

以紫外光/臭氧程序增進光觸媒對室內揮發性有機物去除效率之研究

余國賓¹, 李慧梅², 吳致呈¹, 楊心豪¹, 婁嘉玲³

摘要

室內空氣清淨技術中，光觸媒(Photocatalytic oxidation, PCO)對於大部份之室內揮發性有機物(VOC)之去除效率相當高，因此成為近年來發展最快且應用最廣之技術。然而，光觸媒對某些揮發性有機物如isopropyl benzene，其去除效率偏低，約只有 30%左右。過去文獻報告指出臭氧在光觸媒反應中具有正面的效應。因此在此一研究中，我們想要探討紫外光/臭氧(UV/O₃)程序對於光觸媒對室內揮發性有機物去除效率之增進效應。本研究選擇之目標污染物為toluene, *p*-xylene, *m*-xylene及mesitylene藉以了解不同之物化特性如亨利定律常數(K_H)與氫氧自由基反應常數(k_{OH})對於去除效率之影響。本研究所使用之光反應器為一長 45 cm內徑 2.5 cm 之石英管。石英管內置入塗佈有Degussa P-25 Titania 光觸媒之玻璃板。紫外光源為一 15-W, UV-C 燈管。

本研究發現，光觸媒反應之反應常數與氫氧自由基反應常數成正比，而Langmuir吸附常數(Langmuir adsorption constants) 則與亨利定律常數呈線性的正相關。toluene, *p*-xylene, *m*-xylene及mesitylene光觸媒反應之反應常數介於 1.35 至 35.6 ($\mu\text{-mole m}^{-2} \text{s}^{-1}$)之間。而臭氧對於toluene, *p*-xylene, *m*-xylene及mesitylene之光觸媒反應增進效應指標 (enhancement index) 介於 1.41×10^{-6} 至 1.80×10^{-6} ($\mu\text{-mole-m}^{-2}\text{-s}^{-1}/\text{ppb-O}_3$)之間，且與與氫氧自由基反應常數成正比。

關鍵字：光觸媒、揮發性有機物、紫外光/臭氧、增進效應、去除效率

前言

許多室內空氣污染物已被證明與室內空氣品質 (Indoor Air Quality, IAQ)的惡化有關。在這些室內空氣污染物中，揮發性有機物對於人類之健康具有不利之影響如對於中樞神經系統及內臟造成傷害因此被視為重要之課題⁽¹⁾。研究亦發現揮發性有機物在室內的長期累積與病態建築症候群有關⁽²⁾。

為了去除室內揮發性有機物，許多室內空氣清淨技術已被發展且被應用在室內環境中。基於

幾項理由，光觸媒技術為近年來發展最快且應用最廣之空氣清淨技術。光觸媒可將揮發性有機物完全分解成二氧化碳及水而非僅將其吸附於吸附質如活性碳^(3,8)。與其他氧化方式如臭氧氧化作比較，光觸媒對揮發性有機物之去除效率更高且副產物少。

然而，光觸媒對某些揮發性有機物如isopropyl benzene，其去除效率偏低，約只有 30%左右⁽⁴⁾。再者，若干有機物如toluene可能造成觸媒失活 (deactivation)，如發生觸媒失活則會造成光觸媒反應效率顯著的下降。過去文獻報告指出臭氧在光觸媒反應中具有正面的效應⁽⁵⁾。因此在此一研究中，我們想要藉由紫外光/臭氧(UV/O₃)程序增進

¹ 國立台灣大學環境工程學研究所博士班研究生

² 國立台灣大學環境工程學研究所教授

³ 國立台灣大學環境工程學研究所碩士班研究生

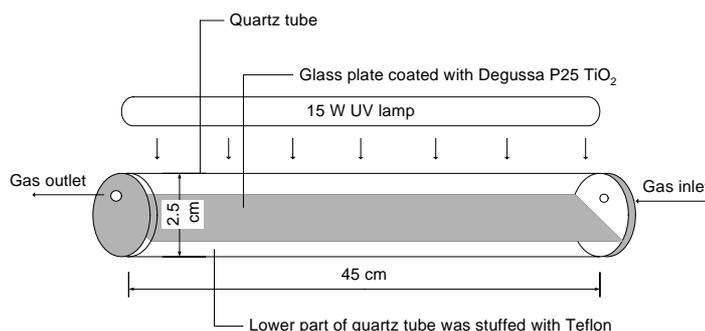
光觸媒對室內揮發性有機物去除效率，並作相關之探討。

根據過去之研究可知，影響光觸媒去除揮發性有機物之因子有觸媒之粒徑及種類、揮發性有機物物種、溫溼度、光源波長及光照強度等。而根據化學反應工程之原理可知，光反應器之效率與光觸媒表面積與反應器體積比率、氣體流率、氣體停留時間等等有關。考慮以上之因素，我們選擇石英管作為光反應器之材質以減少紫外光之吸收。本研究選擇之目標污染物為 toluene, *p*-xylene, *m*-xylene 及 mesitylene 藉以了解不同之物化特性如亨利定律常數(K_H)與氫氧自由基反應常數(k_{OH})對於去除效率之影響。Toluene 常被用作油漆、面漆、接著劑、墨水及清潔劑之溶劑。*p*-Xylene 及 *m*-xylene 亦常被用作油漆、面漆之溶劑。Mesitylene 之用途則與二甲苯(xylenes)類似。研究探討不同氣體流率、揮發性有機物物種及濃度、臭氧濃度對去除效率之影響。臭氧對於光觸媒反應增進效應則以效應指標(enhancement index)作為評估指標。

研究方法

實驗所使用之光反應器為一長 45 cm 內徑 2.5 cm 之石英管。一長 43 cm 寬 2.5 cm 之玻璃板置於其中，其表面塗佈 Degussa P-25 Titania 光觸媒，塗佈密度為 0.0818 mg/cm^2 。石英管下半部以鐵氟龍(Teflon)材質填充，光反應器之構造圖如圖一所示。紫外光光源為一 15 瓦，UV-C (主要波長為 254 nm) 長 45 cm 之燈管(Philips)，其作用在於激發光觸媒反應。研究所選擇之揮發性有機物物種為 toluene (Assay 99.7 %, Riedel-deHaën), *p*-xylene (Assay $\geq 98\%$, J.T. Baker) *m*-xylene (Assay $\geq 98\%$, Fluka), and mesitylene (Assay $\geq 98\%$, Fluka)。揮發性有機物之蒸氣以毛細擴散管(Diffusion Vials, VICI)產生，其產生濃度以溫度及氣體流量控制之。實驗系統之相度溼度以乾濕空氣之混合比例來控制。光反應器之溫度以恆溫箱(DENG TNG Instruments Co., Ltd)控制之，其溫度控制在

$25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。實驗系統之溫溼度以一溫溼度計(Hygromer A2 & 100A)監控之。光反應器之入口及出口之氣體以填充 Tenax TA (60/80 mesh) 之不鏽鋼(SUPELCO)進行採樣，採樣完成之採樣管後再以熱脫附儀(TEKMAR 6000 Aero trap Desorber)脫附後注入氣相層析儀(GC-FID, HP5890 series II)分析。光反應器之入口及出口之臭氧濃度以臭氧分析儀(Ozone Analyzer Model 400A, API Inc.)監測之。



圖一、光反應器之構造圖

結果及討論

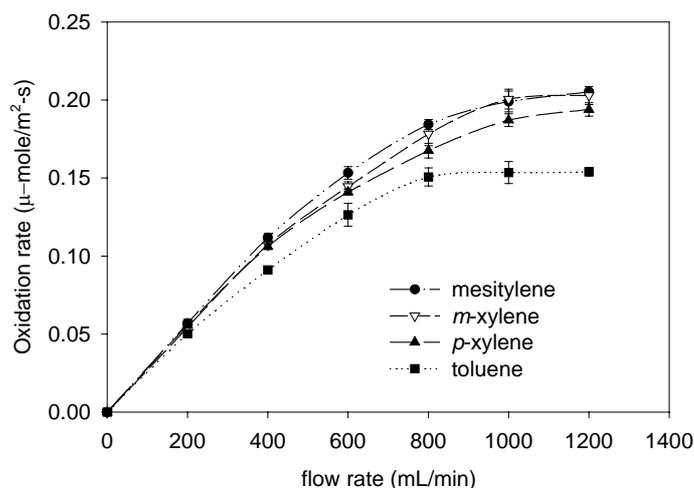
氣體流率之影響

圖二為不同氣體流率下，光觸媒對揮發性有機物之反應速率(apparent rate)。揮發性有機物之反應速率可以下表示：

$$r = (C_{in} - C_{out})Q / A \quad (1)$$

其中： C_{in} 及 C_{out} 為入口及出口之揮發性有機物濃度， Q 為氣體流率， A 為觸媒塗佈面積。實驗分別在以 5 ppm 濃度之 toluene, *p*-xylene, *m*-xylene, 及 mesitylene 進行。在異相觸媒反應中，反應速率由氣相之質傳速率及觸媒表面反應速率決定之。圖二顯示，揮發性有機物之反應速率在低流率時(0—800 mL/min)隨氣體流率增加而增加。因此，此時所觀察到之反應速率反映的是氣相質傳的速率 (i.e. diffusion controlling)。在高流率時(>1000 mL/min) 反應速率並不隨氣體流率變化而有明顯改變。此時，氣相質傳速率較觸媒表面反應速率快，因此所觀察到之反應速率為實際觸媒表面反

應速率(i.e. reaction controlling)。為了減少質傳之影響，以下實驗選擇在 1200 mL/min 進行。



圖二、氣體流率對光觸媒反應速率之影響 (50% 相對溼度，紫外光 $45 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ UV-C)

揮發性有機物濃度之影響

在不同濃度之揮發性有機物的光觸媒反應速率如圖三所示(相對溼度為 50%，絕度溼度 = 15170 ppm)。實驗結果符合雙分子表面反應之 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模式，該模式如下式所示：

$$r = k \frac{K_1 C_{VOC}}{(1 + K_1 C_{VOC} + K_2 C_w)} \times \frac{K_4 C_w}{(1 + K_3 C_{VOC} + K_4 C_w)} \quad (2)$$

其中 r 為反應速率 ($\mu\text{-mole m}^{-2} \text{s}^{-1}$)， k 為反應速率常數 ($\mu\text{-mole m}^{-2} \text{s}^{-1}$)， K_1 ， K_2 ， K_3 ，及 K_4 為 Langmuir 吸附常數 (Langmuir adsorption constants) (ppm^{-1})， C_{VOC} 為揮發性有機物濃度 (ppm)， C_w 為絕對溼度 (ppm)。數據的回歸是以最小平方方法進行。回歸的曲線如圖三所示，回歸所得之數據如表一及表二所示。光觸媒反應中之氧化劑及還原劑為紫外光激發之電洞(h^+)及電子。在溼度存在之情況下，電洞會將由水解離之 OH^- 陰離子氧化成氫氧自由基 (hydroxyl radicals, $\text{OH}\cdot$)。一般相信，光觸媒反應中，氫氧自由基是攻擊揮發性有機物的主要氧化物質^(6, 7, 9)。因此，光觸媒反應之速率常數(k)應該會與氫氧自由基反應速率常數(k_{OH})成正比。如圖四(a)所示，光觸媒反應速率與氫氧自由基反應速率常數成線性的正

相關， R^2 值為 0.932。類似結果在其他的研究及其他的揮發性有機物物種亦曾被發現⁽¹⁰⁾。

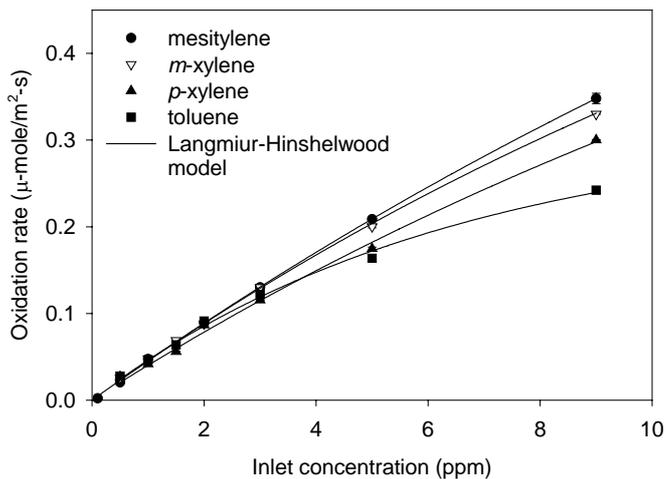
研究已證明在溼度存在之情況下，二氧化鈦表面會被氫氧基化 (hydroxylated) 產生氫氧基 (hydroxyl group)⁽¹³⁾。水分子可藉由氫鍵的生成而吸附在這些氫氧基上。藉著 $\text{OH}\cdots\pi$ 電子之交互作用，toluene 亦可被吸附在這些氫氧基上。由於具有相似的化學結構，推測 $\text{OH}\cdots\pi$ 電子之交互作用亦發生在 *p*-xylene, *m*-xylene 及 mesitylene 之吸附上。由於水分子與揮發性有機物均吸附在相同之氫氧基上，因此發生競爭吸附之現象。水分子與揮發性有機物競爭吸附之激烈程度決定於吸附的相對鍵能 (relative bonding energies)⁽¹³⁾。由本研究結果發現 Langmuir 吸附常數 (該常數表示吸附與脫附之速率比) 隨著亨利定律常數 (K_H) 增加而增加，如表二及圖五所示。這個結果顯示：亨利定律常數越低的揮發性有機物其吸附的相對鍵能越低。因此，亨利定律常數可作為競爭吸附優勢之指標。競爭吸附之程度亦可由觀察圖三曲線之曲率而得之，其次序為 toluene > *p*-xylene > *m*-xylene > mesitylene。

表一、Table 1. 氫氧自由基反應速率常數(k_{OH})與光觸媒反應之速率常數(k) (溫度 298 K，相對溼度 50%，紫外光強度 $45 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ UV-C)

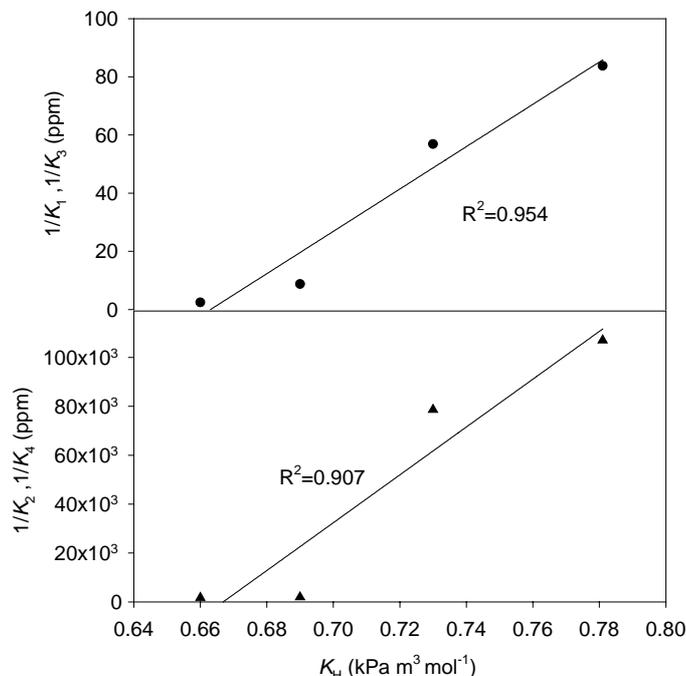
VOC	$k_{\text{OH}} \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3/\text{molecule}\cdot\text{s}$)	k ($\mu\text{-mole m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Toluene	5.96	1.35
<i>p</i> -Xylene	14.3	3.60
<i>m</i> -Xylene	23.6	19.7
Mesitylene	57.5	35.6

表二、Langmuir 吸附常數與亨利定律常數 (K_H)

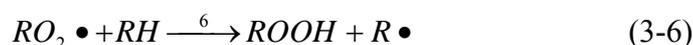
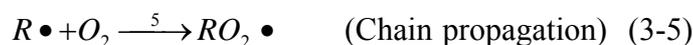
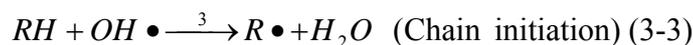
VOC	K_H ($\text{kPa m}^3 \text{mol}^{-1}$)	K_1, K_3 (ppm^{-1})	K_2, K_4 (ppm^{-1})
toluene	0.66	0.409	5.88×10^{-4}
<i>p</i> -xylene	0.69	0.114	5.14×10^{-4}
<i>m</i> -xylene	0.73	0.0176	1.27×10^{-5}
mesitylene	0.78	0.0119	9.36×10^{-6}



圖三、揮發性有機物濃度與反應速率之關係 (氣體流率 1200 mL/min, 溫度 298 K, 相對溼度 50% 紫外光強度 $45 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ UV-C)



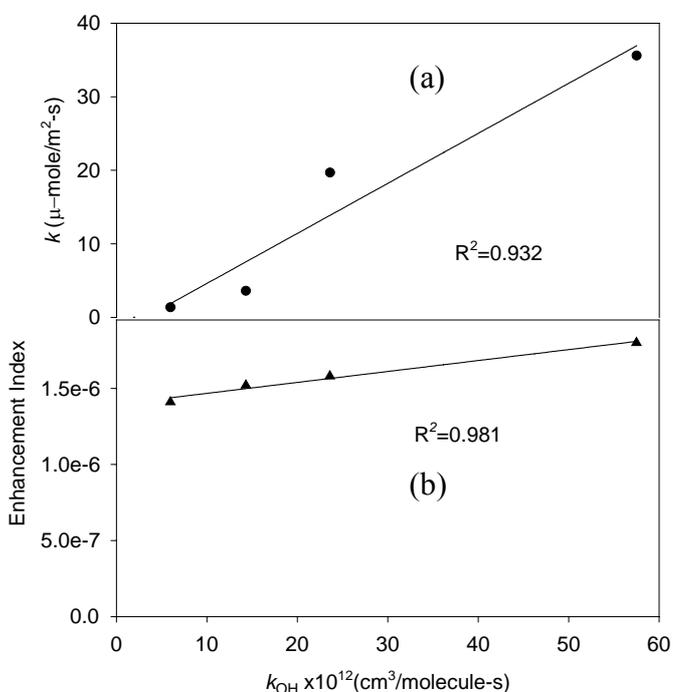
圖五、Langmuir 吸附常數與亨利定律常數(K_H) 關係圖



氫氧自由基產生步驟生成之 $OH \cdot$ 自由基具高反應性為主要之氧化劑。此反應的速率方程式可以 Pseudo-steady-state approximation (PSSA) 之方法處理此一系列反應式中之反應中間產物而獲得之。PSSA 假設反應中間產物之壽命短，濃度低，其生成速率近似於消耗速率，可將其濃度視為定值。以 PSSA 處理反應之中間產物 $O(^1D)$ 、 $OH \cdot$ 、 $R \cdot$ 及 $RO_2 \cdot$ 可得揮發性有機物(RH)之反應速率如下式所示：

$$\frac{d[RH]}{dt} = - \frac{4k_3k_1k_2[O_3][RH][H_2O]}{\{(k_3+k_4)[RH]+k_7\}(k_2[H_2O]+k_8[M])} \quad (4)$$

其中 $k_1 \sim k_8$ 為方程式(3-1~8)之反應速率常數。根據(4)式氣相中之揮發性有機物反應速率與臭氧濃度成正比關係，因此本研究定義臭氧濃度與反



圖四、(a) 氫氧自由基反應速率常數(k_{OH})與光觸媒反應之速率常數(k)關係圖 (b) 氫氧自由基反應速率常數(k_{OH}) vs. enhancement index.

臭氧濃度之影響

圖六之實驗結果顯示臭氧對於光觸媒反應之影響。在臭氧存在及紫外光照射下光反應器內會產生一連串的紫外光/臭氧連鎖反應 (UV/ O_3 chain reaction) 如以下所示^(11, 12)：



應速率關係圖(圖六)中之斜率為臭氧之增進效應指標(enhancement index of ozone)。本研究測得之指標(單位為 $\mu\text{-mole}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}/\text{ppb}\cdot\text{O}_3$)結果如表三所示。和光觸媒反應速率常數一樣，臭氧之增進效應指標與氫氧自由基反應速率常數亦呈線性之正相關，其 R^2 值為0.981(見圖四(b))。不同揮發性有機物物種之反應速率之增進因子(%)如表三所示。其中mesitylene的反應速率之增進因子最大與 k_{OH} 之次序符合。Toluene之增進效應指標較 p -xylene、 m -xylene小，但是toluene之增進因子較 p -xylene、 m -xylene大。這是因為在無臭氧狀態時， p -xylene及 m -xylene之光觸媒反應速率(0.0483 and $0.0493 \mu\text{-mole m}^{-2}\text{s}^{-1}$)較toluene($0.0394 \mu\text{-mole m}^{-2}\text{s}^{-1}$)高，而臭氧對反應速率增進因子是根據此數據計算而得。

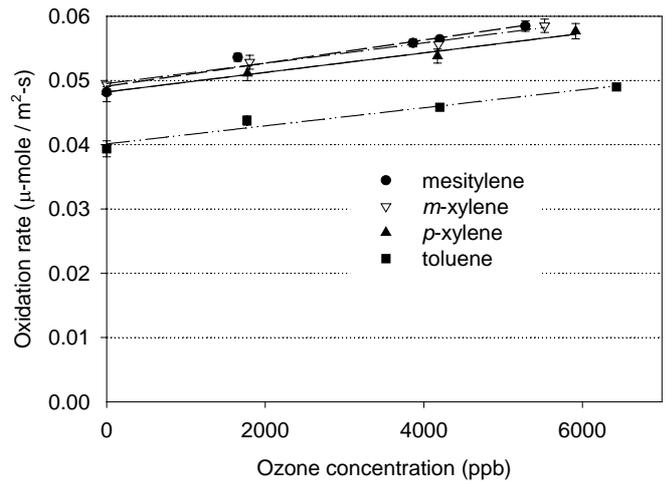
造成臭氧增進反應速率之理由是臭氧的電子親合力(2.1 eV)較氧氣(0.44 eV)高，因此，被紫外光激發到二氧化鈦之傳導帶上之電子較容易被臭氧捕獲。捕獲電子之臭氧則會形成陰離子自由基 $\text{O}_3^{\cdot-}$ ，然後迅速分解成 $\text{O}^{\cdot-}$ 自由基及氧氣(O_2)；或是與水(H_2O)反應生成氫氧自由基(OH^{\cdot})。 $\text{O}^{\cdot-}$ 及 OH^{\cdot} 自由基繼續攻擊破壞揮發性有機物進而增進整體反應速率⁽⁵⁾。

表三、 臭氧對光觸媒反應之增進效應指標

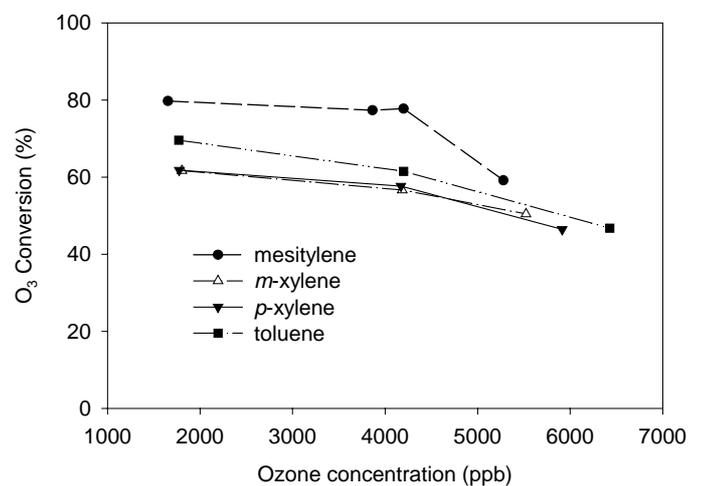
VOC	Enhancement of oxidation rate (%)		Enhancement index ($\mu\text{-mole}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}/\text{ppb}\cdot\text{O}_3$)
	Ozone concentration ($\mu\text{-mole}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}/\text{ppb}\cdot\text{O}_3$)		
	1700 ppb	4000 ppb	
Toluene	5.91	13.9	1.41×10^{-6}
p -Xylene	5.34	13.2	1.52×10^{-6}
m -Xylene	5.5	13.0	1.58×10^{-6}
Mesitylene	6.41	15.1	1.80×10^{-6}

由於臭氧亦是室內污染物的一種，在使用於室內環境時必須將其控制在一容許之濃度範圍內。結合光觸媒及紫外光/臭氧程序在不同揮發性有機物存在下，各濃度臭氧之去除效率如圖七所示。其去除效率之範圍介於 52% 至 80%之間，

且去除效率隨之臭氧濃度增加而減少。



圖六、紫外光/臭氧程序對揮發性有機物反應速率之增進效應 (溫度 298K, 相對溼度 50%, 紫外光強度 $45 \mu \text{ W/cm}^2$ UV-C)



圖七、結合光觸媒及紫外光/臭氧程序在不同揮發性有機物存在下各濃度臭氧之去除效率 (溫度 298K, 相對溼度 50%, 紫外光強度 $45 \mu \text{ W/cm}^2$ UV-C)

結論

在本研究中所觀察到的反應速率在氣體流率超過 1000 mL/min 則可忽略質傳之影響，亦及反應速率由表面反應決定之。在此一流率範圍內，光觸媒反應之動力行為可以雙分子之Langmuir-Hinshelwood模式描述之。本研究所得之光觸媒反應速率常數與 k_{OH} 成正比關係，而Langmuir吸附常數與亨利定律常數呈線性正相關。toluene、

p-xylene、*m*-xylene及mesitylene之光觸媒反應常數介於 1.35 至 35.6 ($\mu\text{-mole m}^{-2} \text{s}^{-1}$)之間。toluene、*p*-xylene、*m*-xylene及mesitylene臭氧之增進效應指標介於 1.41×10^{-6} 至 1.80×10^{-6} ($\mu\text{-mole-m}^{-2}\text{-s}^{-1}/\text{ppb-O}_3$)之間，且與 k_{OH} 成線性正相關。結合光觸媒及紫外光/臭氧程序對臭氧去除效率約介於 52%至 80%之間。本研究結果可提供作室內空氣清淨技術的相關設計及使用上之參考。

謝誌

感謝國科會及廠商利德儀器和笙歐利等提供經費及實驗設備之協助

參考文獻

1. Anderson, K., and Scott, R., *Fundamentals of Industrial Toxicology*, Ann Arbor Science, Mich., pp.21-25 (1981)
2. Repace J. L., "Indoor air pollution", *Environmental International*, 8, pp.21-36 (1982)
3. Zhao, Juan and Xudong Yang, "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review", *Building and Environment*, 30, pp.645-654 (2003)
4. Alberici R. M. and Jardim W. F., "Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, pp.58-68 (1997)
5. Pichat, P., J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, "Purification / deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO_2 photocatalysis", *Catalysis Today*, 63, pp.362-369 (2000)
6. Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th ed., John Wiley & Sons; New York, 1982, chap 17
7. Augugliaro Vincenzo, Salvatore Coluccia, Vittorio Loddo, Leonardo Marchese, Gianmario Martra, Leonardo Palmisano, and Mario Schiavello, "Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO_2 catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation" *Applied Catalysis B: Environmental*, 20, pp.15-27 (1999).
8. Maira, A. J., K. L. Yeung, J. Soria, J. M. Coeonado, C. Belver, C. Y. Lee, V. Augugliaro, "Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO_2 catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, pp.327-336 (2001)
9. Peral, José, Xavier Domènech, David F. Ollis, "Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, pp.117-140 (1997)
10. Sattler L. Melanie and Howard M. Lijiestrand, "Method for Predicting Photocatalytic Oxidation Rate of Organic Compounds", *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 53, pp. 3-12 (2003).
11. Seinfeld H. John and Spyros N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., p.147 (1998)
12. Bhowmick M. and Semmens M. J., "Ultraviolet photooxidation for the destruction of VOCs in air", *Wat. Res.*, 28(11) pp.2407- 2415 (1994)
13. Obee, T. and Robert, T. B., " TiO_2 photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene", *Environ. Sci. & Technol.*, 29, pp.1223-1231 (1995)