

复合催化剂对气相苯和甲苯的光催化降解研究

殷永泉, 苏元成, 由丽娜, 刘翔, 崔兆杰

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要:研究了在无催化剂、纯锐钛矿、纯金红石以及复合催化剂时苯和甲苯的光催化降解情况, 考察了反应物初始浓度以及不同催化剂组成时苯和甲苯的光催化降解。结果表明, 使用锐钛矿催化剂, 苯和甲苯降解效率都有很大提高, 而使用金红石催化剂, 苯和甲苯降解效率提高的幅度不大, 这主要与锐钛矿和金红石的晶体结构有关。在无催化剂和以金红石为催化剂时, 甲苯比苯更容易降解; 以锐钛矿为催化剂时苯比甲苯更容易降解。初始浓度对苯和甲苯的光催化降解过程有一定的影响, 在低浓度时降解速率较快, 而在高浓度时降解速率较慢。在锐钛矿催化剂中掺入一定量的金红石可提高催化剂的光催化活性。对于苯, 锐钛矿 80%、金红石 20% 的复合催化剂光催化活性最高; 而对于甲苯, 锐钛矿 90%、金红石 10% 的复合催化剂光催化活性最高。

关键词: 苯; 甲苯; 复合催化剂; 光催化降解

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1188-05

Photo-Catalytic Degradation of Gas Phase Benzene and Toluene over Multi-composite TiO_2 Catalyst

YIN Yong-quan, SU Yuan-cheng, YOU Li-na, LIU Xiang, CUI Zhao-jie

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Photo-catalytic degradation of gas-phase benzene and toluene were studied in the condition of no catalyst, pure anatase catalyst, pure rutile catalyst and multi-composite catalyst. The influences of initial concentration of reactants and the catalysts of different composite on photo-catalytic degradation rate of gas-phase benzene and toluene were investigated. The results show that the degradation efficiency of benzene and toluene is improved a lot on anatase catalyst, but improved a little on rutile catalyst in relation to the crystal-structure of anatase and rutile catalyst. In the condition of no catalyst and pure rutile catalyst, toluene is easier to be degraded than benzene, and on anatase catalyst benzene is easier to be done than toluene. The initial concentration of reactant has an effect on the photo-catalytic degradation process. The degradation rates of benzene and toluene are faster in low concentration than in high concentration. A certain amount of rutile doped in anatase catalyst could improve the photo-catalytic activity. The catalyst with 80% anatase and 20% rutile shows the best photo-catalytic activity to benzene, and the catalyst with 90% anatase and 10% rutile gives the best photo-catalytic activity to toluene.

Key words: benzene; toluene; multi-composite catalyst; photo-catalytic degradation

近年来,随着新型装饰材料进入人们的日常生活,挥发性有机物(VOCs)的污染越来越受到人们的关注^[1], VOCs 能导致病态建筑综合症,也是大气光化学烟雾的前体物质,因此, VOCs 的降解成为当今环境科学领域的前沿课题之一。光催化降解技术由于具有高效、深度降解和无二次污染等特点受到世界各国的重视^[2]。苯和甲苯属于室内空气中浓度较高的 VOCs, 甲苯还被美国 ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) 推荐为测试气体过滤净化设备性能的模式化合物^[3]。因此,苯和甲苯的催化降解成为国内外研究的热点^[4~6]。已有的研究中关于臭氧分解催化剂^[7]、金属离子掺杂催化剂^[8~11]、载体^[12~14]、光源^[15, 16]以及纳米催化剂^[17~20]等方面的研究较多,而关于锐钛矿和金红石复合催化剂降解苯和甲苯的研究鲜见报道。

锐钛矿和金红石是二氧化钛的 2 种晶型,通常锐钛矿的光催化效率优于金红石,因此,目前的研究中多选用锐钛矿晶型催化剂,而选用金红石晶型较少。本实验研究了在无催化剂、纯锐钛矿、纯金红石以及复合催化剂时苯和甲苯的光催化降解情况,将锐钛矿与金红石按不同比例配制成复合催化剂,发现在锐钛矿催化剂中掺杂一定量的金红石可提高催化剂的光催化活性。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

SP-6800A 型气相色谱仪(带 FID 检测器), 山东

收稿日期: 2006-08-22; 修订日期: 2006-09-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577030)

作者简介: 殷永泉(1966~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境化学、环境影响评价与环境规划, E-mail: yqyin@sdu.edu.cn

鲁南瑞虹化工仪器有限公司;毛细管色谱柱,30QC3/AC1(非极性色谱柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm);DP-300型氢气发生器;注射器(1 mL、1 μL);配气瓶(容积约700 mL),用差重法准确测定容积,经水洗、蒸馏水洗后,烘干备用。

苯、甲苯,天津市泰兴试剂厂;高纯氮(99.99%),济南德洋特种气体有限公司;TiO₂(锐钛矿晶型、金红石晶型),济南裕兴化工厂;载体(铝片);压缩空气,济南德洋特种气体有限公司。

1.2 实验装置

光催化反应器为圆柱形玻璃容器(长520 mm,内径98 mm),紫外灯为石英紫外线杀菌灯(20 W,主波长为254 nm,天津市紫晶特种光源有限公司),置于反应器的轴线位置,采用铝箔和聚四氟乙烯为密封材料,见图1。

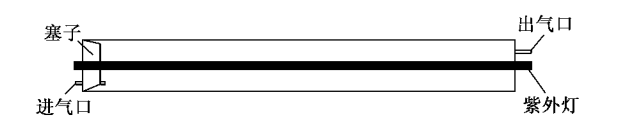


图1 光催化反应器
Fig.1 Photo-catalytic reactor

1.3 检测方法

用气相色谱仪的FID检测器测定苯或甲苯浓度,用1 mL注射器进样,进样量为0.5 mL。

1.3.1 色谱条件

载气为N₂(99.99%),非极性毛细管色谱柱,柱前压0.05 MPa,尾吹气0.06 MPa,汽化室温度150℃,柱温90℃,检测器温度150℃,分流比100:1,空气450 mL/min,氢气45 mL/min。

1.3.2 标准曲线绘制

配制不同浓度的标准气体,平行分析6次,以浓度为横坐标,以平均峰面积为纵坐标绘制标准曲线,结果如表1所示。

由表1可见,线性回归方程的相关系数均大于0.999,说明峰面积与组份浓度呈良好的线性关系。

表1 苯和甲苯的线性回归方程¹⁾

Table 1 Regression equation of benzene and toluene		
物质名称	线性回归方程	相关系数 R
苯	$a = 156.30 + 38\,761.35c$	0.999 1
甲苯	$a = 357.13 + 48\,672.33c$	0.999 8

1) a 为峰面积; c 为浓度,mg/m³

1.4 实验内容

1.4.1 TiO₂ 催化剂制备

称取一定量的锐钛矿与金红石(总重约15 g),按不同比例混合后置于烧杯内,加去离子水20 mL振荡30 min后涂覆于预处理过的铝片载体上,在110℃烘干,重复涂覆几次,制成实验所需的光催化剂。

1.4.2 反应器温度与吸附平衡实验

开启紫外灯,用校正过的温度计测定反应器内温度,记录反应体系的温度。

用微量注射器将一定量苯或甲苯注入反应器中,控制反应器温度,置于避光处,每隔一定时间取样分析,用气相色谱仪测定苯或甲苯的浓度,确定它们达到吸附平衡的时间。

1.4.3 苯和甲苯光催化降解研究

用微量注射器将一定量苯或甲苯注入反应器中,控制反应器温度,置于避光处,达到吸附平衡后开启紫外灯,每隔一定时间取样分析,用气相色谱仪测定苯或甲苯的浓度,观察在静态反应器中的降解情况。改变反应物的初始浓度和催化剂组成,重复上述步骤。

2 结果与讨论

2.1 反应器温度与吸附平衡时间的确定

开启紫外灯后反应器因紫外灯加热而升温,温度影响苯和甲苯在反应器壁和催化剂上的吸附平衡,故需控制反应器内温度,以减轻因开启紫外灯后反应体系升温而影响反应物的吸附平衡。反应器温度随光照时间的变化情况见图2。

由图2可见,开启紫外灯后,反应器温度开始迅速上升,20 min后温度上升缓慢,80 min后温度稳定在42℃,因此,实验时控制反应器温度为42℃。

分别对苯和甲苯进行吸附平衡实验,实验结果见图3。

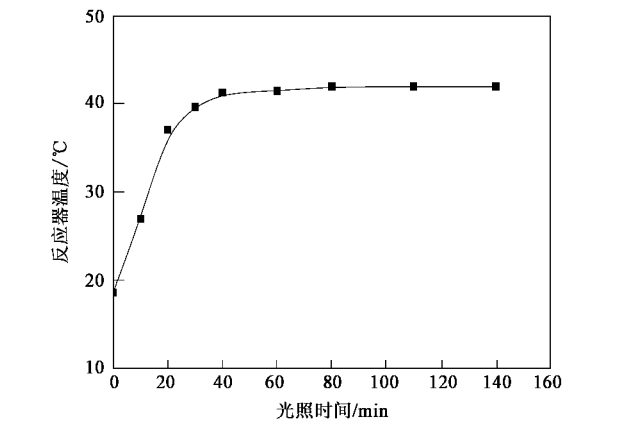


图2 反应器温度随光照时间的变化曲线
Fig.2 Variation curve of the reactor temperature with the illumination time

由图 3 可见,反应物苯或甲苯的浓度一般先升高,随后降低,最后趋于稳定,说明反应器气密性良好. 苯的浓度在 25 min 左右达到最大值,随后略有降低,这可能与反应器壁和催化剂表面对苯有一定的吸附作用有关,在 30 min 后苯的浓度变化不大,由此确定苯达到吸附平衡的时间为 30 min. 甲苯的浓度在 30 min 左右达到最大值,随后降低,40 min 后趋于稳定,因此,确定甲苯达到吸附平衡的时间为 40 min.

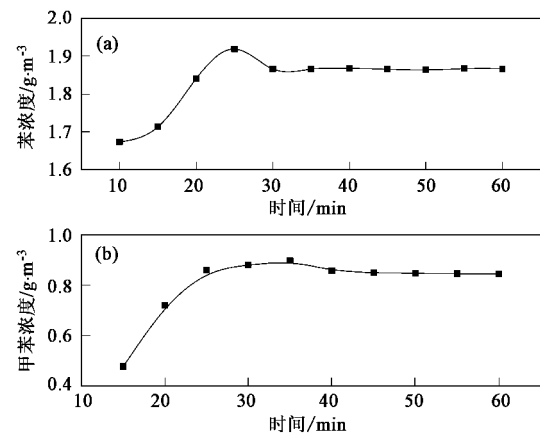
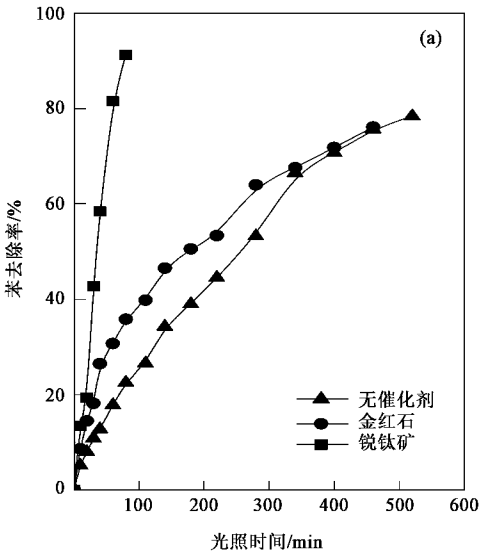


图 3 苯和甲苯的吸附平衡曲线

Fig.3 Adsorption equilibrium curves of benzene and toluene

2.2 苯和甲苯分别在无催化剂、纯锐钛矿与纯金红石时的降解

苯和甲苯分别在无催化剂、纯锐钛矿与纯金红石时的降解情况如图 4 所示,其中苯的初始浓度为 0.41 g/m³,甲苯的初始浓度为 0.25 g/m³.



由图 4 可见,在无催化剂时苯降解 80% 需 540 min,而使用锐钛矿催化剂后只需 60 min;在无催化剂时甲苯降解 80% 需 340 min,而用锐钛矿催化剂只需 80 min. 说明锐钛矿催化剂对苯和甲苯的降解都有很好的催化作用,这是因为在波长为 254 nm 的 UV 照射下,在 TiO₂ 催化剂表面电子由价带跃迁到导带,形成了具有极强捕获电子能力的光致空穴 (h⁺)和具有很高的活性的光致电子(e⁻)的光氧化还原体系,从而加快苯和甲苯的降解. 另外,还可看出,采用金红石催化剂,苯和甲苯的降解效率提高的幅度不大,这主要是由于金红石晶型结构与锐钛矿不同,它虽然也产生光致空穴,但由于电子与空穴比较容易复合,因此光催化活性稍低于锐钛矿,目前大多数研究者选用锐钛矿作为光降解催化剂.

比较苯和甲苯在相同条件下的降解情况(图 4),可以发现在无催化剂和用金红石催化剂时,甲苯比苯更容易降解,这可能是因为甲苯在苯环上引入了 1 个很强的供电诱导基团甲基,它使得苯环的 $\pi-\pi$ 共轭体系的键能降低,同时破坏了苯环的空间结构,从而使整个体系变得不对称,空间场的能量降低,使得甲苯没有苯稳定,更易发生光降解^[21]. 但是在使用锐钛矿催化剂时,苯却比甲苯更容易降解,原因尚不明确,有待进一步研究.

2.3 初始反应物浓度

以锐钛矿为催化剂,不同初始浓度的苯和甲苯的光催化降解情况见图 5.

由图 5 可看出,在低浓度时,苯和甲苯的降解速

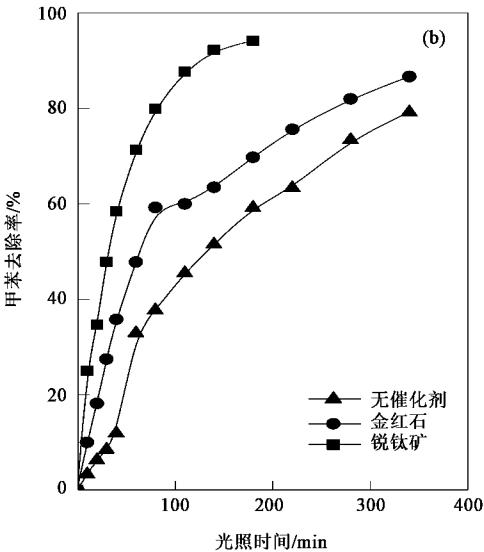


图 4 苯和甲苯分别在无催化剂、锐钛矿和金红石催化剂时光催化降解效率比较

Fig.4 Comparison of photo-catalytic degradation efficiency of benzene and toluene in the condition of no catalyst, pure anatase and pure rutile catalyst

率较快,说明在低浓度范围内由于催化剂表面的活性位过量,苯和甲苯的降解只与其在催化剂表面的吸附速率相关.而在高浓度时,苯和甲苯的降解速率较慢,说明高浓度时由于催化剂表面的吸附已达到饱和,光降解反应过程受气体扩散和催化剂吸附量的限制.

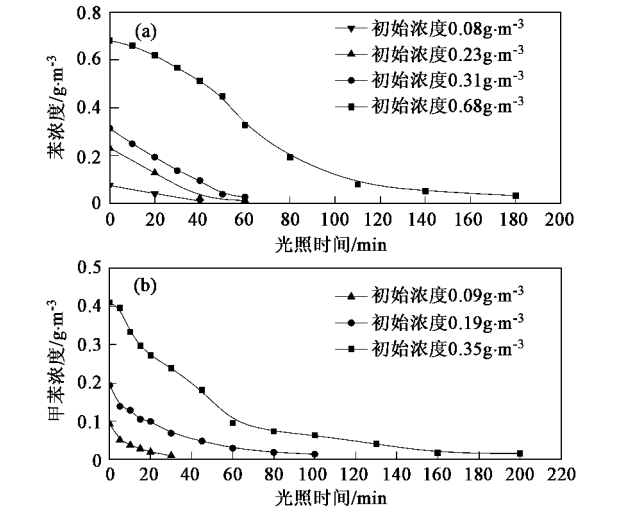


图5 初始反应物浓度对降解效率的影响

Fig.5 Influence of initial reactant concentration on degradation efficiency

2.4 催化剂组成

由锐钛矿和金红石制备的不同组成的复合催化剂对苯和甲苯的光催化降解情况(苯和甲苯的初始浓度分别为 0.41 g/m³和 0.25 g/m³)见图 6.

由图 6 可以看出,复合催化剂中锐钛矿的含量对于苯和甲苯的光催化降解活性都有影响.随着锐钛矿含量的逐渐增加,复合催化剂的光催化降解活性先逐渐增大而后减小,即出现 1 个最佳的锐钛矿含量.这可能是由于在锐钛矿中掺杂一定量的金红石可改变催化催化剂的表面结构,减小电子与空穴复合的机率,从而提高其光催化活性.还可以看出,对于苯,复合催化剂中锐钛矿占 80%、金红石占 20%时光催化活性最高.对于甲苯,复合催化剂中锐钛矿占 90%、金红石占 10%时光催化活性最高.

3 结论

(1)在苯和甲苯光降解或光催化降解时,由于光照可使反应器升温,而温度的变化又会影响苯和甲苯在容器壁和催化剂上的吸附平衡,故需控制反应器温度.吸附平衡实验确定苯达到吸附平衡的时间为 30 min,而甲苯为 40 min.

(2)使用锐钛矿催化剂,苯和甲苯的降解效率都

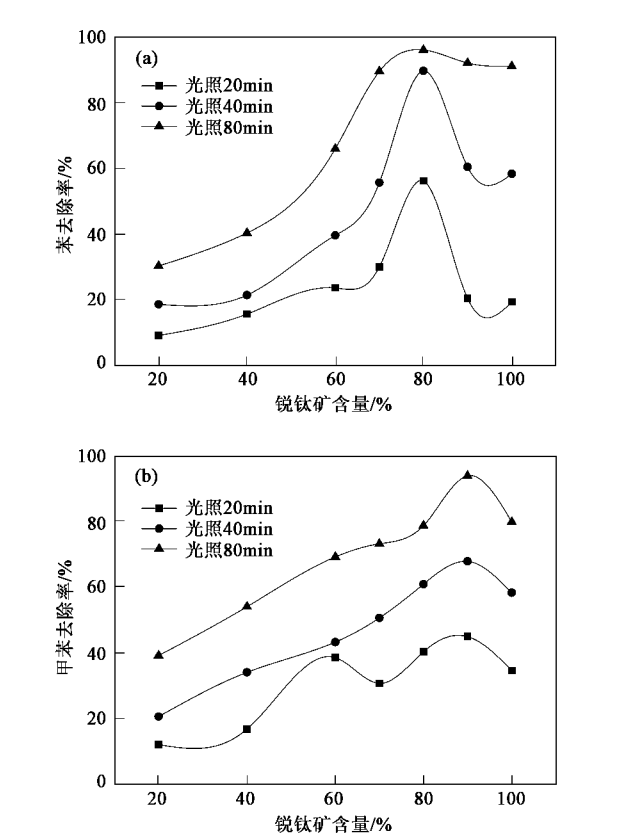


图6 催化剂组成对苯光催化降解的影响

Fig.6 Influence of catalyst composite on photo-catalytic degradation of benzene and toluene

有很大提高,而使用金红石催化剂,苯和甲苯降解效率提高的幅度不大,这主要与锐钛矿和金红石催化剂的晶体结构有关.在无催化剂和以金红石为催化剂时,甲苯比苯更容易降解;以锐钛矿为催化剂时苯比甲苯更容易降解.

(3)初始浓度对光催化降解过程有一定的影响.在低浓度时,苯和甲苯的降解速率较快,而在高浓度时,苯和甲苯的降解速率较慢.

(4)在锐钛矿催化剂中掺入一定量的金红石可提高复合催化剂的光催化活性,锐钛矿 80%、金红石 20%的复合催化剂对苯的光催化活性最高,而锐钛矿 90%、金红石 10%的复合催化剂对甲苯的光催化活性最高.

参考文献:

[1] Zhang P Y, Liang F Y, Yu G, *et al.* A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, **156**: 189 ~ 194.

[2] Keshmiri M, Troczynski T, Mohseni M. Oxidation of gas phase trichloroethylene and toluene using composite sol - gel TiO₂

- photocatalytic coatings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **128**: 130 ~ 137.
- [3] 张彭义, 梁夫艳, 陈清, 等. 低浓度甲苯的气相光催化降解研究[J]. *环境科学*, 2003, **24**(6): 54 ~ 58.
- [4] 梁夫艳, 张彭义, 余刚, 等. 气相中甲苯的臭氧-光催化降解[J]. *环境科学*, 2002, **23**(6): 17 ~ 21.
- [5] Hisanaga T, Tanaka K. Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO₂ film[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **93**: 331 ~ 337.
- [6] Olga H, Pichata P, Ollis D F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, **118**: 197 ~ 204.
- [7] Sekiguchi K, Sanada A, Sakamoto K. Degradation of toluene with an ozone-decomposition catalyst in the presence of ozone, and the combined effect of TiO₂ addition[J]. *Catalysis Communications*, 2003, **4**: 247 ~ 252.
- [8] Sano T, Negishi N, Takeuchi K, *et al.* Degradation of toluene and acetaldehyde with Pt-loaded TiO₂ catalyst and parabolic trough concentrator[J]. *Solar Energy*, 2004, **77**: 543 ~ 552.
- [9] Belder C, López-Muñoz M J, Coronado J M, *et al.* Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **46**: 497 ~ 509.
- [10] 郭泉辉, 杨建军, 毛立群, 等. Pt/TiO₂ 光催化降解甲苯[J]. *化学研究*, 2001, **12**(3): 53 ~ 55.
- [11] 刘凡新, 郭志岩, 杨涛, 等. 掺铈纳米 TiO₂ 薄膜制备及光催化降解甲醛甲苯[J]. *分子催化*, 2003, **17**(4): 298 ~ 301.
- [12] Gaur V, Sharma A, Verma N. Catalytic oxidation of toluene and m-xylene by activated carbon fiber impregnated with transition metals [J]. *Carbon*, 2005, **43**: 3041 ~ 3053.
- [13] Strini A, Cassese S, Schiavi L. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **61**: 90 ~ 97.
- [14] Kanga M, Hong W J, Park M S. Synthesis of high concentration titanium-incorporated nanoporous silicates (Ti-NPS) and their photocatalytic performance for toluene oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **53**: 195 ~ 205.
- [15] Jeong J, Sekiguchi K, Sakamoto K. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**: 663 ~ 671.
- [16] Bosc F, Edwards D, Keller N, *et al.* Mesoporous TiO₂-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **495**: 272 ~ 279.
- [17] Hernández-Alonso M D, Hungría A B, Martínez-Arias A, *et al.* EPR study of the photoassisted formation of radicals on CeO₂ nanoparticles employed for toluene photooxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **50**: 167 ~ 175.
- [18] Fuerte A, Hernández-Alonso M D, Maira A J, *et al.* Nanosize Ti-W Mixed Oxides: Effect of Doping Level in the Photocatalytic Degradation of Toluene Using Sunlight-Type Excitation[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **212**: 1 ~ 9.
- [19] Maira A J, Yeung K L, Soria J, *et al.* Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **29**: 327 ~ 336.
- [20] 李晓红, 徐自力, 于连香, 等. TiO₂/SiO₂ 纳米粒子气相光催化降解甲苯的研究[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2005, **43**(2): 247 ~ 251.
- [21] Weetman D F. Volatile organic chemicals in the environment [J]. *Indoor Environment*, 1994, **3**(1): 55 ~ 57.