

УДК 544.526.5; 544.558
DOI 10.17223/24135542/11/3

М.Н. Люлюкин, Е.А. Гусаченко, Д.В. Козлов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

Ускорение реакций фотокаталитического окисления паров летучих органических соединений на TiO_2 путем применения коронного разряда и коротковолнового УФ-излучения

Фотокаталитическое окисление паров летучих органических соединений на диоксиде титана рассмотрено на примере окисления паров ацетона. В работе рассматриваются подходы к ускорению окисления за счет предобработки смеси УФ-светом с длиной волны 254 нм и обработки среды плазмой коронного разряда. Установлены особенности каждого из подходов комбинирования, продемонстрирована необходимость применения катализаторов разложения озона для представленных комбинированных подходов.

Ключевые слова: фотокатализ; окисление; летучие органические соединения; диоксид титана; оксид марганца; озон; разложение озона; коронный разряд; фотолиз.

Стремительный рост индустриализации заставляет человечество в наши дни все больше обращать внимание на экологические проблемы. Много усилий направлено на минимизацию загрязнения воздуха и воды из-за индустриальных и бытовых отходов. Тем не менее количество выбросов велико, а значит, разработка эффективных технологий контроля выбросов до сих пор является актуальной задачей.

Гетерогенное фотокаталитическое окисление (ФКО) на диоксиде титана (TiO_2) является одним из экологически чистых методов удаления молекулярных микропримесей (в частности, летучих органических соединений) из воздуха. Такой метод позволяет проводить полную минерализацию загрязнителей при обычных условиях до безопасных продуктов (CO_2 , H_2O , минеральные кислоты) при воздействии светового излучения [1, 2]. Это дает возможность использования неисчерпаемого источника энергии – солнечного света, поэтому фотокаталитическое окисление рассматривается как один из наиболее перспективных способов улучшения качества воздуха [3, 4].

Диоксид титана является полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны для анатазной модификации 3,2 эВ, а для рутильной – 3,0 эВ [5]. Для возбуждения электрона и его перевода из связанного состояния (валентная зона полупроводника) в свободное (зона проводимости), необходимо сообщить ему энергию, превышающую ширину запрещенной

зоны данного полупроводника (E_g). При проведении фотокаталитических процессов происходит использование энергии света; в контексте фотопроцессов это означает поглощение световой волны с длиной 388 нм для анатазной модификации TiO_2 , а для рутильной – 413 нм. Процессы, следующие после поглощения диоксидом титана кванта света, в настоящий момент хорошо изучены [6–9], а фотокаталитическое окисление в целом уже находится на уровне развития, позволяющем применять технологию на практике [4, 10].

Как и у остальных подходов, такой метод имеет свои ограничения. Фундаментальным ограничением скорости любых фотопроцессов является ограниченное количество инициирующих реакции квантов света. Для увеличения скорости фотопроцессов в современных исследованиях ведутся поиски воздействий, способных ускорить процессы окисления путем проведения отдельных стадий темновыми способами, т.е. без использования квантов света [11]. Увеличение скорости окисления может быть достигнуто добавлением в систему газообразных окислителей, например озона [12, 13]. В литературе также есть упоминания о возможных причинах и стадиях процесса образования реакционноспособных частиц, предположительно ответственных за ускорение фотокаталитического окисления в озонсодержащей атмосфере [13, 14].

Одним из альтернативных способов контроля загрязнения воздуха является использование нетермической плазмы, генерируемой в среде электрическими разрядами [15–17], однако применение такого способа имеет ограничение ввиду генерирования большого количества озона – побочного продукта горения разряда в кислородсодержащей атмосфере. Рассматриваются также подходы по комбинированию плазмы разрядов с фотокаталитическим окислением для повышения скорости последнего, поскольку производимый в плазме озон может положительно влиять на протекание фотокаталитического окисления в так называемой пост-плазма каталитической постановке [18–20].

Генерирование озона, помимо создания в среде плазмы, также возможно и за счет фотолиза. Так, при использовании коротковолнового УФ-света, лежащего в так называемой UVC-области (100–280 нм), кислород воздуха поглощает свет с последующим образованием молекул озона, являющегося аллотропной модификацией кислорода (цикл Чепмена). Этот процесс подобен природному и обуславливает наличие озонового слоя вокруг Земли, который поглощает большую часть солнечного излучения УФ диапазона. Таким образом, комбинирование «жесткого» UVC-излучения до стадии фотокаталитического окисления на TiO_2 может привести к ускорению последнего за счет использования озона, находящегося в обрабатываемой газовой смеси.

Цель данной работы – сравнение двух методов создания озона перед стадией фотокаталитического окисления для выявления предпочтительного с практической точки зрения способа. Модельным загрязнителем был выбран ацетон как относительно стойкое соединение, не приводящее

к дезактивации фотокатализатора и не имеющее газовых интермедиатов при фотокаталитическом окислении. Поскольку в процессе генерирования озона определенная его часть может быть не использована на стадии фотокаталитического окисления, а повышенная концентрация озона при его выходе из устройства в окружающее пространство опасна для человека, в части экспериментов в систему дополнительно помещался образец катализатора MnO_2/TiO_2 , способного стимулировать разложение озона, а также дополнительно окислять газообразные органические примеси [21]. В работе проведено сравнение применения различных подходов: фотолит, окисление в плазме коронного разряда, фотокаталитическое окисление как по отдельности, так и путем комбинирования на удаление микропримесей из воздуха в герметичной камере. Об эффективности судили как по начальным скоростям процессов окисления и скорости конверсии исходного субстрата до конечных продуктов, так и по накоплению побочных продуктов.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использовался ацетон (CH_3COCH_3 , 99,5%) производства АО «Реахим», диоксид титана TiO_2 Hombifine N «Sachtleben Chemie GmbH» 100% анатаз, $S_{БЭТ} \sim 350 \text{ м}^2/\text{г}$, шестиводный нитрат марганца $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ производства ЗАО «НПО ЭКРОС» (в качестве предшественника нанесенного оксида марганца).

Синтез катализаторов разложения озона проводили методом пропитки. Для этого исходный диоксид титана пропитывали раствором предшественника. В качестве предшественника использовали шестиводный нитрат марганца $Mn(NO_3)_2$. После пропитки полученную суспензию высушивали при 120°C в течение 12 ч, а затем прокаливали при 370°C в течение 3 ч. Температура выбрана согласно известным данным по ТГА нитрата марганца [22, 23] для гарантированного получения на поверхности диоксида титана оксида марганца (IV), известного своими свойствами каталитического разложения озона [24]. Расчетное значение содержания оксида марганца 15 вес. %. Полученное методом низкотемпературной адсорбции азота значение площади удельной поверхности по БЭТ составило $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Эксперименты по окислению паров примесей проводили в постановке, приведенной на рис. 1. В камере из оргстекла (1) объемом 404 л с вентилятором (2) для прокачки воздушной смеси размещались: блок генерирования коронного разряда (3); две УФ-лампы UVC-диапазона Heraeus GRH212T5VH/4 (5) с максимумом излучения на длине волны 254 нм для генерирования озона; восемь УФ-ламп UVA-диапазона Phillips TL 6W/05 (7) с максимумом излучения на длине волны 365 нм для проведения фотоокисления. Также в потоке газовой смеси располагались стеклотканевые носители с нанесенным фотокаталитически активным TiO_2 (6) и носители с синтезированным MnO_2/TiO_2 (8). Питание блока коронного разряда осуществлялось от источника (4) через балластное сопротивление номиналом

400 кОм, что обеспечивало стабилизацию тока короны. Концентрация паров исследуемого вещества в камере контролировалась в реальном времени ИК-спектрометром Bruker Vector 22 (11) с многопроходной газовой ячейкой объемом 0,7 л с длиной оптического пути 3,2 м (10). Для управления ИК-спектрометром и сбора данных использовался компьютер (12). Воздушная смесь подавалась из реакционной камеры в газовую ячейку через воздушный фильтр 20 мкм под действием разрежения, создаваемого насосом (9), по пластиковым воздуховодам SMC диаметром 8 мм.

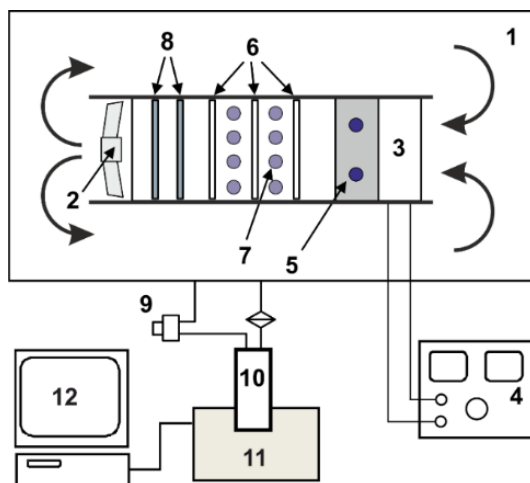


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – испытательная камера; 2 – вентилятор; 3 – блок коронного разряда; 4 – источник питания; 5 – УФ-лампы (UVC); 6 – носители с TiO_2 ; 7 – УФ-лампы (UVA); 8 – носители с $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$; 9 – мембранный насос; 10 – газовая кювета; 11 – ИК-Фурье спектрометр; 12 – ПК

Последовательность проведения эксперимента:

- введение аликвоты ацетона (100 мкл, эквивалентно концентрации 81 млн д. в рассматриваемом окружении при нормальных условиях);
- установление сорбционно-десорбционного равновесия;
- задействование отдельного или нескольких блоков воздействия.

Обработку ИК-спектров воздушной смеси осуществляли с использованием специально разработанного ПО, реализующего метод минимизации длины разностного спектра [25]. С его помощью, после вычитания из ИК-спектра газовой фазы спектра воды, проводились расчеты концентраций всех газовых компонентов смеси (исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов): ацетона, озона, CO, CO_2 и др., согласно закону Бугера–Ламберта–Бера. Вычисление концентраций компонентов по площади полос поглощения каждого из веществ проводилось с учетом индивидуальных калибровочных зависимостей. Калибровочная зависимость для озона была получена с применением йодометрического титрования согласно стандартной методике при постоянном pH 6,86 в фосфатном буфере.

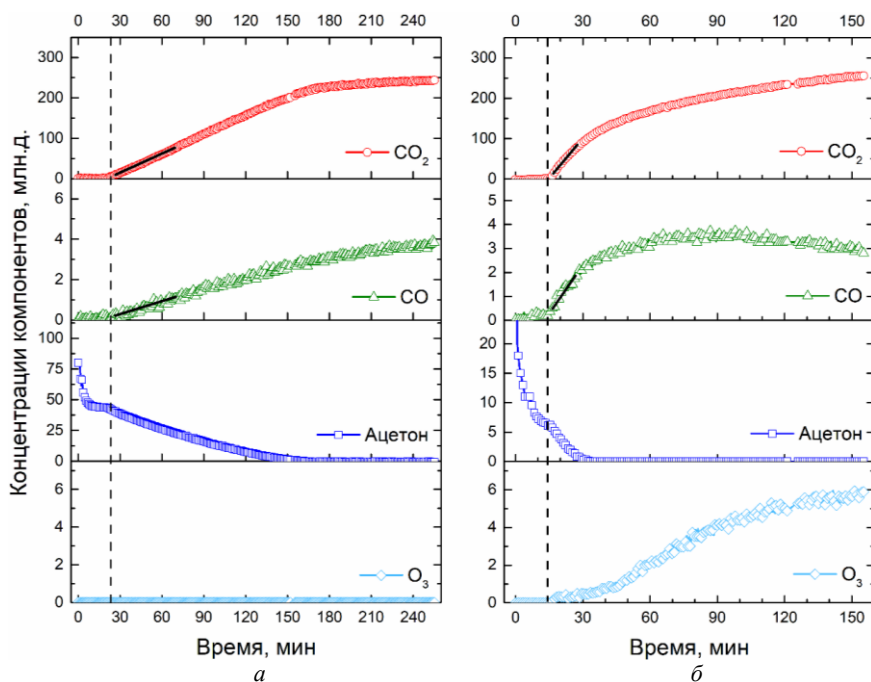


Рис. 2. Типичные кинетические кривые концентраций газовых компонентов при проведении окисления паров ацетона. *а* – отдельно фотокаталитическое окисление, *б* – фотокаталитическое окисление, совмещенное с предобработкой коротковолновым УФ-светом (UVC). Пунктирная линия соответствует началу процесса окисления, а участки линейной аппроксимации помечены отрезками

На рис. 2 приведены результаты расчетов концентраций основных компонентов в виде кинетических кривых, где по характерным изломам виден момент начала процесса окисления.

Результаты и их обсуждение

Полученные кинетические кривые для всех компонентов, аналогичные представленным на рис. 2, были обработаны на начальном участке накопления оксидов углерода для получения начальной скорости окисления (первые два столбца таблиц). Также рассматривали концентрацию озона: типичное значение, наблюдавшееся в процессе окисления субстрата в период присутствия паров субстрата в камере, и максимальное значение концентрации озона (третий столбец). Для визуализации интегральных показателей скорости очистки воздуха от молекулярной примеси использованы показатели T_{90} и $T_{уд}$ (столбцы 4 и 5), демонстрирующие время конверсии исходного субстрата до конечных продуктов на 90% от теоретически возможного значения и время удаления паров субстрата из газовой фазы. В последнем случае за пороговое значение принималась концентрация ацетона 0,5 млн д. как предельно определяемое значение с используемым оборудованием.

В табл. 1–3 представлены результаты, полученные после обработки ИК-спектров газовой смеси, разделенные по способу комбинирования. В таблицах применяются обозначения:

1. ФКО – фотокаталитическое окисление на TiO_2 под действием УФ-света с длиной волны 365 нм. В скобках указывается количество носителей с фотокаталитическим слоем (1 или 3, количество фотокатализатора на одном носителе $\sim 3,3$ г). Поскольку в экспериментальной постановке используется 2 ряда УФ-ламп, то в постановке с тремя носителями у крайних носителей освещается только одна сторона, а значит, задействованная освещением площадь фотокатализатора увеличивается в 2 раза относительно одного носителя между лампами.

2. UVC – обработка газовой смеси УФ-светом ламп с длиной волны 254 нм.

3. КР – обработка среды коронным разрядом. Указанное значение в миллиамперах указывает на стабилизированное значение тока в конкретном эксперименте.

4. $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ – указывает на использование в эксперименте носителя со слоем синтезированного катализатора разложения озона. Число рядом с обозначением указывает на количество носителей с каталитическим образцом (~ 12 грамм на одном носителе).

В табл. 1 представлены результаты с индивидуальными блоками воздействия. Результаты для фотокаталитического окисления представлены в двух вариантах: с одним носителем, покрытым диоксидом титана – ФКО (1) или с тремя носителями – ФКО (3). Видно, что наблюдается корреляция скорости накопления CO_2 в процессе фотокаталитического окисления с площадью освещаемой поверхности, покрытой фотоактивным слоем. Этот факт является общеизвестным и хорошо подтверждается на практике. Накопление монооксида углерода как побочного продукта при ФКО также является известным и побудило развитие отдельного направления в исследовании фотопроцессов [26, 27]. В целом селективность накопления монооксида углерода зависит от окисляемого субстрата и используемого фотокатализатора, поэтому полученные значения совпадают для постановок с различным количеством TiO_2 .

Применение коротковолнового УФ более оправдано с точки зрения разрушения исходного субстрата и окисления до CO_2 как конечного продукта, по сравнению с обработкой коронным разрядом. Тем не менее накопление СО многократно превышает таковое для ФКО, что является потенциально небезопасным для практических целей, поскольку ПДК для монооксида углерода составляет всего 25 млн д. [28, 29]. Применение коронного разряда как отдельного метода в рассматриваемом диапазоне концентраций для указанного субстрата не подходит ввиду малых скоростей деструкции субстрата и накопления CO_2 . Отдельно необходимо упомянуть, что достигаемые концентрации озона при обработке газовой смеси UVC-светом или коронным разрядом многократно превышают значение ПДК, составляющее 0,05 млн д. для рабочей зоны (описывающее возможность воздействия в течение 8-часового рабочего дня) [28] и 0,2 млн д. при крат-

косрочном воздействии [29]. Поэтому использование таких методов обработки кислородсодержащей среды сопряжено с необходимостью дополнительного контроля озона.

Таблица 1

Характеристики кинетических зависимостей при окислении паров ацетона отдельными способами

	CO ₂ , млн д./мин	CO, млн д./мин	Концентрация O ₃ тип./макс., млн д.	T ₉₀ , мин	T _{уд} , мин
ФКО (1)	1,65	0,02	0	144	135
ФКО (3)	3,26	0,02	0	78	66
UVC	0,93	0,54	-/240	-	-
KP 0,75 мА	0,28	0,12	-/270	-	-

Результаты исследования комбинирования ФКО с воздействием UVC-света (табл. 2) подтверждают, что наличие в газовой смеси озона, генерируемого под действием коротковолнового УФ-света, значительно повышает начальную скорость фотокаталитического окисления. Так, в комбинированной постановке скорость накопления двуокиси углерода (3,98 млн д./мин) значительно выше суммы скоростей накопления под действием фотокаталитического окисления (1,65 млн д./мин) и фотолиза (0,93 млн д./мин). В этой ситуации газофазным окислением ацетона озоном можно пренебречь ввиду относительно низкого значения константы скорости реакции и, соответственно, вклада в общее значение скорости. Эта закономерность наблюдается как для ситуации с одним носителем с диоксидом титана, так и с использованием трех носителей. Косвенным подтверждением участия озона в фотокаталитических реакциях может служить также подавление его накопления за время проведения экспериментов и характерный «провал» на кинетической кривой, в то время как для постановки без ФКО график концентрации озона указывает на практически линейное его накопление. Кинетические кривые накопления озона в разных постановках продемонстрированы на рис. 3.

Таблица 2

Характеристики кинетических зависимостей при окислении паров ацетона в постановке комбинирования с фотолизом УФ-светом 254 нм

	CO ₂ , млн д./мин	CO, млн д./мин	Концентрация O ₃ тип./макс., млн д.	T ₉₀ , мин	T _{уд} , мин
ФКО (1)	1,65	0,02	0	144	135
UVC + ФКО (1)	3,98	0,35	20–30/105	63	60
UVC + ФКО (3)	5,6	0,12	4–6/80	60	43
UVC + ФКО (1) + 1 MnO ₂ /TiO ₂	3,35	0,19	3–4/15	80	47
UVC + ФКО (1) + 2 MnO ₂ /TiO ₂	3,6	0,14	0,7–0,9/7,2	106	32
UVC + ФКО (3) + 2 MnO ₂ /TiO ₂	6,78	0,12	0,4/5,5	84	18

Применение катализатора разложения озона влияет на протекание процесса по нескольким направлениям. С одной стороны, выступая в роли

дополнительного адсорбента, он понижает начальную концентрацию паров ацетона в камере, тем самым понижая количество адсорбируемого ацетона на фотокатализаторе и снижая начальную скорость фотокаталитической реакции. С другой стороны, будучи катализатором, который активно преобразует озон в молекулярный (O_2) и активный атомарный (O), находящийся в связанном состоянии на поверхности [30, 31], позволяет проводить окисление ацетона и продуктов его разложения за счет взаимодействия с озоном без действия света [32, 33].

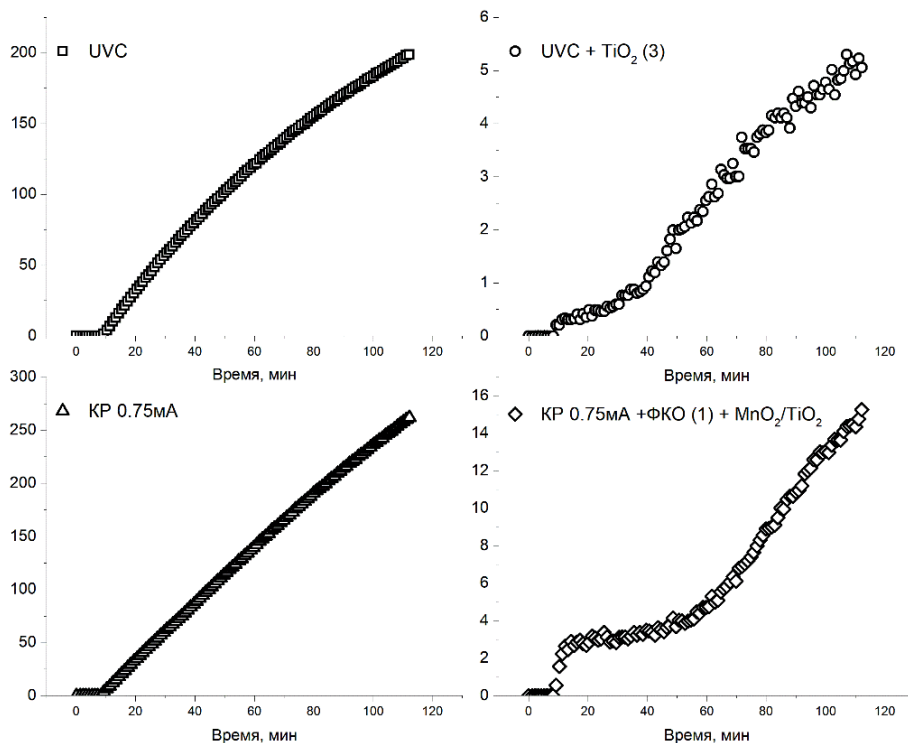


Рис. 3. Типичные кинетические кривые накопления озона при разных воздействиях на газовую смесь

Можно сделать вывод, что в постановке по комбинированию фотокаталитического окисления с предобработкой UVC для практического применения как с точки зрения достижения максимальной скорости окисления, так и исходя из соображений наибольшей безопасности (меньшей концентрации озона, попадающей за пределы устройства), наиболее подходящей является реализация, в которой применяется большое количество задействованных поверхностей с диоксидом титана (три носителя с TiO_2) и с дополнительными катализаторами разложения озона, например MnO_2/TiO_2 . Такой подход позволяет и ускорять фотокаталитическое окисление, и значительно понизить концентрацию озона в реакционном объеме.

Результаты исследования влияния предварительной обработки среды коронным разрядом на скорость ФКО представлены в табл. 3. Учитывая тот факт, что применение коронного разряда (как и фотолиза под действием UVC) приводит к накоплению большого количества озона, все эксперименты в приведенной постановке проводились в присутствии катализатора MnO_2/TiO_2 , позволяющего снизить концентрацию озона. Проследивая закономерности во влиянии тока разряда на скорость убыли концентрации ацетона и накопления CO_2 , можно заметить, что повышение тока с 0,25 до 0,75 мА приводит к росту концентрации озона в 5 раз (типичное значение меняется с 0,6–0,8 до 3–4 млн д.), но при этом показатели скорости удаления субстрата и накопления продуктов окисления меняются не столь значительно. Численно повышение тока разряда в указанных диапазонах приводит к изменению начальной скорости окисления с 1,94 до 2,8 млн д./мин., что составляет менее 45% от исходного значения. Можно заключить, что повышенные значения тока разряда неэффективны для практического применения, потому что не приводят к пропорциональному росту скоростей процессов очистки, но усиливают генерирование потенциально нежелательного озона. Этот результат коррелирует с полученными ранее зависимостями при окислении паров ацетона в плазме отрицательной короны [34].

Таблица 3

Характеристики кинетических зависимостей при окислении паров ацетона в постановке комбинирования с отрицательным коронным разрядом

	CO_2 , млн д./мин	CO , млн д./мин	Концентрация O_3 тип./макс., млн д.	T_{90} , мин	$T_{уд}$, мин
КР 0,25 мА + ФКО (1) + 1 MnO_2/TiO_2	1,94	0,04	0,6–0,8/1,6	130	87
КР 0,5 мА + ФКО (1) + 1 MnO_2/TiO_2	2,6	0,07	1,4–1,6/5	110	61
КР 0,75 мА + ФКО (1) + 1 MnO_2/TiO_2	2,8	0,1	3–4/17	90	50
КР 0,75 мА + ФКО (1) + 2 MnO_2/TiO_2	3,14	0,06	0,9–1,3/7	83	39
КР 0,75 мА + ФКО (3) + 2 MnO_2/TiO_2	6,5	0,06	0,3–0,5/4	60	44
КР 0,5 мА + ФКО (3) + 2 MnO_2/TiO_2	5,6	0,05	0,15–0,2/1,2	67	40

Размещение двукратного количества катализатора разложения озона в токе газовой смеси закономерно приводит к снижению концентрации озона, росту скорости окисления ацетона и снижению времени удаления его паров из газовой фазы. Последнее происходит отчасти из-за сорбционных свойств используемого катализатора. Вместе с этим возрастающая скорость накопления конечного продукта окисления ацетона говорит об использовании озона для целевого процесса в реакции окисления на MnO_2/TiO_2 .

Увеличение количества носителей с диоксидом титана, приводящее к двукратному росту скорости фотокаталитического окисления, в постановке

с комбинированием коронного разряда и фотокаталитического окисления также приводит к двукратному (с 3,14 до 6,5 млн д./мин) ускорению процессов при прочих равных условиях. При этом характеристические концентрации озона снижаются в 2 раза, что говорит о более эффективном его использовании на ступени ФКО.

Суммируя оба подхода, увеличивая количество освещаемого фотокатализатора и используя удвоенное количество катализатора разложения озона, удалось добиться значительного прогресса относительно исходного процесса фотокаталитического окисления. При этом концентрация озона хоть и превысила в своем максимальном значении ПДК, но оставалась на уровне ПДК на протяжении всего времени присутствия паров ацетона в газовой фазе. Это позволяет заключить, что применение коронного разряда в представленной комбинированной постановке позволит эффективно ускорять процесс окисления, а снижения концентрации озона возможно добиваться за счет либо увеличения катализатора разложения озона, либо введения в систему отрицательной обратной связи, позволяющей понижать значение тока коронного разряда.

Заключение

Показано влияние условий комбинирования фотокаталитического окисления с предобработкой газовой смеси путем воздействия коротковолновым УФ-излучением, коронным разрядом и использованием катализатора разложения озона на основе MnO_2/TiO_2 на скорость окисления ацетона, удаление его паров из газовой смеси и накопление озона как побочного продукта процесса в кислородсодержащей атмосфере. Показано, что отдельно обработка коротковолновым УФ или коронным разрядом неприемлема на практике ввиду генерирования количества озона, превосходящего предельно допустимые значения, и малых значений скоростей целевых процессов окисления в рассматриваемом диапазоне концентраций. Предобработка газовой смеси перед фотокаталитическим блоком способствует ускорению процессов удаления паров и окисления до конечных продуктов. Установлено, что дополнительное использование каталитического слоя, проводящего разложение озона, помимо своей основной функции, позволяет ускорить и наблюдаемый процесс окисления. В итоге это дает возможность значительно ускорить процесс фотокаталитического окисления благодаря дополнительному генерированию в среде озона. Приведены примеры с разным значением тока коронного разряда, которые иллюстрируют отсутствие прямой пропорциональности в эффекте ускорения процесса окисления от тока разряда и указывают на необходимость ограничения величины тока на определенном уровне. При проведении исследований в статической постановке было обнаружено, что при расходе окисляемого органического субстрата происходит накопление озона из-за ослабления канала его расхода. Этот факт свидетельствует о необходимости применения в системах с генерированием озона специального механизма,

обеспечивающего отрицательную обратную связь и позволяющего ограничивать генерирование озона в ситуации, когда он не расходуется в целевом процессе.

Получены результаты, иллюстрирующие ускорение процесса фотокаталитического окисления паров ацетона на TiO_2 за счет предобработки среды плазмой коронного разряда и каталитической постобработки на слое $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$. Полученная скорость окисления из расчета по накоплению CO_2 на 70% выше исходной для отдельного фотокаталитического окисления, а концентрация озона в процессе окисления субстрата не выходила за рамки ПДК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям) в рамках программы УМНИК (договор № 11971ГУ2/2016 от 04.07.2017).

Литература

1. Peral J., Domènech X., Ollis D.F. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997. V. 70, № 2. P. 117–140.
2. Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants // Catal. Today. 1999. V. 53, № 1. P. 115–129.
3. Di Paola A. et al. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation // J. Hazard. Mater. 2012. V. 211–212. P. 3–29.
4. Paz Y. Application of TiO_2 photocatalysis for air treatment: Patents' overview // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 99, № 3–4. P. 448–460.
5. Kavan L. et al. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118, № 28. P. 6716–6723.
6. Mills A., Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1997. V. 108, № 1. P. 1–35.
7. Hoffmann M.R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // Chem. Rev. 1995. V. 95, № 1. P. 69–96.
8. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chem. Rev. 1995. V. 95, № 3. P. 735–758.
9. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63, № 12. P. 515–582.
10. Ohtani B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2010. V. 11, № 4. P. 157–178.
11. Augugliaro V. et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2006. V. 7, № 4. P. 127–144.
12. Zhang P., Liu J. Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: Kinetic study // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2004. V. 167, № 2–3. P. 87–94.
13. Yu K.P., Lee G.W.M. Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$, and UV/O_3) // Appl. Catal. B: Environ. 2007. V. 75, № 1–2. P. 29–38.

14. Pengyi Z. et al. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003. V. 156, № 1–3. P. 189–194.
15. Van Durme J. et al. Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system // *Appl. Catal. B Environ.* 2007. V. 74, № 1–2. P. 161–169.
16. Urashima K., Chang J.S. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2000. V. 7, № 5. P. 602–614.
17. Xiao G. et al. Non-thermal plasmas for VOCs abatement // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2014. V. 34, № 5. 1033–1065 p.
18. Karupiah J. et al. Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma reactor // *J. Hazard. Mater. Elsevier B.V.* 2012. V. 237–238. P. 283–289.
19. Assadi A.A., Bouzaza A., Wolbert D. Study of synergetic effect by surface discharge plasma / TiO₂ combination for indoor air treatment: Sequential and continuous configurations at pilot scale // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier B.V.* 2015. V. 310. P. 148–154.
20. Vandenbroucke A.M. et al. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement // *J. Hazard. Mater. Elsevier B.V.* 2011. V. 195. P. 30–54.
21. Lyulyukin M.N., Besov A.S., Vorontsov A.V. Acetone and ethanol vapor oxidation via negative atmospheric corona discharge over titania-based catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. V. 183. P. 18–27.
22. Gallagher P.K., Schrey F., Prescott B. The thermal decomposition of aqueous manganese (II) nitrate solution // *Thermochim. Acta*. 1971. V. 2, № 5. P. 405–412.
23. Pelovski J., Shoumkov S. Thermal decomposition of aqueous solutions of manganese (II) nitrate // *Reactions*. 1992. V. 196. P. 503–509.
24. Dhandapani B., Oyama S.T. Gas phase ozone decomposition catalysts // *Appl. Catal. B: Environ. Elsevier Science B.V.* 1997. V. 11, № 2. P. 129–166.
25. Kozlov D., Besov A. Method of spectral subtraction of gas-phase fourier transform infrared (FT-IR) spectra by minimizing the spectrum length // *Appl. Spectrosc.* 2011. V. 65, № 8. P. 918–923.
26. Selishchev D.S. et al. TiO₂ mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Formation of CO as a harmful by-product // *Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V.* 2017. V. 200. P. 503–513.
27. Kolobov N.S. et al. UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over TiO₂ supported with noble metal nanoparticles // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 314. P. 600–611.
28. ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением № 1). Государственный стандарт СССР, 1989.
29. EH40/2005 Workplace exposure limits. 2011. P. 1–74.
30. Li W., Gibbs G., Oyama S. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 1. In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120, № 35. P. 9041–9046.
31. Li W., Oyama S.T. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 2. Steady-state and transient kinetic studies // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 35. P. 9047–9052.
32. Xi Y. et al. Acetone oxidation using ozone on manganese oxide catalysts // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109, № 37. P. 17587–17596.
33. Reed C., Xi Y., Oyama S.T. Distinguishing between reaction intermediates and spectators: A kinetic study of acetone oxidation using ozone on a silica-supported manganese oxide catalyst // *J. Catal.* 2005. V. 235, № 2. P. 378–392.
34. Lyulyukin M.N., Besov A.S., Vorontsov A.V. The influence of corona electrodes thickness on the efficiency of plasmachemical oxidation of acetone // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2011. V. 31, № 1. P. 23–39.

Информация об авторах:

Люлюкин Михаил Николаевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник группы фотокатализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: lyulyukin@catanalysis.ru

Гусаченко Егор Алексеевич, лаборант группы фотокатализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gusechenko@catanalysis.ru

Козлов Денис Владимирович, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник группы фотокатализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: kvd@catanalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 11, 32-46. DOI: 10.17223/24135542/11/3

M.N. Lyulyukin, E.A. Gusachenko, D.V. Kozlov

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Acceleration of VOC's vapor photocatalytic oxidation over TiO₂ by the implementation of corona discharge and UVC radiation

Heterogeneous photocatalytic oxidation (PCO) over titanium dioxide (TiO₂) is one of the environmentally friendly methods of removing molecular impurities from the air, e.g., volatile organic compounds (VOCs). This method provides the complete mineralization of pollutants under ambient conditions into safe products (CO₂, H₂O, mineral acids). Therefore, PCO is considered as one of the most promising methods of air purification.

However, this method has some limitations. A fundamental limitation of any photoinduced process is the limited number of light quanta. In order to increase the rate of such processes, researchers try to accelerate the oxidation processes by conducting a number of stages without the increase of light quanta number. Among others, a number of approaches are in saturation of the treated medium with high-reactivity particles, for example, ozone. This can be achieved by pretreating the gas mixture with a discharge plasma or treatment by UVC-light (100–280 nm). This work compares these two methods of ozone generation before the photocatalytic oxidation stage to identify the preferable method in practice. For controlling the ozone emission, an additional sample of the catalyst MnO₂/TiO₂ was placed into the combined purification system because it is capable of decomposing the ozone and further oxidizing organic impurities.

The paper describes the influence of the PCO combination conditions on the rate of acetone vapor oxidation, their removal rate, and the accumulation of ozone as a byproduct of the process in an oxygen-containing atmosphere. It is shown that pretreatment of the gas mixture before the photocatalytic stage contributes to the acceleration of the vapor oxidation processes. It is established that use of the ozone decomposition catalytic layer provides an additional acceleration of the observed oxidation process. Results obtained for the different values of the corona discharge current are given. They demonstrate the absence of direct proportionality in the effect of accelerating the oxidation process on the discharge current.

The results show the acceleration of photocatalytic oxidation of acetone vapor over TiO₂ due to the pretreatment of the gas medium by corona discharge plasma and catalytic aftertreatment on the MnO₂/TiO₂ layer. The obtained oxidation rate is 70% higher than the initial rates for a single photocatalytic oxidation, while the ozone concentration during the substrate oxidation process did not surpass the TLV level.

Key words: *photocatalysis; oxidation; volatile organic compounds; titanium dioxide; manganese oxide; ozone; ozone decomposition; corona discharge; photolysis.*

References

1. Peral J., Doménech X., Ollis D.F. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *J Chem Technol Biotechnol.* 1997;70(2):117–140.
2. Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today.* 1999;53(1):115–129.
3. Di Paola A., García-López E., Marci G., Palmisano L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J Hazard Mater.* 2012;211–212:3–29.
4. Paz Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Appl Catal B Environ.* 2010;99(3–4):448–460.
5. Kavan L., Gratzel M., Gilbert S.E., Klemenz C., Scheel H.J. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *J Am Chem Soc.* 1996;118(28):6716–6723.
6. Mills A., Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem.* 1997;108(1):1–35.
7. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev.* 1995;95(1):69–96.
8. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T.. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem Rev.* 1995;95(3):735–758.
9. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep.* 2008;63(12):515–582.
10. Ohtani B. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2010;11(4):157–178.
11. Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2006;7(4):127–144.
12. Zhang P., Liu J.. Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: Kinetic study. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2004;167(2–3):87–94.
13. Yu K.P., Lee G.W.M. Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO₂/UV, TiO₂/UV/O₃, and UV/O₃). *Appl Catal B Environ.* 2007;75(1–2):29–38.
14. Pengyi Z., Fuyan L., Gang Y., Qing C., Wanpeng Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2003;156(1–3):189–194.
15. Van Durme J., Dewulf J., Sysmans W., Leys C., Van Langenhove H. Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system. *Appl Catal B Environ.* 2007;74(1–2):161–169.
16. Urashima K., Chang J.S. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.* 2000;7(5):602–614.
17. Xiao G., Xu W., Wu R. et al. *Non-Thermal Plasmas for VOCs Abatement.* 2014;34(5):1033–1065.
18. Karuppiah J., Reddy E.L., Reddy P.M., Ramaraju B., Karvembu R., Subrahmanyam Ch. Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma reactor. *J Hazard Mater.* 2012;237–238:283–289.
19. Assadi A.A, Bouzaza A., Wolbert D. Study of synergetic effect by surface discharge plasma/TiO₂ combination for indoor air treatment: Sequential and continuous configurations at pilot scale. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2015;310:148–154.

20. Vandenbroucke A.M., Morent R., De Geyter N., Leys C. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *J Hazard Mater.* 2011;195:30–54.
21. Lyulyukin M.N., Besov A.S., Vorontsov A.V. Acetone and ethanol vapor oxidation via negative atmospheric corona discharge over titania-based catalysts. *Appl Catal B Environ.* 2016;183:18–27.
22. Gallagher P.K., Schrey F., Prescott B. The thermal decomposition of aqueous manganese (II) nitrate solution. *Thermochim Acta.* 1971;2(5):405–412.
23. Pelovski J., Shoumkov S. Thermal decomposition of aqueous solutions of manganese (II) nitrate. *Reactions.* 1992;196:503–509.
24. Dhandapani B., Oyama S.T. Gas phase ozone decomposition catalysts. *Appl Catal B Environ.* 1997;11(2):129–166.
25. Kozlov D., Besov A. Method of spectral subtraction of gas-phase fourier transform infrared (FT-IR) spectra by minimizing the spectrum length. *Appl Spectrosc.* 2011;65(8):918–923.
26. Selishchev D.S., Kolobov N.S., Pershin A.A., Kozlov D.V. TiO₂ mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Formation of CO as a harmful by-product. *Appl Catal B Environ.* 2017;200:503–513.
27. Kolobov N.S., Svintsitskiy D.A., Kozlova E.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V. UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over TiO₂ supported with noble metal nanoparticles. *Chem Eng J.* 2017;314:600–611.
28. GOST 12.1.005-88 Sistema standartov bezopasnosti truda (SSBT). Obshchiye sanitarnogigiyenicheskiye trebovaniya k vozdukhу rabochey zony (s Izmeneniyem № 1). Gosudarstvennyy standart SSSR. 1989. (In Russian)
29. EH40/2005 Workplace exposure limits. 2011. P. 1–74.
30. Li W., Gibbs G., Oyama S. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 1. In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations. *J Am Chem Soc.* 1998;120(35):9041–9046.
31. Li W., Oyama S.T. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 2. Steady-state and transient kinetic studies. *J Am Chem Soc.* 1998;120(35):9047–9052.
32. Xi Y., Reed C., Lee Y.K., Oyama S.T. Acetone oxidation using ozone on manganese oxide catalysts. *J Phys Chem B.* 2005;109(37):17587–17596.
33. Reed C., Xi Y., Oyama S.T. Distinguishing between reaction intermediates and spectators: A kinetic study of acetone oxidation using ozone on a silica-supported manganese oxide catalyst. *J Catal.* 2005;235(2):378–392.
34. Lyulyukin M.N., Besov A.S., Vorontsov A.V. The influence of corona electrodes thickness on the efficiency of plasmachemical oxidation of acetone. *Plasma Chem Plasma Process.* 2011;31(1):23–39.

Information about authors:

Lyulyukin Mikhail N., Ph.D., Researcher, Group of Photocatalysis of Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia). E-mail: lyulyukin@catalysis.ru

Gusachenko Egor A., Laboratorian, Group of Photocatalysis of Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia). E-mail: gusechenko@catalysis.ru

Kozlov Denis V., D. Sc., Leading Researcher, Group of Photocatalysis of Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia). E-mail: kdvd@catalysis.ru