS): KZ952-S1-231
王怡中: 女, 48岁, 硕士, 副研究员
收稿日期: 1997-11-19

的水解反应易于与异丙醇的反应,反应过程中需要用氮气吹脱空气中的水分,避免 $TiCl_4$ 因水解而消耗.

(2) 表面反应 将一定浓度的氯化醇钛盐丙酮溶液等体积浸渍于硅胶颗粒表面,经缩合反应形成 $Ti-O-Si$ 键,未经干燥处理过的硅胶表面,会有物化吸附水和游离水,使 $Ti-Cl$ 键水解.浸渍前需要将硅胶颗粒经180 °干燥处理2h,浸渍过程也需用氮气保护,避免水解反应发生.反应在50 °下进行15h.反应式为:
 $RO-Ti-Cl_3 + HO-Si(OH)_3 \rightarrow RO-TiCl_2-O-Si(OH)_3 + HCl$ (当 $n = 1$ 时),每10g 硅胶颗粒浸渍液体积为28.75ml.

(3) 水解反应 在碱性条件下,用1·1氨水将缩合反应产物中剩余的 $Ti-Cl$ 键水解成 $Ti-OH$ 键,并将体系中生成的 HCl 中和.水解之后用蒸馏水洗去催化剂上游离的 Cl^- ,在100 °烘干后,经马福炉高温焙烧,提高催化活性.催化剂载体采用青岛海洋化工厂生产的多孔硅胶小球(粒度:80–100目,比表面:300–400m²/g).

1.2 催化剂活性评价

实验在小型光催化反应器中进行.如图1所示,玻璃反应器容积约500ml,中心用300W 中压汞灯作为光源,可利用光源波长为320–400nm.催化剂投加量为1g/L,甲基橙溶液的初始浓度为30mg/L,反应过程中溶液浓度变化采用色度计(colorimeter 美国 Cole Parmer 公司)测定490nm 处吸光值,因为该浓度范围内的甲基橙溶液在此处的吸光值与浓度有很好的线性关系,见图2.并根据反应物浓度对反应速度的一级动力学公式: $\ln A_0/A = kt$, 求出使用不同催化剂时甲基橙溶液脱色速度常数 k ,用以判断和比较催化剂的活性.图3显示最佳催化剂活性评价实验数据拟和结果.

1.3 催化剂的分析测定

固定化催化剂上键和钛组分含量测定,用 H_2SO_4 和 $(NH_4)_2SO_4$ 混合溶液加热将 TiO_2 溶出,稀释定容后,在 H_2O_2 作用下显色,用410nm 处测定的吸光值定量计算.催化剂比表面测定,

采用低温氮吸附法.仪器型号为: ASAP 2000美国 micromeritics 公司.

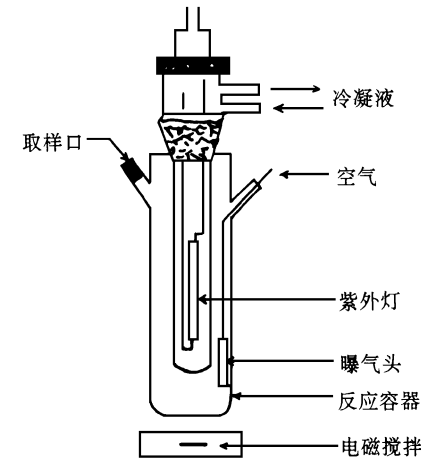


图1 电光源圆柱型光化学反应器示意图

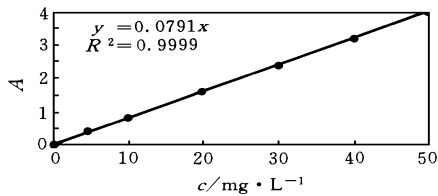


图2 甲基橙溶液浓度与吸光值的关系

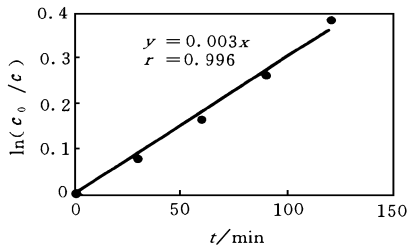


图3 甲基橙脱色速率随时间的变化

2 结果与讨论

2.1 氯化醇钛盐合成过程中,反应物的投加方式对固定化催化剂活性影响

表1列出改变反应物的投加方式,制备出的催化剂的活性差异.实验在250ml 圆底三口烧瓶中进行,用变速马达控制中心搅拌桨,使反应物充分接触. $TiCl_4$ 与异丙醇的摩尔比为1·1,合成后的溶液用丙酮定容为50ml,其他条件完全

相同. 可以看出, 将 TiCl_4 溶液逐滴缓慢加入异丙醇的丙酮稀释液中效果最佳. 其原因在于, TiCl_4 比重大于异丙醇, 将 TiCl_4 滴入异丙醇能使两者充分接触. 丙酮一方面作为生成物氯化醇钛盐的溶剂, 并且与异丙醇混合可以适当控制 TiCl_4 与异丙醇反应的摩尔比.

表1 氯化醇钛盐的不同合成方式对催化活性影响

氯化醇钛盐合成中反应物的投加方式	k/min^{-1}
15ml 的 TiCl_4 滴加在 15ml 丙酮和 10ml 异丙醇混合溶液中	1.2×10^{-3}
15ml 丙酮和 10ml 异丙醇混合溶液滴加在 15ml TiCl_4 中	1.4×10^{-3}
15ml 的 TiCl_4 滴加到 30ml 丙酮和 10ml 异丙醇混合溶液中	3.0×10^{-3}

催化剂制备过程中其他因素也将对固化催化剂的活性产生影响, 如载体硅胶颗粒的预处理, 载体粒度以及水解过程中 pH 条件的控制等(详见表2、表3数据).

表2 不同硅胶粒度对催化活性的影响

干燥硅胶粒度/目	k/min^{-1}
80- 120	3.0×10^{-3}
40- 80	2.3×10^{-3}

表3 水解反应中 pH 条件对催化活性的影响

水解过程的 pH	k/min^{-1}
5	1.5×10^{-3}
6	1.2×10^{-3}
7	1.1×10^{-3}
> 7	0.5×10^{-3}

2. 2 最佳催化剂的制备条件及活性

在 250ml 玻璃容器中, 将 15ml TiCl_4 溶液在氮气保护下缓慢滴入 10ml 异丙醇的 30ml 丙酮溶液中, 快速搅拌以实现充分接触, 合成的氯化醇钛盐用丙酮溶液定容为 50ml. 经 180 ° 干燥预处理后的多孔硅胶颗粒以每 g 2. 875ml 的比例在 55 ° 氮气保护条件下与浸渍液混合 15h. 用 1 : 1 的氨水进行水解中和反应, 控制最终 pH 为 5. 经蒸馏水洗涤除去催化剂表面游离的 Cl^{-1} , 在 105 ° 烘干水分后, 在马福炉中 550 ° 空气条件下高温处理提高活性. 实验中制备出的最佳催化剂活性为 $k= 3.0 \times 10^{-3}$, 与相同条件下评价北京化工厂生产的试剂 TiO_2 粉末所得到的甲基橙溶液脱色速率相近(3.1×10^{-3}). 因为固化催化剂上钛组分含量仅为硅胶颗粒重量

的 31. 05%, 折合成相同量氧化钛催化剂作用下的甲基橙光解速率, 固化催化剂的活性为粉末催化剂的 2- 3 倍. 一般粉末 TiO_2 比表面在 10- 50 m^2/g 之间, 制备的固化催化剂用 BET 法测定比表面为 299 m^2/g , 与原硅胶载体的比表面相近, 说明键合作用之后, 尽管硅胶载体表面结合了一定数量的 TiO_2 , 但催化剂仍保持了硅胶颗粒的骨架结构, 与粉末状 TiO_2 相比, 仍具有明显的大比表面优势, 同时也说明该方法制备的催化剂能使 TiO_2 得到很好的分散.

实验结果说明, 通过氯化醇钛盐与硅胶表面的键合作用, 可以将氧化钛有效地固定在载体表面, 高温焙烧后具有一定的光催化活性. 通过这一方法有可能解决氧化钛催化剂在硅胶颗粒表面的固化问题. 悬浆体系中催化剂颗粒增大能缩短沉降时间, 便于催化剂的回收重复使用, 而且利用相似的键合方法, 有可能在大面积的透光材料如玻璃等的表面, 解决催化剂活性组分的固定化问题. 从而解决实用型大阳光废水处理装置中固定床催化剂的设计加工等关键问题.

参 考 文 献

- Carey J H, Lawrence J et al. . Photodechlorination of PCB's in the Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions. Bull. Environ. Contam. Toxicol. , 1976, **16**: 697- 701
- David F Ollis, Ai-Ekabi H et al. (Editor). Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air Amsterdam: Elsevier, 1993
- Hoffmann M R et al. . Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Review, 1995, **95** (1): 69- 96
- Roland G, Ralf D et al. . Solar Water Treatment: Principles and Reactors. Water Science & Technology, 1997, **35**(4): 137- 148
- Huang C P et al. . Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. Waste Management, 1993, **13**: 361- 377
- Bahnemann D W et al. . Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide. J. Phys. Chem. , 1987, **91**: 3789- 3798
- 陈士夫, 赵梦月等. 玻璃纤维附载 TiO_2 光催化降解有机磷农药. 环境科学, 1996, **17**(4): 33- 35
- 孔令仁, 陈曦等. 附着态半导体光催化剂光解可溶性染料的研究. 环境科学学报, 1996, **16**(4): 406- 411
- 钟顺和, 王杰慧等. TiO_2 - SiO_2 表面复合物的制备与表征. 石油化工, 1993, **22**(5): 307- 312