

文章编号 :0253-2468(2003)05-0593-05

中图分类号 :X703.1

文献标识码 :A

超声光催化降解苯胺及其衍生物研究

顾浩飞¹,安太成^{1,2,*},文 晟²,陈卫国¹,朱锡海¹,傅家谟²,盛国英²

(1. 中山大学化学与化学工程学院,广州 510275; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室,广东省环境资源利用与保护重点实验室,广州 510640)

摘要:以苯胺及其衍生物为研究对象,探讨了不同有机化合物结构对超声光催化降解的影响,进一步开拓了基于超声波与 TiO₂ 光催化联合催化降解有机废水的新型深度氧化处理新技术-超声光催化技术. 实验结果表明,尽管超声光催化反应对苯胺及其衍生物的降解协同效应并不是很显著,但是超声光催化反应对苯胺及其衍生物却具有较好的降解率,而且不同有机化合物结构对超声光催化反应有着较大的影响.

关键词:超声光催化;光催化;超声波;分子结构;结构活性

Sonophotocatalytic degradation of aniline and its derivatives

GU Haofei¹, AN Taicheng^{1,2}, WEN Sheng², CHEN Weiguo¹, ZHU Xihai¹, FU Jiamo², SHENG Guoying²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environmental Resources Utilization and Protection, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of compounds with different structures on their sonophotocatalytic degradation were investigated in detail, using aniline and its derivatives as model pollutant, and a new Advanced Oxidation Processes (AOPs), sonophotocatalysis which combined the photocatalysis with ultrasonic technology, was pioneered for degrading organic pollutants. The experimental result showed that the synergetic effect was not as significant as expected, but the sonophotocatalytic technology have good COD removal efficiencies, furthermore, the compounds with different structures also played an important role in the sonophotocatalytic reaction.

Key words: sonophotocatalysis; photocatalysis; ultrasonic; compound structure; structure reactivity

苯胺及其衍生物多为毒性很强的有机物,作为重要的工业原料,广泛应用于皮革、染料、制药、橡胶和油漆等工业,因此对环境造成严重的污染. 半导体光催化降解有机污染物是具有代表性的深度氧化技术之一,半导体光催化剂 TiO₂ 在紫外光照射下会产生空穴-光生电子对,空穴具有较高的能量和极强的氧化性,可对有机物进行直接和间接(·OH)的氧化降解^[1],但是空穴-光生电子的复合一直是一个尚未很好解决的难题. 因此,在提高光催化效率方面,很多人作了大量的尝试^[2-5],其中超声波是目前认为较为有效的可以提高光催化效率的方法之一. 超声波降解水中有机污染物是 20 世纪 80 年代后期发展起来的新型深度氧化技术,它主要基于声空化效应产生的 O⁻、·OH、HO₂ 等强氧化性物质直接和间接地作用于水体中的有机污染物,同时,声空化气泡具有促灭光生电子,加速传质,活化催化剂表面等作用^[6,7],因而可以提高光催化效率. 在笔者前期的工作中发现超声光催化降解活性艳橙 KR 具有明显的协同效应^[7]; Stock

收稿日期:2002-07-26;修订日期:2002-10-14

基金项目:国家自然科学基金(29977030);广东省科学与技术计划项目(A3030502);中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放基金(OGL-200210)

作者简介:顾浩飞(1978—),男,硕士研究生. *通讯联系人

N.L. 和 Chunde W. 等也分别对染料和苯酚作了类似的研究,并发现超声光催化存在着一定的协同效应^[8,9]. 本实验在前期研究的基础上以苯胺及其 8 种衍生物为研究对象,对超声光催化氧化进行了进一步的研究,并深入探讨了不同衍生物结构对降解反应的影响.

1 实验部分

1.1 实验装置

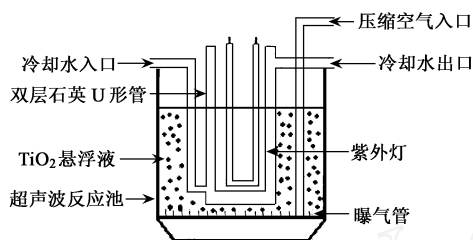


图 1 超声光催化反应器

Fig. 1 Sonophotocatalytic reactor

超声光催化反应器如图 1 所示.

1.2 实验试剂与仪器

试剂:光催化剂为 P-25 TiO_2 ; 反应液苯胺,邻甲基苯胺,间甲基苯胺,对甲基苯胺,间氯苯胺,对氯苯胺,对甲氧基苯胺,对氨基苯磺酸,对硝基苯胺等. 以上水溶液均由分析纯试剂配制成为 1.0×10^{-3} mol/L.

仪器:500 W 高压汞灯(北京光电技术研究所); Branson 1200 超声波清洗仪(47 kHz, 30 W, Branson, USA); 微波密封消解 COD 速测仪(国家环保局华南

环科所研制); 紫外可见分光光度计(CARY100 VARIAN 美国)

1.3 实验方法

分别量取浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 的苯胺及其衍生物水溶液 700 mL,加入 1.4 g 二氧化钛,均匀搅拌后倒入反应器,分别进行超声光催化、光催化、超声波降解,开启冷凝水,同时曝气进行反应;在反应过程中,每隔 15 min 取适量反应液;静置 2 h,用微孔滤膜过滤,取清液进行紫外可见分光光度及 COD 分析.

2 结果与讨论

2.1 降解的协同效应研究

将苯胺及其一系列衍生物分别进行超声光催化/光催化和超声波降解比较,如图 2 所示,苯胺超声光催化降解过程中的紫外可见光谱表明,反应进行 90 min 时苯胺基本降解完全,而且其降解反应符合准一级动力学. 因此,本文用协同因子来评价反应的协同效应^[7]. 协同因子 SF 被定义为: $SF = R_{spc} - (R_{pc} + R_{us})$; 其中 R_{spc} , R_{pc} 和 R_{us} 分别是超声光催化、光催化和超声波降解过程中 COD 去除的速率常数. 若 $SF > 0$,则反应过程具有光催化和超声波降解的协同效应,同时 SF 越大,这种协同效应就越显著;相反的,若 $SF < 0$,则反应可能不具有协同效应.

图 3 分别为苯胺,对硝基苯胺和对甲基苯胺的准一级动力学曲线,由图中可以看出,对于苯胺 $SF = 0.0100 - (0.0059 + 0.0028) = 0.0013 > 0$; 对于对硝基苯胺 $SF = 0.0073 - (0.0045 + 0.0019) = 0.0009 > 0$; 而对于对甲基苯胺 $SF = 0.0100 - (0.0077 + 0.0024) = -0.0001 < 0$,因此超声光催化降解苯胺和对硝基苯胺存在一定的协同效应,而对降解对甲基苯胺时则不存在协同效应,其它所研究的苯胺衍生物与对甲基苯胺相类似,基本上都不存在协同效应. 这与所预

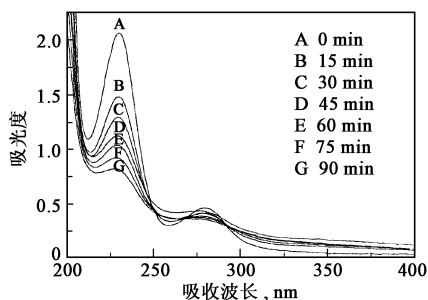


图 2 苯胺降解紫外可见吸收光谱

Fig. 2 Change of U-visible spectra of aniline

设计的实验结果有一定的差别. 可能是因为超声波在加速传质与活化催化剂表面的同时也对催化剂表面的吸附进行了一定程度的洗脱, 使得有机物在催化剂表面停留时间缩短, 从而对降解反应产生了一定的负面影响. 特别值得指出的是, 从图 3 (a—e) 可以明显看出: 尽管绝大多数的苯胺及其衍生物的超声光催化反应并不一定都存在协同效应, 但是其超声光催化的速率均分别比光催化和超声波降解的反应速率高.

2.2 化合物分子结构对反应的影响

有机物分子结构以及与其相关的吸附、扩散、激发、活化等性质是直接影响光催化氧化反应速率与效率的重要因素之一^[10]. D Oliveira 等发现^[11], TiO_2 光催化氧化氯代苯酚的表现一级反应速率常数与其正辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 和 Hammett 常数 (σ) 之间存在一定的关系:

$$k_1 = -10 + 5.2 \lg K_{ow} - 7.5.$$

由该式可以看出有机物亲水性和取代基供电子或吸电子能力对反应速率常数有着较显著的影响. 本文亦从正辛醇-水分配系数 (K_{ow}), 取代基的供电子或吸电子能力 (Hammett 常数 σ), 电荷密度变化 (共轭效应, 诱导效应) 等方面探讨了苯胺及其一系列不同分子结构的衍生物与其超声光催化反应活性之间的关系.

2.2.1 取代基相同取代位置不同的苯胺衍生物比较

对于甲基苯胺而言, 甲基为给电子基团, 处于对位与间位的甲基都对苯环具有较强的共轭效应, 即苯环上电子密度排列顺序为对甲基苯胺 > 间甲基苯胺 > 邻甲基苯胺. 因此可以用 σ 来解释图 4 中的曲线变化趋势. σ 表示取代基提供电子或吸电子的能力, 从电荷密度变化来反映取代基对化学反应的影响, 包括取代基的诱导效应和共轭效应.

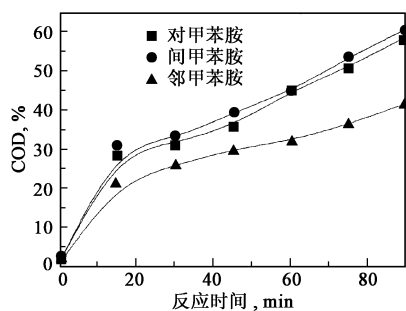


图 4 甲基苯胺 COD 去除率与反应时间曲线

Fig. 4 COD removal vs reaction time curves

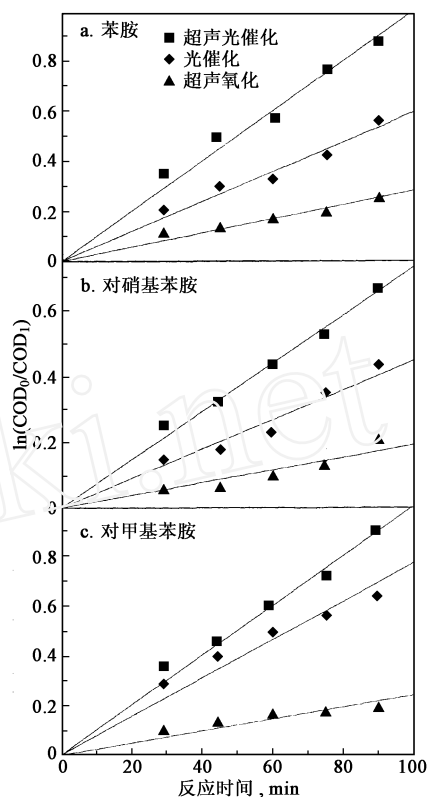


图 3 苯胺及其衍生物降解的动力学曲线

Fig. 3 Kinetic of COD removal for aniline derivatives (a: aniline; b: p-nitroaniline; c: p-toluidine)

在光催化氧化过程中, 氧化过程可以是直接进攻有机物正离子自由基或通过亲电试剂 (如 $\cdot\text{OH}$) 进攻有机物分子, 对芳香族有机物而言, 其芳环上的电荷密度越高, 反应速度就应该越快, $\cdot\text{OH}$ 优先进攻苯环上电荷密度大和自由价高的碳原子而不易进攻饱和碳氢链. 但是由于正辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 也有一定的作用. 苯胺及其衍生物的 $\log K_{ow}$ 参数见相关文献^[12], $\log K_{ow}$ 值为间甲基苯胺 (1.40) > 对甲基苯胺 (1.39) > 邻甲基苯胺 (1.29). 因此可以看到反应中 COD 的降解率排列顺序为间甲基苯胺 > 对甲基苯胺 > 邻甲基苯胺, 其中邻甲基苯胺的 COD 去除率明显低于其它两个衍生物.

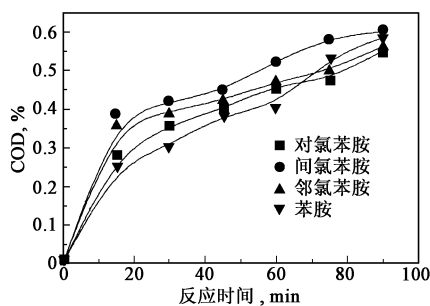


图 5 苯胺及氯苯胺 COD 去除率与反应时间曲线

Fig. 5 COD removal vs reaction time curves, p-toluidine of aniline and chloroaniline

而对于氯代苯胺而言,由于氯处于邻、对位时,基团的吸电子诱导效应大于给电子共轭效应;而氯处于间位时,基团的吸电子诱导效应与给电子共轭效应基本相当,因此苯环上局部电子密度间氯苯胺 > 邻、对氯苯胺,同时由于正辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 也起到了重要的作用, K_{ow} 越小,亲水性就越好,对于固体催化剂表面的吸附就越小,因此 K_{ow} 的大小反映了有机物在半导体催化剂表面吸附能力的大小. 然而光催化反应关键的一步就是有机物在催化剂表面的吸附,只有底物的有效吸附,才能使得空穴的强氧化作用得到充分的发挥,有时吸附甚至对光催化效率起到决定性的作用. 由文献[12]可知苯胺及其衍生物的 $\log K_{ow}$ 参数, $\log K_{ow}$ 值为邻氯苯胺 (1.90) > 间氯苯胺 (1.88) > 对氯苯胺 (1.83), 由于这两个因素均有利于间氯苯胺的降解, 因此如图 5 所示 COD 去除率符合间氯苯胺 > 邻氯苯胺 > 对氯苯胺的顺序. 许宜铭也曾发现^[13], TiO_2 光催化氧化苯酚及氯代苯酚的速率随着芳环上氯原子的增加而增大: 2,4,6-三氯苯酚 > 2,4-二氯苯酚 > 对氯苯酚 > 苯酚, 这一次序与氯代苯酚的亲水性降低及在催化剂表面的吸附势增加有关. 在本文中对于氯代苯胺也有类似现象, 虽然 $-\text{Cl}$ 为吸电子基团, 但由于氯苯胺的 $\log K_{ow}$ 值远大于苯胺 (0.90), 其在催化剂上的吸附势较高, 在反应中起到决定性的作用, 因而与苯胺具有相近的降解反应速率.

2.2.2 取代位置相同取代基不同的苯胺衍生物比较

对于对甲基苯胺、对氯苯胺、对甲氧基苯胺、对硝基苯胺、对氨基苯磺酸等苯胺衍生物而言, COD 去除率与时间变化曲线如图 6 所示. 可以看出, 对甲基苯胺、对氯苯胺、对甲氧基苯胺在 90 min 时有比较接近的 COD 去除率, 且远大于对硝基苯胺、对氨基苯磺酸. 该现象可以解释如下: 对于给电子基 $-\text{CH}_3$ 而言不仅有给电子诱导效应, 而且还有 π -超共轭效应, 而且两种效应的方向一致; 而 $-\text{OCH}_3$ 则同时具有 p -共轭效应和吸电子诱导效应, p -共轭效应虽然受到吸电子诱导效应的影响削弱了其给电子性, 但是由于 p -共轭效应远大于吸电子诱导效应, 因而使其成为较强的具有供电子能力基团, 导致供电子能力 $-\text{OCH}_3 > -\text{CH}_3$; 但是对甲基苯胺的 $\log K_{ow}$ 值为 1.39, 较对甲氧基苯胺的 $\log K_{ow}$ 值 0.95 大, 因此反应过程中对甲基苯胺和甲氧基苯胺 COD 去除完全可能有相似的效率. 然而 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 均为吸电子基, 因此导致苯环上电子密度降低, 不利于反应的进行, 而且吸电子能力 $-\text{SO}_3\text{H} > -\text{NO}_2 > -\text{Cl}$, 所以相同反应时间 COD 去除率顺序如图 6, 对氯苯胺 > 对硝基苯胺 > 对氨基苯磺酸. 同时由于对氯苯胺具有较大的 $\log K_{ow}$ 值 1.88, 因此对氯苯胺在催化剂表面有很强的吸附能力, 从而得到较高的 COD 去除率.

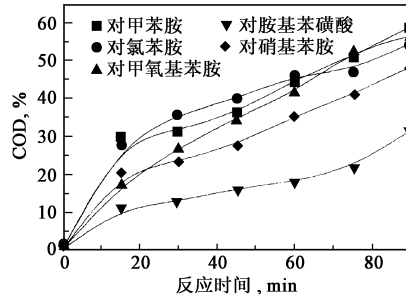


图 6 对位取代苯胺衍生物的 COD 去除率与时间曲线

Fig. 6 COD removal vs reaction time curves of para-substituted aniline derivatives

3 结论

(1) 超声光催化降解苯胺及其衍生物具有良好的效果,尽管光催化与超声波降解之间并不一定都存在我们所期待的光声协同作用,但是超声对光催化的确有一定的增强作用。

(2) 化合物结构是影响超声光催化反应的一个重要因素,正辛醇-水分配系数 $\log K_{ow}$ 以及基团的共轭效应与诱导效应均直接,间接地影响着反应的进行, $\log K_{ow}$ 越大,给电子共轭效应越强,越有利于反应进行。

(3) 对于给电子基团 $-\text{CH}_3$ 而言,反应速率间甲基苯胺 > 对甲基苯胺 > 邻甲基苯胺;对于吸电子基 $-\text{Cl}$,反应速率的顺序为间氯苯胺 > 邻氯苯胺 > 对氯苯胺。

(4) 对于相同取代位置而言,不同取代基的苯胺衍生物反应速率比较如下:对甲基苯胺 > 对甲氧基苯胺 > 对氯苯胺 > 苯胺 > 对氨基苯磺酸 > 对硝基苯胺。

参考文献:

- [1] Hoffman M, Martin S, Choi W, *et al.* Environmental application of semi-conductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69
- [2] Alberici R M, Jardim W F. Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag-TiO_2 in a slurry reactor [J]. Water Res, 1994, 28: 1845
- [3] An T C, Zhu X H, Xiong Y. Synergic degradation of reactive brilliant red X-3B using three dimension electrode-photocatalytic reactor. J. Environ. Sci. Health [J]. 2001, 36A(10): 2069
- [4] Navio J A, Testa J J, Djedjejan P, *et al.* Iron-doped titania powders by a sol-gel methods. Part : photocatalytic properties[J]. Appl. Catal. A: General, 1999, 178: 191
- [5] An T C, Zhu X H, Xiong Y. Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three dimensional electrodes-photocatalytic reactor [J]. Chemosphere, 2002, 46(6): 897
- [6] Kado Y, Atobe M, Nonaka T. Ultrasonic effect on electroorganic process-part 20. Photocatalytic oxidation of aliphatic alcohol in aqueous suspension of TiO_2 powder [J]. Ultrason Sonochem, 2001, 8: 69
- [7] An T C, Gu H F, Zhu X H, *et al.* Decolorization and COD removal from reactive dye-containing wastewater using sonophotocatalytic technology [J]. J Chem Technol Biotechnol Accepted, 2003 (inpress)
- [8] Stock N L, Peller J, Vinodgopal K, *et al.* Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1747
- [9] Wu C D, Liu X H, Wei D B, *et al.* Photosonochemical degradation of phenol in water [J]. Wat Res, 2001, 35(16): 3927
- [10] 魏宏斌,彭海清. 有机分子结构与光催化氧化反应活性的关系 [J]. 上海环境科学, 1998, 17(11): 43
- [11] Jearn-Christophe, D Oliveira, Claudio Minero, *et al.* Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO_2 aqueous suspensions [J]. J Photochem Photobiol A:Chem, 1993, 72(3): 261
- [12] Karel V. Handbook of Environmental data on organic chemicals (2nd Ed.) [M]. New York, Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1983. 356, 1110
- [13] 许宜铭, 陈文星, 朱志杰. 苯酚及氯代苯酚化合物 TiO_2 催化光致降解[J]. 环境化学, 1990, 9(6): 130