

气相正己烷的光催化及臭氧/光催化降解动力学

刘娟, 张彭义*, 余刚, 祝万鹏, 梁夫艳

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: zpy@mail.tsinghua.edu.cn)

摘要: 初步研究了气相中低浓度的正己烷在较大流量(5 L/min ~ 17 L/min) 臭氧/紫外(O_3 /UV)、光催化(TiO_2 /UV) 及臭氧/光催化(O_3 / TiO_2 /UV) 3 种方法的降解的动力学, 考察了正己烷的初始浓度、流量、水蒸气浓度、臭氧投加量等因素的影响。研究表明: 正己烷 O_3 / TiO_2 /UV 降解效率远高于 O_3 /UV 的降解效率, 明显高于 TiO_2 /UV 降解效率; 相对于初始浓度, 正己烷的 TiO_2 /UV 及 O_3 / TiO_2 /UV 反应符合 L-H 模型, 对于 O_3 /UV 过程用 L-H 模型不能得到较好的拟合; 随着流量的增加正己烷在 TiO_2 /UV 与 O_3 / TiO_2 /UV 降解过程中的反应速率先增加后保持不变, 但是在 O_3 /UV 过程中其反应速率变化不大; 湿度对正己烷的降解有一定的影响; 随着臭氧投加量的增加, 正己烷 O_3 /UV 和 O_3 / TiO_2 /UV 的降解速率呈直线增加, 在 O_3 /UV 过程中正己烷的反应速率增加更快。

关键词: 臭氧/紫外; 光催化; 臭氧/光催化; 降解动力学; 正己烷

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0035-05

Kinetics of Degradation of Hexane in the Gas Phase by Photocatalysis and Combined Photocatalysis and Ozone

LIU Juan, ZHANG Peng-yi, YU Gang, ZHU Wan-peng, LIANG Fu-yan

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China E-mail: zpy@mail.tsinghua.edu.cn)

Abstract: The degradations of trace hexane under high flow rate (5 L/min ~ 17 L/min) in the gas phase by TiO_2 /UV, O_3 /UV and O_3 / TiO_2 /UV were studied. The kinetic effects of the inlet concentration of hexane, flow rate, water concentration and ozone dosage on the conversion of hexane in the three processes were examined respectively. The experimental results showed that the addition of ozone to the photocatalysis process increased the conversion of hexane significantly. The O_3 / TiO_2 /UV process was more efficient than the TiO_2 /UV in decomposing hexane. The degradation rate increased with increasing the initial concentration of hexane in the processes of TiO_2 /UV and O_3 / TiO_2 /UV. They matched well with the Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic model. In the range of flow rate studied, the degradation rate increased with an increasing flow rate in both processes of TiO_2 /UV and O_3 / TiO_2 /UV, while was not affected in the process of O_3 /UV. The degradation rate in the three processes was affected by water concentration. The degradation rate of the two processes O_3 /UV and O_3 / TiO_2 /UV increased almost linearly with the increase of ozone dosage.

Key words: combined ozone and ultraviolet; photocatalysis; combined ozone and photocatalysis; kinetics of degradation; hexane

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是室内空气中一类主要的污染物质。VOCs 对人体健康具有很大的危害性。常用的去除 VOCs 的方法有催化燃烧、吸附、生物过滤、臭氧氧化等, 这些方法在去除室内空气中 VOCs 方面均存在着一定的缺陷。

过去十几年中, 臭氧/紫外(O_3 /UV)、 TiO_2 光催化(TiO_2 /UV) 处理气相 VOCs 引起了大量的关注。大多数研究表明这 2 种方法能够有效降解气相中各种 VOCs, 但是它们也存在着一定的缺陷, 如: TiO_2 /UV 过程存在着催化剂失活^[1, 2], 而 O_3 /UV 过程存在臭氧尾气浓度过高, VOCs 降解效率低的问题。对甲苯的研究^[3]表明, 将臭氧和光催化结合起来(即臭氧/光催化, O_3 / TiO_2 /UV) 能够避免光催化剂失活并且显著提高臭氧利用率。正己烷是室内空气中

主要的 VOCs, 被美国 ASHRAE(American Society of Heating, Refrigerating, and Air Conditioning Engineers)^[4] 推荐为测试气体过滤设备的模型化合物之一。目前对烷烃气相光催化降解研究较少^[1, 5, 6], 且一般研究低流量(停留时间长)、高浓度情况较多, 与室内空气净化化的实际相差甚远。本研究选用正己烷作为模型化合物, 利用实验室已有的实验装置, 对正己烷在较大流量、较低浓度时的 TiO_2 /UV、 O_3 /UV、 O_3 / TiO_2 /UV 降解动力学进行比较研究, 从而进一步分析正己烷 O_3 / TiO_2 /UV 降解机理。

收稿日期: 2003-03-12; 修订日期: 2003-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(59908004, 50178038)

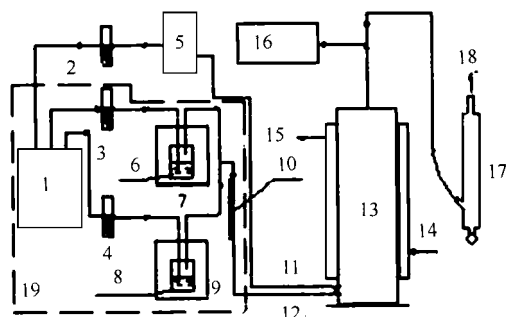
作者简介: 刘娟(1979~), 女, 硕士研究生, 研究方向为室内空气净化控制。

* 联系人

1 实验部分

1.1 实验装置

正己烷气相降解实验装置如图 1 所示. 主要由配气系统、臭氧发生装置、反应器和检测分析系统 4 部分组成. 其中配气系统用来产生一定浓度、一定流量、一定湿度的正己烷气体. 臭氧发生装置可产生一定产量的臭氧(未特别说明为 15 mg/h). 臭氧/光催化反应器为圆柱型, 材料为不锈钢, 总长 530 mm, 内径 64 mm, 有效体积 1.44 L, 外层冷却水套筒; 反应器内部中心放置 15 W 紫外灯(主波长 253.7 nm); 涂覆添加剂改性的纳米颗粒 TiO_2 光催化剂的铝片置于反应器的内壁. 正己烷气体和臭氧均从反应器下端的侧面进入, 并用布气小管均匀分布. 检测分析系统主要由气相色谱仪(HP5890 II/FID)、六通阀、湿度计等组成, 用于测定反应器入口和出口正己烷的浓度以及湿度等.



1. 空气发生装置 2, 3, 4 转子流量计 5. 臭氧发生装置 6. 水
7. 恒温槽 8. 正己烷(液态) 9. 恒温槽 10. 混合管
11. 臭氧 12. 正己烷气 13. 臭氧/光催化反应器
14, 15. 循环水 16. 气相色谱 FID 检测仪 17. 皂膜流量计
18. 放空 19. 配气系统

图 1 动态气相正己烷降解实验装置

Fig. 1 The reaction system for degrading hexane in the gas phase

1.2 实验方法

实验所用 TiO_2 光催化剂制作方法见文献[12]报道. 调节配气系统的一路得到一定流量的不含污染物的干燥空气, 使其通过蒸馏水恒温槽中的具有一定温度的恒温水, 从而得到一定水蒸气的空气. 调节配气系统的另一路流量及正己烷恒温槽的温度, 使该路气体与上述空气混合得到一定浓度、一定流量、一定水蒸气浓度的正己烷气体. 该气体进入光催化反应器, 待系统达到吸附平衡后打开紫外灯, 同时检测反应器出口正己烷气体浓度, 至浓度不再变化时, 此时所能达到的去除效率为光催化(TiO_2/UV)的去除效率. 然后打开臭氧发生器, 使正己烷

气体与臭氧在反应器内进行臭氧-光催化反应, 至出口正己烷浓度不再变化, 此时的去除率为臭氧/光催化($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$)去除率. 然后关闭紫外灯, 检测臭氧对正己烷的去除率. 臭氧/紫外(O_3/UV)则不放置催化剂.

1.3 分析方法

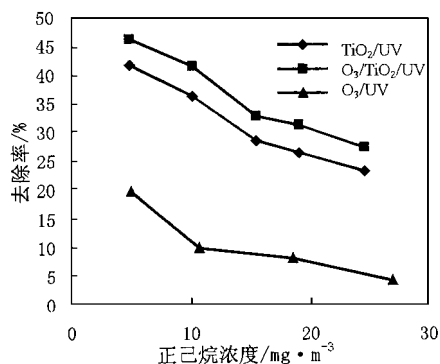
用气相色谱(氢火焰检测器)测定正己烷的浓度, 通过六通阀直接进样, 进样量 0.5 mL. 色谱条件为: 填充柱 AT OV101 (3 mm × 2 m), 载气 N_2 压力 150 kPa, 柱温 105 °C, 检测器温度 250 °C, 正己烷保留时间 5.0 min. 臭氧浓度通过碘量法测定, 湿度通过湿度计(Mannix Lam 880 D)在线测定.

2 结果与讨论

对照实验中, 正己烷的紫外光解(UV)、臭氧氧化(O_3)、 TiO_2 吸附(TiO_2)及臭氧与 TiO_2 联合作用(O_3/TiO_2)降解的研究结果表明, 以上几种方式对正己烷的降解效率小于 5%. 因此在 TiO_2/UV 、 O_3/UV 、 $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 降解过程中由 UV、 O_3 、 TiO_2 、 O_3/TiO_2 引起的正己烷的降解可以忽略.

2.1 初始浓度对正己烷降解的影响

由图 2 可以看出正己烷臭氧/光催化的降解效率远高于臭氧/紫外的降解率, 明显高于光催化的降解效率. 随着浓度的增加, 正己烷的降解效率下降. 在臭氧/光催化及光催化过程正己烷的降解率随浓度近似呈线性下降趋势.



(流量 12 L/min; 水蒸气浓度 2518 mg/m^3 ; 臭氧浓度 17.5 mg/m^3)

图 2 浓度对正己烷降解的影响

Fig. 2 The effect of the concentration of hexane on the degradation efficiency

L-H 动力学模型被广泛应用于液相光催化反应中, 在气相光催化反应中也有一定的应用[5-11]. 当气体流量、水蒸气浓度与臭氧浓度保持一定时:

$$r = kKc/(1 + kKc)$$

其中 r 代表反应速率 ($\text{mg}/\text{m}^3 \cdot \text{min}$), c 代表反应物

浓度 (mg/m^3), k 代表速率常数 ($\text{mg}/\text{m}^3 \cdot \text{min}$), K 代表吸附速率常数 (m^3/mg). 将方程取倒数得: $1/r = 1/kKc + 1/k$, 所以如果反应符合 L-H 模型, 那么 $1/r$ 与 $1/c$ 应成为线性关系. 反应速率: $r = (c_0 - c)Q/V$, 其中 c_0 反应物初始浓度 (mg/m^3), c 代表反应物浓度, Q 代表气体流量 (m^3/min), V 代表反应器体积 (m^3). 图 3 利用 L-H 模型在一定气体流量 ($12\text{L}/\text{min}$), 相对湿度 (35%), 臭氧浓度 ($17.5\text{mg}/\text{m}^3$) 对不同初始浓度下正己烷 3 种方法的降解进行了拟合对于光催化和臭氧/光催化, $1/r$ 与 $1/c$ 有很好的线性关系, 线性拟合公式分别为:

TiO_2/UV :

$$1/r = 0.22841/c + 0.0116$$

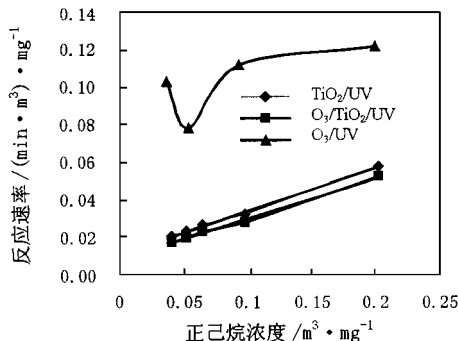
$$R^2 = 0.9966$$

$\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$:

$$1/r = 0.21341/c + 0.0089$$

$$R^2 = 0.9959$$

对于臭氧/紫外过程没有得到很好的拟合, 说明正己烷在臭氧/紫外降解过程的降解是体相反应, 而不是表面反应, 所以不存在着吸附与脱附问题.



(流量 $12\text{L}/\text{min}$; 水蒸气浓度 $2518\text{mg}/\text{m}^3$; 臭氧浓度 $17.5\text{mg}/\text{m}^3$)

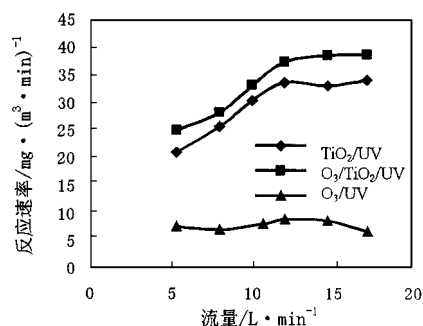
图 3 浓度对正己烷降解的影响(动力学研究)

Fig.3 The effect of the concentration of hexane on the degradation efficiency(kinetic study)

2.2 气体流量对正己烷降解的影响

同样的浓度下, 气体流量对正己烷的降解速率有很大影响. 图 4 是正己烷的反应速率随气体流量的变化曲线.

由图 4 所示可见正己烷臭氧/光催化反应速率远大于其臭氧/紫外反应速率, 明显高于光催化反应速率. 在流量为 $12\text{L}/\text{min}$, 浓度为 $10.8\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 正己烷臭氧氧化反应速率为 $4.51\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{min})$, 当流量大于 $12\text{L}/\text{min}$ 时, 正己烷反应速率应大于 $4.51\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{min})$, 而本研究中所研究的流量范围



(正己烷浓度 $9.7 \sim 11.5\text{mg}/\text{m}^3$; 水蒸气浓度 $2518\text{mg}/\text{m}^3$;
臭氧产量 $15\text{mg}/\text{m}^3$)

图 4 气体流量对正己烷降解的影响

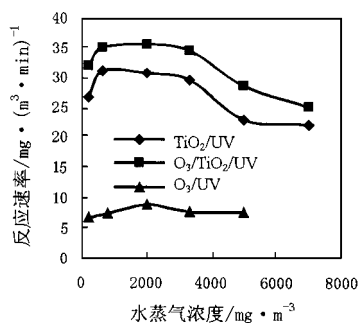
Fig.4 The effect of the flow rate of hexane on the degradation efficiency

内正己烷臭氧/光催化反应速率与光催化反应速率之差值均小于上述臭氧氧化反应速率值, 即正己烷臭氧/光催化反应速率小于其光催化与臭氧氧化反应速率之和, 所以正己烷臭氧/光催化降解过程中不存在光催化和臭氧的耦合作用. 在 $5\text{L}/\text{min}$ 到 $12\text{L}/\text{min}$ 范围内, 正己烷臭氧/光催化与光催化反应速率呈线性增加; 流量大于 $12\text{L}/\text{min}$ 时, 正己烷光催化和臭氧/光催化反应速率基本保持不变, 正己烷臭氧/紫外反应速率在所研究流量范围内变化不大. 在光催化反应中其反应速率是传质与表面反应共同决定的, 流量较小范围内时光催化反应速率由传质控制; 随着流量的增大, 传质加强, 反应速率增大, 流量较大时, 反应速率由表面反应控制. Wang K H^[7]在对气相三氯乙烯的降解的动力学研究发现流量达到一定值后, 流量对三氯乙烯的降解没有影响. 正己烷在 $5\text{L}/\text{min}$ 到 $12\text{L}/\text{min}$ 流量范围内, 其光催化反应速率是传质控制; 当流量大于 $12\text{L}/\text{min}$ 时, 反应为表面反应控制. 臭氧/光催化反应中, 除去以上因素, 其反应速率还和臭氧与正己烷的混合程度及臭氧的浓度有关. 臭氧/紫外过程中流量对其反应速率影响不大, 这是 2 方面因素作用的结果. 随着流量的增大其停留时间减小, 反应速率应增大, 但是同时流量的增加, 臭氧浓度减少, 停留时间减小同时也导致转化正己烷的量减少, 反应速率应减小, 这两方面因素联合作用的结果导致在臭氧/紫外过程中, 正己烷的反应速率随着流量增加变化不大.

2.3 水蒸气浓度对正己烷降解的影响

水蒸气浓度对低浓度正己烷降解影响实验结果如图 5 所示. 正己烷光催化和臭氧/光催化反应速率随水蒸气浓度变化趋势十分接近, 都是先增大后

变化比较平缓而后又减小,这是一个非常典型的 L-H 模型变化趋势,正己烷臭氧/紫外在所研究的浓度范围内其反应速率变化不是非常明显.从光催化降解反应的基本原理可知,水是光催化过程中羟基自由基产生所必需的,所以含有一定水蒸气可以促进光催化降解.有文献报道^[8],催化剂表面吸附少量水可以促进氧气的吸附,完全干燥的催化剂不吸附氧气;但是水蒸汽较大时,反而会阻碍氧气的吸附.由于氧气是消耗光生电子所必需的,所以适量的水蒸汽可以促进光催化,过量的水蒸汽会阻碍光催化进行.同时水分子与有机物在催化剂表面发生竞争吸附.如果水分子浓度太高,就会影响有机物在催化剂表面的吸附,从而影响光催化降解.根据以上两点可以解释为什么水蒸气太高,反而会降低有机物的光催化降解效率.水蒸汽对正己烷的臭氧/紫外的降解可以从其氧化机理来分. O_3 是一种强氧化剂,可直接氧化有机物,可以被 254nm 紫外灯激发和空气中微量水反应产生羟基自由基,从而降解有机物,所以一定的水蒸气有助于臭氧在紫外光的照射下产生羟基自由基,有利于有机物的降解.而水蒸汽对正己烷臭氧/光催化降解影响是受臭氧/紫外及光催化同时影响的结果.



(流量 12 L/min; 正己烷浓度 10.45 mg/m³; 臭氧浓度: 17.5 mg/m³)

图 5 水蒸气浓度对正己烷降解影响

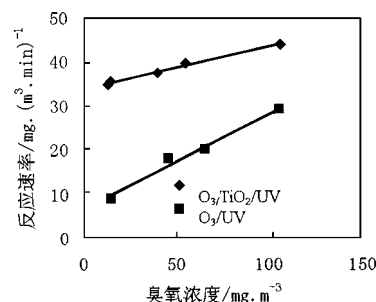
Fig. 5 The effect of the water concentration on the degradation efficiency of hexane

2.4 臭氧投加量对正己烷 O_3 /UV/ TiO_2 及 O_3 /UV 降解的影响

在相同的流量和浓度的条件下,正己烷臭氧/紫外和臭氧/光催化的反应速率随臭氧量增加如图 6 呈线性增加趋势,所以其降解相对于臭氧浓度而言是一级反应.

对比图 6 中曲线发现正己烷臭氧/紫外曲线斜率大于臭氧/光催化曲线斜率,在臭氧/光催化的降解过程中,随着臭氧投加量的增加,过量的臭氧可以消除催化剂表面的羟基,使得其降解速率增大趋势

减缓. Shen Y S 等^[13]对三氯乙烯 (TCE) 的臭氧/光催化降解的研究表明:一定浓度的臭氧可以提高 TCE 的降解率,但是过量的臭氧会使降解率下降,分析原因可能是由于过量的臭氧与羟基反应,抑制了三氯乙烯的降解.



(流量 12 L/min; 正己烷浓度 11.04 mg/m³; 水蒸气浓度 2518 mg/m³)

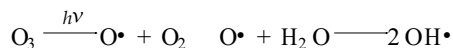
图 6 臭氧投加量对正己烷降解影响

Fig. 6 The effect of the ozone dosage on the degradation efficiency of hexane

2.5 臭氧在正己烷降解中的作用

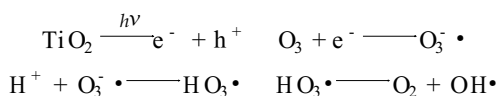
臭氧在 O_3 /UV/ TiO_2 降解过程中的作用主要有以下 3 点:

(1) O_3 是一种强氧化剂,可直接氧化有机物,可以被 254nm 紫外灯激发和空气中微量的水反应产生羟基自由基,从而降解有机物,反应式如下^[14]:



由此可见,在臭氧/光催化方法中,存在的臭氧/紫外作用机理可以降解有机物.

(2) 臭氧还可以替代氧气参与光催化还原过程,吸附在催化剂表面的臭氧可以形成活性物种羟基自由基,从而促进有机物的降解.吸附在催化剂表面的 O_3 发生如下反应^[15]:



同时过量的臭氧对催化剂表面的羟基有一定的消除作用^[13].



正己烷臭氧/光催化过程中的降解与臭氧/紫外过程中的降解相对于臭氧浓度均为一级反应,且不符合 L-H 模型,说明臭氧在此降解过程中主要是臭氧/紫外的作用.随着臭氧投加量的增加,正己烷臭氧/光催化反应速率比其臭氧/紫外的反应速率增加得要慢一些,说明在正己烷臭氧/光催化降解过程中,过量的臭氧消耗了催化剂表面的羟基自由基,使得其降解速率增大趋势减缓.相对于正己烷浓度其

光催化和臭氧/光催化可以用 L-H 模型进行很好的拟合,对比 L-H 模型中光催化及臭氧/光催化吸附速率常数及反应速率常数发现:臭氧/光催化中正己烷的吸附速率常数小于光催化吸附速率常数,说明臭氧在臭氧/光催化过程中与正己烷分子发生竞争吸附。但是正己烷在臭氧/光催化中的反应速率仍然高于光催化的反应速率,这是因为臭氧的加入虽然会与正己烷发生竞争吸附,但它在臭氧/光催化降解过程中具有其在臭氧/紫外中的作用,即为反应提供了活性基团,从而导致臭氧/光催化过程中正己烷的反应速率常数要大于其在光催化过程中反应速率常数。综合作用的结果是正己烷在臭氧/光催化中的反应速率更大一些。有关臭氧在气相臭氧/光催化降解过程中的作用还在进一步的研究中。

TiO₂/UV:

$$k = 86.21 \text{ mg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{min})^{-1}$$

$$K = 5.079 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$$

O₃/TiO₂/UV:

$$k = 112.4 \text{ mg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{min})^{-1}$$

$$K = 4.169 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$$

3 结论

(1) 正己烷初始浓度对降解率有影响,在这 3 个过程中正己烷的降解率均随初始浓度的增加而减小。动力学表明相对于初始浓度,正己烷的光催化及臭氧/光催化反应符合 L-H 模型,对于臭氧/紫外过程用 L-H 模型不能得到较好的拟合。

(2) 正己烷在光催化及臭氧/光催化中的降解速率随着气体流量的增加而增大,其增加趋势日益平缓。流量对正己烷臭氧/紫外过程中降解速率影响不大。

(3) 水蒸气浓度对正己烷臭氧/紫外、光催化及臭氧/光催化这三种方法的降解有一定的影响,其趋势都是随着水蒸气浓度的增加,其反应速率均为先增大后减小,有一最佳的水蒸气浓度值。

(4) 正己烷在臭氧/光催化及臭氧/紫外中的降解相对于臭氧投加量是一级反应,臭氧在臭氧/光催化过程中主要是臭氧/紫外的作用。随着臭氧投加量的增加,臭氧/光催化过程中过量的臭氧对催化剂

表面的羟基具有消除作用。

参考文献:

- [1] Alberici R M, Wilson F Jardim. Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase Using Titanium Dioxide[J]. Appl. Catal. B: Environ., 1997, **14**: 55 ~ 68.
- [2] Larson S A, Falconer J L. Initial Reaction Steps in Photocatalytic Oxidation of Aromatics[J]. Catalysis Letters, 1997, **44**(1, 2): 57 ~ 6.
- [3] 梁夫艳, 张彭义, 余刚, 陈中颖. 气相中甲苯的臭氧-光催化降解[J]. 环境科学, 2002, **23**(6): 17 ~ 21.
- [4] VanOsdell D W. ASHRAE Transactions, 1994, **100**: 511.
- [5] Shang J, Du Y G, Xu Z L. Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂[J]. Chemosphere, 2002, **46**: 93 ~ 99.
- [6] Shang J, Du Y G, Xu Z L. Kinetics of gas-phase photocatalytic oxidation of heptane over TiO₂ React[J]. Kinet. Catal. L., 2002, **75**(2): 259 ~ 265.
- [7] Wang K H, Hsieh Y H, Lin C H, Yu C. The study of the Photocatalytic degradation kinetics for dichloroethylene in vapor phase[J]. Chemosphere, 1999, **39**: 1371 ~ 1384.
- [8] Wang K H, Hsieh Y H, Lin C H. The kinetic of Photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, **17**: 313 ~ 320.
- [9] Suzuko Y, Satoru T, Hidekazu T. Kinetic studies of oxidation of ethylene over a TiO₂ photocatalyst[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, **121**: 55 ~ 61.
- [10] Obee T N. Photooxidation of subparts-per million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**: 3578 ~ 3584.
- [11] Obee T N, Brown R T. TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene[J]. Environ. Sci. Technol., 1995, **29**: 1223 ~ 1231.
- [12] 陈中颖, 余刚, 张彭义, 蒋展鹏. 碳黑改性 TiO₂ 薄膜光催化剂的结构性质[J]. 环境科学, 2002, **23**(2): 55 ~ 59.
- [13] Shen Y S, Ku Y. Decomposition of gas-phase trichloroethene by UV/TiO₂ process in the presence of ozone[J]. Chemosphere 2002, **46**: 101 ~ 107.
- [14] Haag W R, Johnson M D. Direct Photolysis of Trichloroethene in Air: Effect of Cocontaminants, Toxicity of Products, and Hydrothermal Treatment of Products[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, **30**: 414 ~ 421.
- [15] Sanchez L, Peral J, Domenech X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozone Appl[J]. Catal. B: Environ., 1998, **18**: 59 ~ 65.