

結合臭氧與二氧化鈦光催化程序 降解氣相甲苯

Ozone-assisted Photocatalytic Degradation of Gaseous Toluene

張秋萍* Chiu-Ping Chang

吳忠鴻 Jhong-Hong Wu

元培醫事科技大學環境工程衛生系

Department of Environmental Engineering and Health Yuanpei University of Medical and Technology

摘要：光催化氧化程序是控制揮發性有機物的技術之一，但是光催化氧化程序在實際運用上仍然存在一些問題，例如：觸媒的不可逆毒化與污染物降解效率低，而在光催化氧化程序加入臭氧可以減緩觸媒的毒化與增加污染物降解效率。本研究以 Degussa P25 二氧化鈦結合紫外光與臭氧降解氣相甲苯。研究顯示臭氧加入光催化程序確實可以減緩觸媒的毒化現象，進而降低甲苯殘餘率；隨著臭氧濃度越高，甲苯殘餘率越低，當臭氧濃度從零增至 200 ppm，反應 60 分鐘甲苯殘餘率從 89% 降至 8%。進流甲苯濃度越高，甲苯殘餘率越高，當進流甲苯濃度從 25 ppm 增至 150 ppm，甲苯殘餘率從 4% 增至 79%；流量越高，甲苯殘餘率越高，但從反應速率來看，流量越高，反應速率越快。甲苯礦化率隨著反應時間增加而降低，從反應 5 分鐘的 80% 降至 120 分鐘的 58%。從反應開始至 120 分鐘，臭氧殘餘率皆趨近於零，顯示臭氧加入光催化氧化程序可以提高甲苯氧化速率，且不會有臭氧殘餘，造成二次污染。

關鍵字：光觸媒、臭氧、光催化、甲苯、礦化

Abstract: The photocatalytic oxidation (PCO) is one of the technology for the control of volatile organic compounds. However, its application has been greatly prohibited by the deactivation of photocatalyst and low efficiency. Ozone-enhanced photocatalytic oxidation process can avoid the deactivation of photocatalyst and improve the PCO rate. In this study, the enhanced-performance of the ozone-enhanced PCO on toluene destruction was evaluated. The toluene residual rate decreased with increasing ozone concentration. An increase in inlet toluene concentration led to an increase in toluene residual rate. The toluene residual rate increased as flow increased. The mineralization rate of toluene decreased with reaction time. The ozone was no residual in outlet flow.

Keywords: photocatalyst, ozone, photocatalysis, toluene, mineralization

* Corresponding author



1. 前言

甲苯是一種澄清、無色的液體，具有明顯的味道，常與苯(benzene)、二甲苯(xylene)添加到汽油中。甲苯的途很廣可為製造塗料、塗料稀釋劑、指甲油、漆器、黏著劑和橡膠，也可用於印刷與皮革鞣製過程等(行政院環境保護署網站)。光觸媒是目前解決環境污染的一種技術，光觸媒為照射特定光源之後，可產生反應的觸媒，運用氧化還原反應，分解及淨化大氣中之有害物質。TiO₂ 為最常使用之光觸媒，具有活性高、良好的化學與物理安定性、無害、無毒及價格便宜等優點(Fujishima et. al., 1999)。

光催化氧化法降解揮發性有機物是發展最快與最廣泛使用的控制技術，但是仍然存在一些問題，例如：觸媒的毒化、電子與電洞的在結合與效率低；而在光催化過程加入臭氧可以避免觸媒的毒化與增加降解效率。(Huang and Li., 2011)。Yu 與 Lee(2007)以臭氧輔助光觸媒甲苯，甲苯濃度低於 2 ppm 幾乎完全礦化為 CO₂ 與 H₂O，當甲苯濃度增加至 3 ppm，發現副產物的累積會抑制 TiO₂/UV/O₃ 效果。Zhang(2004)等人以 TiO₂/UV/O₃ 處理正己烷，流量越高正己烷反應速率越快，但流量高於 12 L/min 反應速率則無明顯增加。Hong 等人(2007)以甲醛為處理對象，在高流量(7000 mL/min)，TiO₂/UV/O₃ 比 TiO₂/UV 高約 2 倍之甲醛降解率。Huang 等人(2009)以自製觸媒 TiO₂/H-ZSM-5 處理乙醛，乙醛降解率隨著空間速度增加而降低，隨著臭氧濃度增加而增加。Huang 和 Li(2011)研究發現光催化氧化過程添加臭氧可以將甲苯轉化率從 12%提高至 96%。Huang 等人(2011)研究結合光催化與臭氧去除乙醛，發現臭氧濃度越高乙醛轉化率越高；另外進流氣體流量越大，乙醛轉化率越低，另一方面進流氣體流量越大單位時間處理量越大，但是流量大於 40 mL/min 後，單位時間處理量反而降低。Lu 等人(2012)的研究中發現光催化過程中添加臭氧，隨著臭氧濃度增加 1,2 二氯苯(1,2 dichlorobenzene)轉化率也隨之增加，但是當臭氧濃度大於 165 ppm 則轉化率下降。

本研究以光催化程序結合臭氧降解氣相甲苯，探討臭氧濃度、甲苯濃度與流量對臭氧輔助光催化降解氣相甲苯之效果。

2. 材料與方法

實驗設備配置如圖 1，以採樣袋配製適當濃度之甲苯(SIGMA-ALDRICH, 99.7%)氣體，再以採樣泵(SENSIDYNE, LFS-113D)抽取適當的甲苯氣體注入管線中；另一端利用質量流量計(Burkert, 3.0 NL / min)控制適量空氣進入電漿反應器，產生臭氧後，再注入管線中，兩者混合後以三向閥調整氣體流向，待混合氣體濃度穩定，混合氣體會經由管線進入光催化反應器氣流進口，氣體與觸媒接觸經由 UV 光照射後，由氣流出口排出，以氣密針取樣並以氣相層析儀(GC CHINA CHROMATOGRAPHY 9800)分析甲苯濃度，另外氣流出口之尾氣進入霍氏紅外線吸收光譜儀(FTIR, BRUKER TENSOR 27)進行 O₃、CO₂ 濃度之分析。

光催化反應器為一玻璃環管狀柱塞流式反應器(圖 2)，由外管、內管構成，反應器長度為 30 cm；反應器外管管徑 4.5 cm，0.2 g 之二氧化鈦(Degussa P25)觸媒塗覆於外管之內壁上，觸媒塗覆面積為 423.9 cm²；反應器內管管徑 3.0 cm，內部放置紫外燈，紫外光波長為 352 nm。

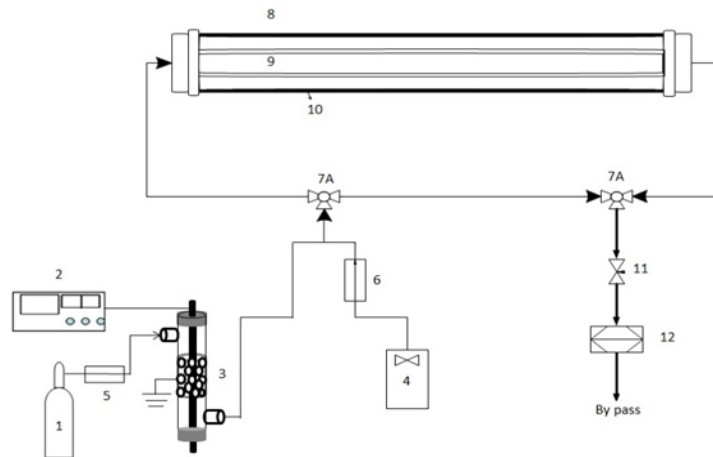
甲苯殘餘率、甲苯礦化率與臭氧殘餘率之計算方式如(1)-(3)式。



$$\text{甲苯殘餘率} = \frac{\text{甲苯進流濃度} - \text{甲苯出流濃度}}{\text{甲苯進流濃度}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{甲苯礦化率} = \frac{\text{二氧化碳出流濃度}}{7 \times \text{甲苯進流濃度}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{臭氧殘餘率} = \frac{\text{臭氧進流濃度} - \text{臭氧出流濃度}}{\text{臭氧進流濃度}} \times 100\% \quad (3)$$



1. 空氣鋼瓶 2. 交流高壓能源產生器 3. 非熱電漿反應器 4. 氣相甲苯採樣袋 5. 質量流量控制器
6. 抽氣泵 7. 三向閥(A、B) 8. 光催化反應器 9. 紫外燈管 10. TiO₂ 薄膜 11. 取樣口 12. FT-IR

圖 1 光催化反應系統設備圖

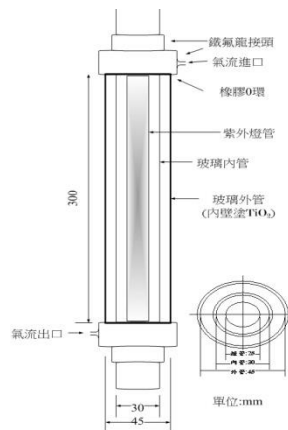


圖 2 光催化反應器

3. 結果

3.1 臭氧濃度的影響

圖 3 為臭氧濃度對光催化甲苯之影響，實驗結果呈現未添加臭氧的條件下，雖然在反應 5 分鐘時甲苯殘餘率趨近於零，但在反應 10 分鐘後甲苯殘餘率快速增加，反應 60 分鐘後甲苯殘餘率增至 89%；顯示二氧化鈦光催化甲苯過程，二氧化鈦活性逐漸降低，證實觸媒毒化現象。隨著添加的臭



氧濃度增加，甲苯殘餘率也隨之下降，以臭氧濃度 200 ppm 效果最佳，反應 35 分鐘後甲苯殘餘率才開始上升，反應 60 分鐘後甲苯殘餘率為 8%；其次為臭氧濃度 150 ppm，在反應 25 分鐘後甲苯殘餘率開始上升，反應 60 分鐘後殘餘率為 33%。臭氧濃度 50 ppm 效果最差，5 分鐘後甲苯殘餘率快速上升，實驗 60 分鐘甲苯殘餘率為 66%。由此可知，臭氧結合二氧化鈦光催化程序可以明顯提升甲苯降解效率，進而減緩觸媒毒化之現象。在 Huang 等人(2011)研究的也有類似的結果，結合光催化與臭氧去除乙醛，隨著臭氧濃度越高乙醛轉化率越高。臭氧與光催化的協同作用是由於臭氧可以取代氧氣成為電子接受者，而產生具有強氧化力的氫氧游離基(4-6 式)，進而氧化甲苯，提升甲苯降解效率。(Huang and Li, 2011)

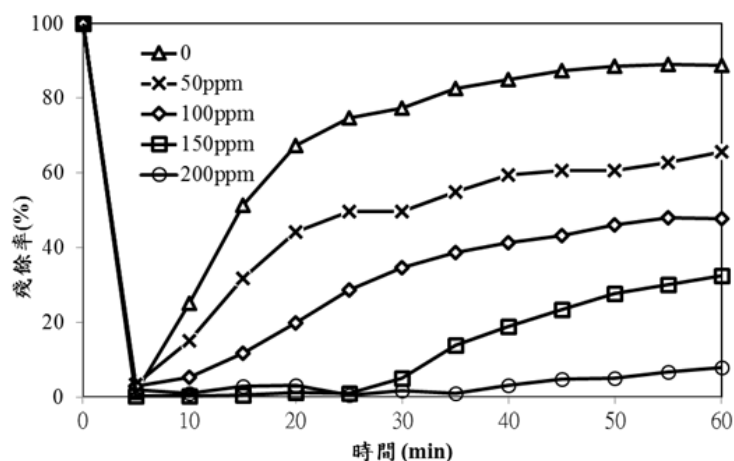
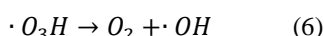
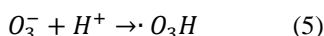
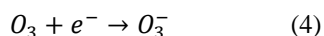


圖 3 臭氧濃度對光催化結合臭氧分解甲苯之影響
(甲苯濃度:50 ppm，流量 1000 mL/min)

3.2 進流甲苯濃度影響

圖 4 為進流甲苯濃度對甲苯殘餘率影響，隨著甲苯進流濃度越高甲苯殘餘率也隨之增加。進流甲苯濃度為 100、150 ppm，5 分鐘時殘餘率最低，分別為 12%與 39%，5 分鐘後殘餘率上升，25 分鐘後殘餘率趨近穩定，反應 60 分鐘時殘餘率分別為 71%與 79%。進流甲苯濃度為 50 ppm，反應 25 分鐘時殘餘率為 0%，25 分鐘後開始上升，反應 60 分鐘時殘餘率為 34%。進流甲苯濃度為 25 ppm，反應 5 分鐘時已趨近穩定，直至反應 60 分鐘時殘餘率為 4%。



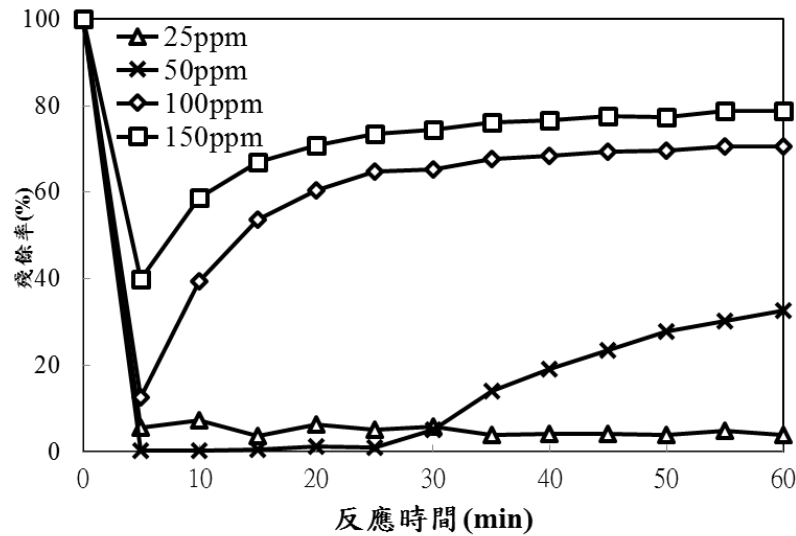


圖 4 甲苯進流濃度對光催化結合臭氧分解甲苯之影響
(臭氧濃度:150 ppm，流量 1000 mL/min)

3.3 流量對臭氧結合光催化程序分解甲苯之影響

圖 5 為流量對臭氧結合光催化甲苯影響，實驗結果顯示流量越低甲苯殘餘率越低；當流量為 500 mL/min 時，甲苯殘餘率有最佳表現，反應時間從 0 到 60 分鐘，甲苯殘餘率都約為 0%。其次為流量 1000 mL/min，在反應 30 分鐘，甲苯殘餘率開始上升，反應 60 分鐘時甲苯殘餘率為 22%。流量大於等於 1500 mL/min，在反應 5 分鐘後，甲苯殘餘率即隨著反應時間的增加而增加，在約 35 分鐘後，甲苯殘餘率趨於穩定。表 1 為不同流量反應 60 分鐘，甲苯的反應速率，從中可看出流量越高反應速率越快。Huang 等人(2011)研究也觀察到結合光催化與臭氧去除乙醛，進流氣體流量越大，乙醛轉化率越低，另一方面進流氣體流量越大單位時間處理量越大。原因為異相催化反應有兩個速率限制因子，一為質量傳輸，另一為觸媒表面反應，當流量越高，則質量傳輸越快，所以反應速率隨著流量上升而增加。

3.4 反應過程甲苯殘餘率與礦化率及臭氧殘餘率之變化

圖 6 為光催化結合臭氧反應過程甲苯殘餘率與礦化率及臭氧殘餘率之變化。甲苯進流濃度 50 ppm，臭氧濃度 150 ppm，反應開始至 25 分鐘甲苯殘餘率趨近於 0%，反應 25 分鐘後甲苯殘餘率逐漸上升，反應 60 分鐘後上升趨勢緩慢，反應 120 分鐘殘餘率為 41%。從反應開始至 25 分鐘甲苯礦化率約為 80%，反應 30 分鐘甲苯礦化率逐漸下降，反應 120 分鐘礦化率為 58%。從甲苯殘餘率與礦化率可以看出反應開始至 40 分鐘，氧化的甲苯礦化的比例約 80%，隨著反應時間增加，氧化的甲苯礦化的比例也隨之上升，當反應時間 120 分鐘，氧化的甲苯礦化的比例為 98%。實驗 120 分鐘臭氧殘餘率都趨近於 0，表示殘餘臭氧濃度很低，不至於因臭氧排出造成對環境之影響。



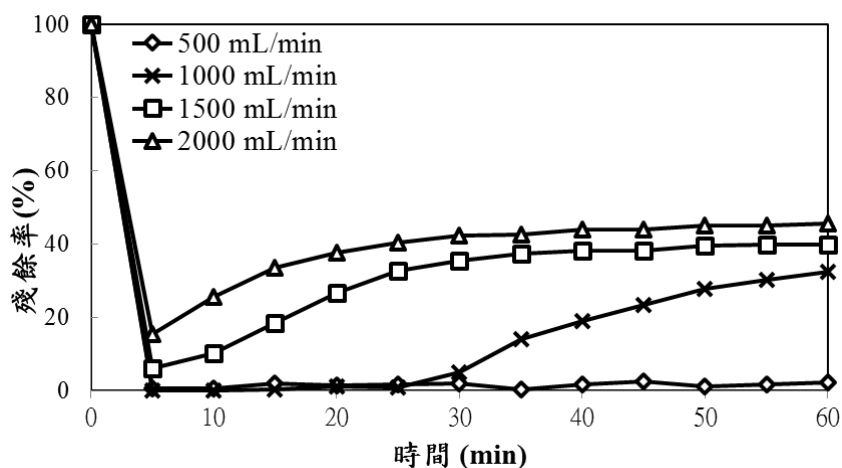


圖 5 流量對光催化結合臭氧分解甲苯之影響
(甲苯濃度:50 ppm，臭氧濃度:150 ppm)

表 1 反應 60 分鐘時之甲苯反應速率

流量(mL/min)	500	1,000	1,500	2,000
反應速率(μ g/min)	92.9	126.5	169.5	204.6

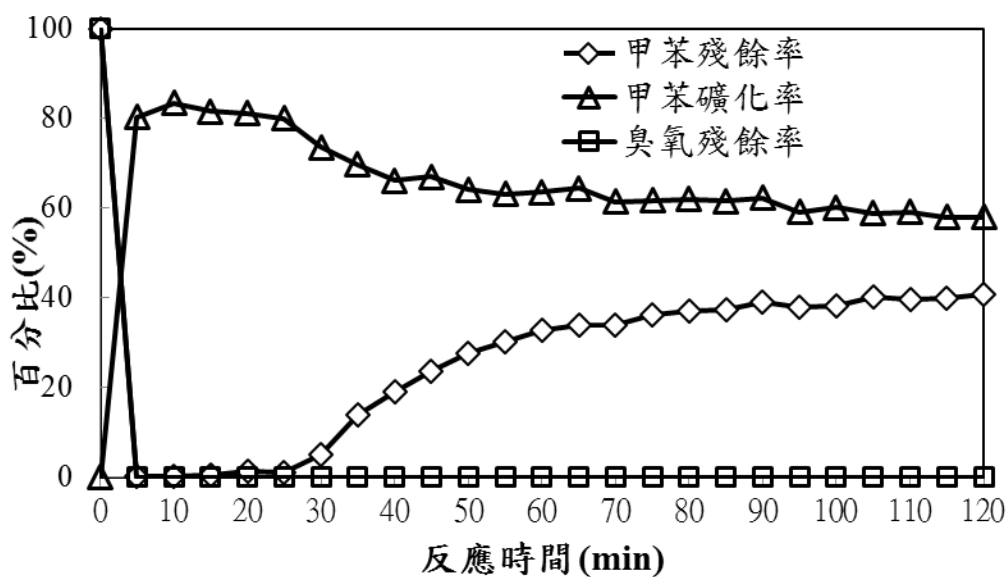


圖 6 反應過程甲苯殘餘率與礦化率及臭氧殘餘率之變化
(臭氧濃度:150 ppm，甲苯濃度: 50 ppm，流量 1000 mL/min)



4. 結論

研究顯示以臭氧輔助光催化降解氣相甲苯可以有效提升甲苯降解效率，減緩觸媒毒化；隨著添加臭氧濃度越高，甲苯殘餘率越低。隨著進流甲苯濃度增加，甲苯殘餘率越高，進流甲苯濃度 25 ppm 時，甲苯降解率高，所以觸媒毒化現象不明顯。進流流量越大，甲苯殘餘率越高；另外隨著進流流量增加甲苯反應速率也隨之增加。隨著反應時間增加，因觸媒毒化之現象，甲苯殘餘率隨之增加，甲苯礦化率也隨之降低，而在反應過程中，出流氣體中臭氧殘餘率趨近於零，顯示以臭氧輔助光催化降解氣相甲苯，並不會因臭氧殘留造成二次污染的問題。

參考文獻

- [1] 行政院環境保護署，
<http://www.epa.gov.tw/ch/aioshow.aspx?busin=324&path=1905&guid=774d5889-59f9-4c43-9622-1d8bf2889cf3&lang=zh-tw>
- [2] Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., 『TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Application,』 BKC. Inc., Tokyo (1999).
- [3] Huang, X., Yuan, J., Shi, J., Shanguan, W., 『Ozone-Assisted Photocatalytic Oxidation of Gaseous Acetaldehyde on TiO₂/H-ZSM-5 Catalysts,』 Journal of Hazardous Materials , Vol. 171, 2009, pp. 827-832.
- [4] Huang, H., Li, W., 『Destruction of Toluene by Ozone-enhanced Photocatalysis: Performance and Mechanism,』 Applied Catalysis B: Environment, Vol.102, 2011, pp. 449-453.
- [5] Huang, X., Shi, W., Yuan, J., Shi, J., Jiang, Z., Shanguan, W., 『Synergetic Catalytic Performance of TiO₂/MCM-41 for Ozone-assisted Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde,』 Environmental Technology, Vol. 32, 2011, pp.307-316.
- [6] Lu, S., Wang, Q., Buekens, A. G., Yan, J., Li, X., Cen, K., 『Photocatalytic Decomposition of Gaseous 1,2-dichlorobenzene on TiO₂ Films: Effect of Ozone Addition,』 Chemical Engineering Journal, Vol. 195-196, 2012, pp.233-240.
- [7] Qi, H., Sun, D.Z., Chi, G.Q., 『Formaldehyde Degradation by UV/TiO₂/O₃ Process Using Continuous Flow Mode,』 Journal of Environmental Sciences , Vol. 19, 2007, pp.1136-1140.
- [8] Yu, K.P., Lee, W.M., 『Decomposition of Gas-Phase Toluene by the Combination of Ozone and Photocatalytic Oxidation Process (TiO₂/UV, TiO₂/UV/O₃, and UV/O₃),』 Applied Catalysis B:Environmental , Vol. 75, 2007, pp. 29-38.
- [9] Zhang, P., Liu, J., 『Photocatalytic Degradation of Trace Hexane in the Gas Phase with and Without Ozone Addition: Kinetic Study,』 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry , Vol. 167, 2004, pp. 87-94.

