

2009-08-28

## Monte Carlo Simulation of Kinetics of Phenol Degradation on Titanium Based Anode

Xing-fang ZHANG

Zhen-hai LIANG

Wen-ping SHI

Cai-mei FAN

---

### Recommended Citation

Xing-fang ZHANG, Zhen-hai LIANG, Wen-ping SHI, Cai-mei FAN. Monte Carlo Simulation of Kinetics of Phenol Degradation on Titanium Based Anode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(3): 336-340.

DOI: 10.61558/2993-074X.2006

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss3/20>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

## 钛电极苯酚降解反应动力学的 Monte Carlo 模拟

张兴芳, 梁镇海\*, 石文平, 樊彩梅

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 应用 Monte Carlo 方法, 结合化学反应随机过程理论, 模拟钛电极上苯酚电催化氧化反应机理, 研究苯酚降解时间、初始浓度、电极的催化性能及反应中间产物对降解过程的影响。结果表明: 苯酚浓度随时间变化逐渐降低并渐趋稳定, 苯酚初始浓度较高时降解速率快, 具有较高催化性能的电极对降解第 1 步反应的影响较大, 可有效减少中间产物停留时间, 但控制第 1 步反应则对降解过程尤其是第 2 步反应的产物有明显影响, 而控制第 2 步反应对降解过程影响很小。

**关键词:** Monte Carlo 模拟; 降解机理; 苯酚; 钛电极

**中图分类号:** O646.2

**文献标识码:** A

利用 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极以电氧化方法破坏水中有机污染物已成为世界水处理技术相当活跃的研究领域<sup>[1-4]</sup>。Comm inellis<sup>[5]</sup> 研究苯酚在该类电极上的氧化降解产物、动力学参数及反应机理, 但由于反应的复杂性及缺乏中间产物的探测手段, 至今相关反应机理还没有定论。

本文根据 Gillespie<sup>[6]</sup> 和 Libanati<sup>[7]</sup> 等提出的理论, 构建苯酚降解反应的 Monte Carlo 模型, 模拟了苯酚在钛基氧化物电极上的降解反应机理, 并分析影响反应的各种因素, 为进一步揭示苯酚降解机理提供了更多有用的信息。

## 1 模型构造

化学反应的 Monte Carlo 计算, 其核心是在某一时刻, 依据累积概率与随机数间的比较来确定哪一个反应发生<sup>[6]</sup>。设任一时刻, 某一未确定的反应发生所需的时间为:

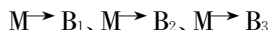
$$\Delta t = -\ln(1-P) / \sum k_i$$

式中  $\Delta t$  为由状态  $i$  向状态  $i+1$  转变的时间增量。由化学反应的随机过程理论<sup>[7]</sup> 可知, 反应发生的时间间隔  $\Delta t$  是一个随机量, 它和反应温度、反应压力等都有关系;  $P$  是发生反应的概率;  $\sum k_i$  为

可能发生反应的速率常数和。

对于苯酚的降解反应按进程看是连串反应, 但在某一状态, 它则可能发生几个平行反应。

例如设  $M$  可能发生 3 个反应, 如:



且都为一级不可逆反应, 则可认为它们是平行反应, 在某反应条件下 (主要是温度) 的反应速率常数分别为  $k_1, k_2, k_3$ , 则有:

$$\Delta t = -\ln(1-P) / (k_1 + k_2 + k_3)$$

可转化为:

$$P = 1 - \exp[-(k_1 + k_2 + k_3)\Delta t]$$

取随机数  $\psi_1$  (0, 1 之间), 当  $\psi_1 < P$  时,  $M$  发生反应, 否则不发生。

在  $M$  发生反应的前提下, 再抽取随机数  $\psi_2$ , 若:

$$(k_2 + k_3) / (k_1 + k_2 + k_3) < \psi_2 \leq 1$$

则  $M$  发生反应生成  $B_1$ , 若:

$$k_3 / (k_1 + k_2 + k_3) < \psi_2 \leq (k_2 + k_3) / (k_1 + k_2 + k_3)$$

则  $M$  发生反应生成  $B_2$ , 若:

$$0 < \psi_2 \leq k_3 / (k_1 + k_2 + k_3)$$

则  $M$  发生反应生成  $B_3$ 。连续不断重复上述过程,

形成一条一级 Markov 链, 直至达到设定的反应条件, 即可认为反应达到终点. 模拟过程中, 首先产生一个 (0, 1) 区间均匀分布的随机数, 并由上式计算下一步反应发生的时间间隔, 同时再产生另一个 (0, 1) 区间上均匀分布的随机数来判断要发生的反应类型, 并按所发生的反应类型调整反应后各反应物的分子数. 重复这个过程, 直到苯酚降解到某一值时, 可认为苯酚降解完毕. Monte Carlo 模拟降解流程图如图 1 所示, 本文假定苯酚降解反应按照图 2 的步骤进行, 重点讨论前两步反应.

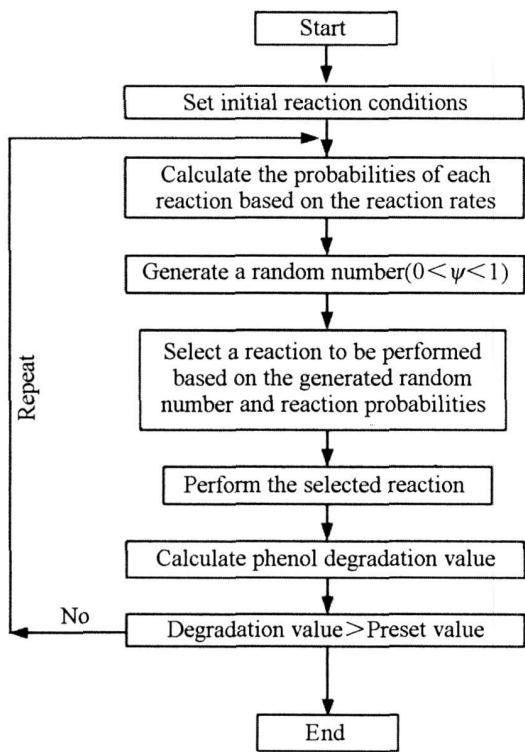


图 1 苯酚降解反应模拟流程

Fig 1 Flowchart of the simulation for phenol degradation

对分子尺度复杂的反应体系, 其反应动力学的 Monte Carlo 模拟须以反应条件下的速率常数为基础<sup>[8-9]</sup>. 将发生的反应进行归一化, 即假定体系中含全苯酚时, 其浓度为 1 个单位, 降解过程的各物质浓度参照它取相应的分数  $\xi$ . 模拟中羟基自由基的量是一个常数, 其与苯酚的反应可看作为一级反应<sup>[10]</sup>, 所以本文模拟的反应速率常数当与实际速率常数 (单位和数量级) 一致; 总反应时间  $t$  由  $\Delta t$  叠加得到, 并与实验时间相互对应.

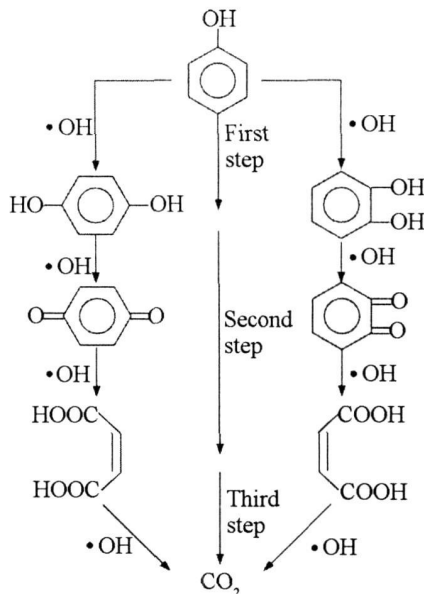


图 2 苯酚降解反应途径

Fig 2 Route of the phenol degradation reaction

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极材料对降解过程的影响

研究表明不同材料组成的电极对苯酚的降解影响效果各不相同<sup>[11-14]</sup>, 所以本文于模型构建时, 将电催化剂的电催化性能作为影响因子. 图 3 示出不同影响因子的催化剂对苯酚降解影响的模拟结果.  $D$  代表催化剂因子,  $A, B$  分别表示第 1 步和第 2 步反应. 可看出, 大的催化剂影响因子对苯酚的第 1 步反应影响较大, 能明显缩短降解时间. 虽对苯酚的第 2 步反应也有影响, 但不明显. 研究同时表明, 所有的中间产物都经过了先增大后减小

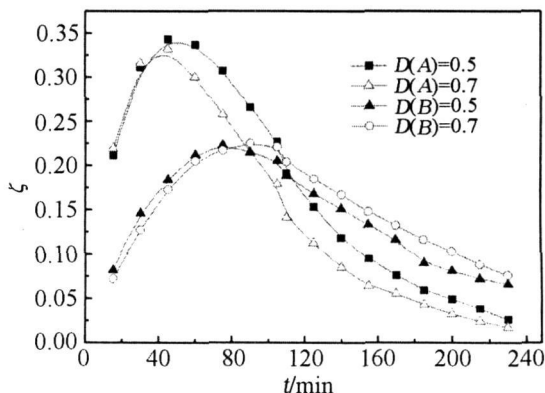


图 3 苯酚降解催化剂对第 1 和第 2 步反应的影响

Fig 3 Effect of catalyst on the first and second steps of reaction for the phenol degradation

的变化. 选择影响因子较大的催化剂电极确实能有效地减少中间产物的停留时间, 促进苯酚的降解<sup>[10, 15-16]</sup>.

### 2.2 初始浓度对降解过程的影响

图 4 给出不同初始苯酚浓度 ( $c_0$ ) 降解过程速率变化的模拟值. 可看出, 电解的前半段时间内, 降解速率很大, 而且浓度较高的降解速率更快, 而后半段则降解速率很慢且对不同浓度的体系相差不大. 这是因为当体系浓度变低时, 浓差极化影响越来越显著, 单位时间内扩散到电极表面的苯酚越来越少, 从而使发生反应的几率降低, 所以曲线越来越平缓<sup>[12-13]</sup>.

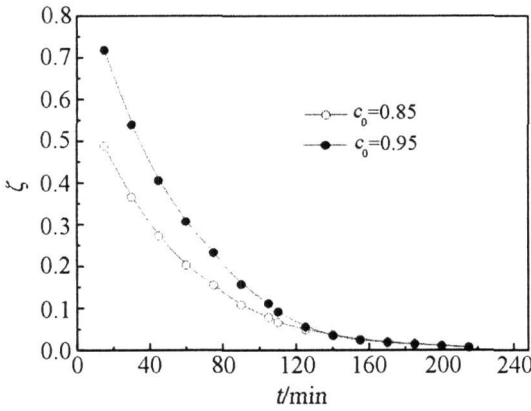


图 4 不同初始浓度的苯酚降解过程速率变化  
Fig 4 Velocity variety of the phenol degradation at different initial concentrations

### 2.3 中间产物对降解过程的影响

#### 1) 第 1 步反应

图 5 示出苯酚降解的第 1 步反应产物和第 2 步反应产物在第 1 步反应几率不同情况下随时间变化的模拟结果. 图中 K 代表反应几率, A 为第 1 步产物, B 为第 2 步产物. 可看出, 反应几率对中间产物物质的量的影响非常明显, 而且能影响最大值出现的时间. 此外, 其第 1 步反应几率小的产物与第 2 步反应几率大的产物生成的时间和总量很接近.

[15]. 从图 6 可看出降解时间到  $t/5$  (48 m in) 时, 苯醌达到最大值, 此后逐渐减少; 当降解时间为  $2t/3$  (160 m in) 时, 苯醌生成量已小于第 2 步产物反丁烯二酸的量, 这与实验情况基本吻合<sup>[15]</sup>.

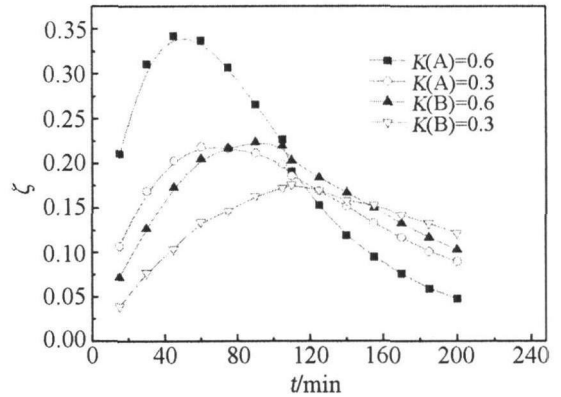


图 5 苯酚降解第 1 步反应对第 1 步和第 2 步反应产物的影响  
Fig 5 Effect of first reaction on the products of first and second steps for the phenol degradation

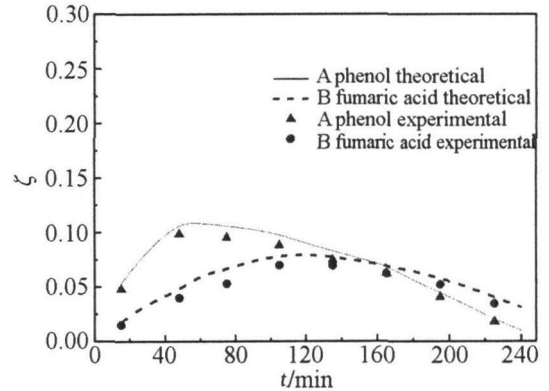


图 6 苯酚降解 monte carlo 模拟计算值与实验值的比较  
Fig 6 Comparison between monte carlo calculation and experimental data of the phenol degradation

#### 2) 第 2 步反应

苯醌是苯酚降解第 1 步反应的产物之一, 被认为是很难进一步氧化的物质, 而且其毒性比苯酚大. 有关第 1 步反应产物苯醌和第 2 步反应产物反丁烯二酸随降解时间的 Monte Carlo 模拟理论值与实验值的比较如图 6 所示, 实验方法见文献

图 7 为苯酚降解第 1 步产物和第 2 步产物在第 2 步反应几率 (K) 不同情况下随时间变化的模拟结果. 可看出 K 对第 1 步产物基本没有影响. 据此推论, 像苯酚电解这样中间反应步数较多的反应, 一旦隔上一步, 后一步的反应产物 (用概率来判断) 对前一步反应的影响很小. 也就是说, 欲从控制第 2 步反应的产物以期得到第 1 步产物, 效果甚微.

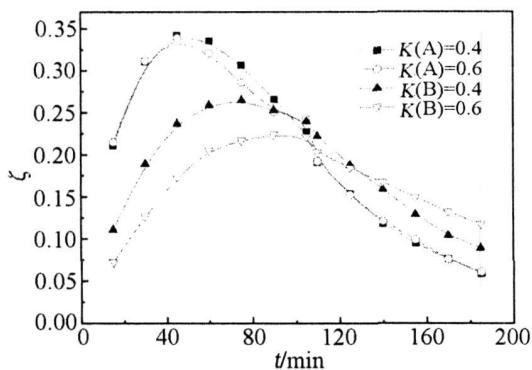


图 7 苯酚降解第 2 步反应对第 1 步和第 2 步反应产物的影响

Fig 7 Effect of second reaction on the products of first and second step for the phenol degradation

### 3 结 论

应用 Monte Carlo 方法模拟苯酚在钛电极上的电催化降解过程, 得出: 当苯酚初始浓度较高时, 其起始的降解速率较快, 但最后趋于稳定; 催化剂对降解第 1 步和第 2 步反应都有影响, 但对第 1 步的影响较大; 控制第 1 步的反应对降解过程尤其是对第 2 步反应的中间产物影响较大; 而控制第 2 步中间反应则对降解过程影响很小. 本研究结果为深入探讨苯酚降解过程提供了参考依据.

### 参考文献 (References):

- [1] Feng Y J, Li X Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal oxide electrodes in aqueous solution [J]. *Water Research* 2003, 37(10): 2399-2407.
- [2] Zhou M H, Dai Q Z, Lei L C, et al Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism [J]. *Environ Sci Technol* 2005, 39(1): 363-370.
- [3] Liu YueLi (刘月丽), Ge Honghua (葛红花). Study on degradation of phenol by electrochemical oxidation [J]. *Electrochemistry* 2003, 9(4): 457-463.
- [4] Wang Baocheng (王保成), Sun Yanping (孙彦平), Zhu Jinhua (朱金华). Adsorption and oxidation of phenol electrode processes [J]. *Electrochemistry* 2003, 9(4): 475-478.
- [5] Comm inellis C, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment [J]. *J Appl Electrochem*

1993, 23, 108-112.

- [6] Gillespie D T. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions [J]. *J Phys Chem*, 1977, 81(25): 2340-2361.
- [7] Neurock M, Libanati C, Nigam A, et al Monte Carlo simulation of complex reaction systems: molecular structure and reactivity in modeling heavy oils [J]. *Chemical Engineering Science* 1990, 45(8): 2083-2088.
- [8] Ma Fashu (马法书), Yuan Zhitao (袁志涛), Weng Huixin (翁惠新). Molecular kinetics of complex reaction systems (II) simulation of deep catalytic cracking [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (in Chinese)*, 2003, 54(11): 1546-1551.
- [9] Lin Meiqiang (林美强), Song Weifeng (宋卫锋), Ni Yaning (倪亚明). HPLC study on electrolytic catalytic degradation of organic pollutant: principle and experimental results [J]. *Environmental Science and Technology (in Chinese)*, 2004, 27(2): 27-29.
- [10] Zhou Minghua (周明华), Wu Zucheng (吴祖成). Electro-catalytic degradation of phenol-containing wastewater [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (in Chinese)*, 2002, 53(1): 40-44.
- [11] Liu Chibiao, Ye Xing kai, Zhan Ruiyun, et al Phenol hydroxylation by iron (II) phenanthroline: The reaction Mechanism [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1996, 112(1): 15-22.
- [12] Zhang Qingsong (张清松), Wu Huihuang (吴辉煌). Electro-oxidation of phenol on SnO<sub>2</sub>/Ti electrodes prepared by thermal oxidation [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 1999, 5(4): 401-405.
- [13] LI Guangning (李光明), ZHAO Jianfu (赵建夫), WANG Hua (王华), et al Kinetics of catalytic wet air oxidation of phenol in trickle bed reactor [J]. *Environmental Science (in Chinese)*, 2004, 25(3): 53-56.
- [14] Zhou Minghua (周明华), Wu Zucheng (吴祖成), Wang Dahui (汪大猷). Characteristic of phenol degradation under various electrocatalysis processes [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (in Chinese)*, 2003, 24(9): 1637-1641.
- [15] Zhou Minghua (周明华), Dai Qizhou (戴启洲), Lei Lecheng (雷乐成), et al Electrochemical oxidation for the degradation of organic pollutants on a novel PbO<sub>2</sub> anode [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2004, 20(8): 871-876.

## Monte Carlo Simulation of Kinetics of Phenol Degradation on Titanium Based Anode

ZHANG Xing-fang LIANG Zhen-hai\*, SHI Wen-ping FAN Cai-mei  
( College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,  
Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** According to Monte Carlo mechanism and random process theory, the mechanism of phenol degradation on titanium electrode was simulated. The effects of degradation time, initial concentration of phenol, electrode performance and intermediates on the process of degradation were determined. The results indicated that the phenol concentration is decreasing and becoming steady during the degradation process. If increase the initial concentration, the degradation rate is also increased at the beginning of reaction process. The electrodes with high performance strongly affect the first step of degradation by reducing the residence time of intermediates. The whole process and the productions of second step are primarily controlled by the first step of reaction, and the effect of second step on the whole process is minor.

**Key words:** Monte Carlo simulation; degradation mechanism; phenol; titanium electrode